



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

(11) PI 0411104-4 B1

(22) Data do Depósito: 24/05/2004

(45) Data de Concessão: 26/04/2016
(RPI 2364)



(54) Título: COMPOSIÇÃO ADESIVA TERMO-FUNDÍVEL DE POLIURETANO

(51) Int.Cl.: C09J 175/04; C08G 18/12; C08G 18/62; C08G 18/40

(30) Prioridade Unionista: 09/06/2003 US 10/457.260

(73) Titular(es): HENKEL AG & CO. KGAA

(72) Inventor(es): ANDREW SLARK

COMPOSIÇÃO ADESIVA TERMO-FUNDÍVEL DE POLIURETANO**Campo da invenção**

[001] A invenção refere-se a adesivos termo-fundíveis, em particular a adesivos termo-fundíveis tanto com tempo a descoberto longo como com melhor resistência natural com uma viscosidade adequada de aplicação.

Fundamentos da invenção

[002] Adesivos termo-fundíveis são sólidos a temperatura ambiente, mas, após aplicação de calor, fundem-se para um estado líquido ou fluido em cuja forma são aplicados a um substrato. Ao estriar, o adesivo recupera a sua forma sólida. A(s) fase(s) dura(s) formada(s) depois do esfriamento dos adesivos confere(m) toda a coesão (resistência, dureza, deformação e resistência ao calor) ao adesivo final. Adesivos termo-fundíveis curáveis, os quais são aplicados na forma fundida, esfriam para sólidos e subsequentemente curam por meio de uma reação química de encadeamento. Uma vantagem de adesivos termo-fundíveis curáveis em relação a adesivos líquidos de cura tradicionais é a sua capacidade para propiciar "resistência natural" ao esfriarem antes da cura.

[003] A maioria dos materiais termo-fundíveis reativos é composta por adesivos de uretana de cura por umidade. Estes adesivos consistem principalmente em pré-polímeros de poliuretano terminados em isocianato que reagem com umidade superficial ou ambiente com a finalidade de estender a cadeia, formando um novo polímero de poliuretano. Polímeros de poliuretano são obtidos convencionalmente pela reação de dióis com diisocianatos. Dióis puros são preferidos para uso, ao invés de polióis com maior funcionalidade, para

evitar ramificação excessiva que pode levar a estabilidade de vaso fraca. Metileno bisfenil diisocianato (MDI) é preferido em relação a isocianatos de menor peso molecular para minimizar volatilidade. A cura é obtida através da difusão de umidade proveniente da atmosfera ou dos substratos para dentro do adesivo, e subsequente reação. A reação de umidade com isocianato residual forma ácido carbâmico. Este ácido é instável, decompondo-se em uma amina e dióxido de carbono. A amina reage rapidamente com isocianato para formar uma ureia. O produto adesivo final é um material encadeado mantido unido principalmente através de grupos de ureia e grupos de uretana.

[004] O estado da técnica mostra que o desempenho de adesivos termo-fundíveis reativos para muitas aplicações pode ser substancialmente melhorado pela incorporação de polímeros acrílicos de baixo peso molecular e/ou incorporação de dióis cristalinos, por exemplo, poliésteres. Adesivos do estado da técnica são duros, com boa flexibilidade a baixas temperaturas, resistência ao calor e química, e adesão específica a substratos polares. A adesão a uma ampla faixa de outros substratos pode ser obtida através da adição de promotores de adesão tais como agentes de acoplamento de silano. Contudo, é difícil obter tempo a descoberto longo e/ou alta resistência natural a uma viscosidade razoável de aplicação. Alta resistência natural pode ser obtida pelo uso de materiais cristalinos (por exemplo, dióis de poliéster), embora isto limite substancialmente o tempo a descoberto alcançável. Alternativamente, isto pode ser obtido pelo uso de poliuretanos com elevado peso molecular, embora a

viscosidade de aplicação resultante seja elevada e o tempo a descoberto seja limitado. EP246473B apresenta o uso de polímeros acrílicos de baixo peso molecular para aumentar a resistência de coesão. Estes polímeros de baixo peso molecular estão tipicamente na faixa de 10.000-30.000 g/mol e não contêm hidrogênio ativo. Elevada resistência natural pode também ser obtida pelo uso de polímeros acrílicos funcionalizados de hidroxila, como exemplificado por US5866656 (Mn 4.000-15.000) e EP1036103 (Mw<60.000 g/mol), mas o peso molecular ou concentração não deve ser demasiado elevado ou a viscosidade será muito elevada e/ou o produto terá estabilidade de viscosidade baixa. Isto provavelmente resultará de uma fração do polímero acrílico que contém mais que 2 grupos funcionais de hidroxila por cadeia. Isto advém da funcionalidade da hidroxila ser fornecida por um co-monômero funcional que é incorporado em um modo estatístico durante uma polimerização de radical livre, propiciando cadeias de polímeros com uma distribuição de funcionalidade. Apesar dos avanços na técnica, existe a necessidade de aperfeiçoamentos na tecnologia de materiais termo-fundíveis reativos para expandir a aplicação de tais adesivos e a sua eficácia em tais aplicações. A presente invenção destina-se a esta necessidade.

Sumário da invenção

[005] A invenção propicia composições adesivas quentes derretidas reativas curáveis por umidade que possuem tempo a descoberto longo e/ou elevada resistência natural a viscosidades de aplicação razoáveis. Em especial, polímeros acrílicos de elevado peso molecular são usados para estimular entrelaçamentos de cadeias e aumentar a

resistência natural, embora mantendo simultaneamente um tempo a descoberto longo, uma vez que são usadas com menores concentrações que polímeros de baixo peso molecular para obter viscosidade derretida similar de aplicação.

[006] Um aspecto da invenção refere-se a uma composição adesiva termo-fundível de poliuretano que contém um copolímero acrílico de elevado peso molecular.

[007] Uma segunda modalidade refere-se a uma composição adesiva termo-fundível de poliuretano que consiste em combinações de copolímero acrílico de elevado peso molecular e polímero de baixo peso molecular que são especialmente vantajosas.

[008] Uma terceira modalidade refere-se a uma composição adesiva termo-fundível de poliuretano que consiste em combinações de copolímero acrílico de elevado peso molecular e componente acrílico de baixo peso molecular, onde o último pode conter funcionalidade de hidroxila.

[009] Uma quarta modalidade refere-se a uma composição adesiva termo-fundível de poliuretano que consiste em combinações de copolímero acrílico de elevado peso molecular e dióis não-poliméricos alifáticos e/ou aromáticos.

[010] Uma quinta modalidade refere-se a uma composição adesiva termo-fundível de poliuretano que consiste em combinações de copolímero acrílico de elevado peso molecular e uma resina adesiva. A resina adesiva pode ou não conter funcionalidade de hidroxila.

[011] Em todos os aspectos de um a cinco acima, as composições podem opcionalmente conter pelo menos um diol

de poliéter e um diol de poliéster.

[012] Uma modalidade adicional da invenção refere-se a um método para aperfeiçoar o tempo a descoberto e/ou a resistência natural de um adesivo quente derretido de poliuretano com uma viscosidade de aplicação adequada que compreende um polímero acrílico de elevado peso molecular de acordo com as modalidades de um a cinco acima.

[013] Ainda outra modalidade da invenção refere-se a um método para aglutinar materiais entre si, o qual compreende aplicar a composição adesiva termo-fundível reativa da invenção em uma forma líquida a um primeiro substrato, levar um segundo substrato para contato com a composição aplicada ao primeiro substrato e submeter a composição aplicada a condições que permitirão que a composição esfrie e cure em uma forma sólida irreversível, as referidas condições compreendendo umidade.

[014] Ainda outro aspecto da invenção refere-se a um artigo de fabricação que compreende o adesivo da invenção.

Descrição detalhada da invenção

[015] Todas as percentagens são percentagens em peso da composição adesiva, a não ser que especificado de outro modo.

[016] Foi descoberto agora que adesivos com tempos a descoberto longos e/ou resistência natural elevada com viscosidade de aplicação adequada podem ser preparados pelo uso de polímeros acrílicos de elevado peso molecular.

[017] Os adesivos de poliuretano termo-fundíveis curáveis por umidade da invenção podem ser preparados através da reação de uma mistura de polióis com um composto que contém isocianato a uma temperatura típica entre

aproximadamente 100°C e 130°C. Os adesivos da invenção compreendem um isocianato, sendo preferido MDI, polímero(s) acrílico(s) e opcionalmente poliol(óis) de poliéter, opcionalmente poliol(óis) de poliéster, opcionalmente dióis não-poliméricos alifáticos/aromáticos e opcionalmente adesivos.

[018] A concentração total do polímero acrílico está na faixa entre aproximadamente 1 e aproximadamente 99% em peso, mais preferivelmente na faixa entre aproximadamente 5 e aproximadamente 75% em peso e mais preferivelmente na faixa entre aproximadamente 10 e aproximadamente 50% em peso.

[019] O polímero acrílico de elevado peso molecular tem um peso molecular (M_w) na faixa entre 60.000 e aproximadamente 250.000 g/mol, mais preferivelmente 60.000-200.000 g/mol, mais preferivelmente 60.000-180.000 g/mol e mais preferivelmente 80.000-180.000 g/mol. O peso molecular médio é determinado por Cromatografia de Exclusão de Dimensão (conhecida também como Cromatografia de Permeação de Gel) calibrada contra padrões de poli(metil metacrilato) de distribuição estreita de pesos moleculares. O polímero pode ser linear ou ramificado e pode consistir em monômeros (met)acrílicos funcionais de alquila copolimerizada, monômeros (met)acrílicos funcionais ácidos, monômeros (met)acrílicos funcionais de amina terciária e podem conter outros grupos funcionais que não reagem rapidamente com grupos funcionais de isocianato. A ramificação no polímero acrílico pode ser induzida por copolimerização de um comonômero polifuncional e/ou utilização de um agente de transferência de cadeia polifuncional e/ou de um inibidor

polifuncional.

[020] Uma modalidade preferida inclui uma mistura de polímero acrílico de elevado peso molecular e de polímero de baixo peso molecular. Isto possibilita maximização da resistência natural a uma viscosidade de aplicação relativamente baixa. O polímero de baixo peso molecular pode ser linear ou ramificado. A ramificação pode ser induzida por copolimerização de um co-monômero polifuncional e/ou utilização de um agente de transferência de cadeia polifuncional. A razão do polímero acrílico de elevado peso molecular para o polímero acrílico de baixo peso molecular está na faixa entre aproximadamente 100/0 e aproximadamente 5/95 e preferivelmente entre aproximadamente 100/0 e aproximadamente 25/75.

[021] O polímero de baixo peso molecular opcional é linear ou ramificado com um peso molecular médio (M_w) que está na faixa entre aproximadamente 5.000 e aproximadamente 60.000 g/mol, mais preferivelmente na faixa entre aproximadamente 5.000 e aproximadamente 40.000 g/mol e mais preferivelmente na faixa entre aproximadamente 10.000 e aproximadamente 30.000 g/mol.

[022] O polímero pode ser linear ou ramificado e pode consistir em monômeros (met)acrílicos funcionais de alquila copolimerizada, monômeros (met)acrílicos funcionais ácidos, monômeros (met)acrílicos funcionais de amina terciária ou co-monômeros (met)acrílicos funcionalizados de hidroxila, mas não se limita a estes. A última opção estimula resistência natural adicional ao estar aglutinado de modo covalente à estrutura de poliuretano. Outros co-monômeros funcionais incluem sem limitação monômeros funcionais de

amina, isocianato e tio.

[023] As composições quentes derretidas reativas da invenção são úteis para aglutinar artigos compostos de uma ampla variedade de substratos (materiais), incluindo diversos tipos de madeira, metal, polímeros, vidro e tecidos ou têxteis, mas não se limitam a estes. Deste modo, estes adesivos encontram uso específico em aplicações tais como a fabricação de portas incluindo portas de entrada, portas de garagens e similares, a fabricação de painéis arquiteturais, aglutinação de componentes ao exterior de veículos e similares, torres de água, aglutinação a superfícies exteriores, aglutinação a madeira com níveis elevados de arfagem e aplicações marítimas e automotivas. Outros usos não-limitativos incluem aplicações de aglutinação têxtil (tapetes e vestuário), uso na fabricação de calçados (sapatos) e uso como um composto de vitrificação/estrutura de apoio na fabricação de janelas.

[024] Virtualmente pode ser utilizado qualquer co-monômero etilenicamente insaturado nas composições da presente invenção para os componentes tanto de elevado peso molecular como de baixo peso molecular. Para co-monômeros funcionais, são preferidos monômeros funcionais ácidos ou de amina terciária para o componente de elevado peso molecular, enquanto que são preferidos grupos funcionais ácidos, de amina terciária ou de hidroxila para o componente de baixo peso molecular.

[025] Co-monômeros acrílicos podem ser formulados e polimerizados de modo a produzirem uma ampla faixa de valores de T_g , como entre aproximadamente -48°C e 105°C , mais preferivelmente entre aproximadamente -20°C e 85°C e

mais preferivelmente entre 15°C e 85°C. Co-monômeros adequados incluem ésteres de C₁ a C₁₂ de ácidos metacrílico e acrílico incluindo metil metacrilato, etil metacrilato, n-propil, iso-propil metacrilato, n-butil metacrilato, isobutil metacrilato, n-hexil metacrilato, n-octil metacrilato, 2-etilexil metacrilato, dodecil(lauril) metacrilato ou os correspondentes acrilatos, mas não limitados a estes. Misturas de monômeros de (met)acrilato compatíveis podem também ser usadas. Co-monômeros metacrílicos e acrílicos baseados em ésteres de ácido metacrílico e acrílico com poli(etileno glicol) e/ou poli(propileno glicol) e/ou glicol éteres podem também ser usados. Outros co-monômeros de vinila adicionais que podem ser usados incluem vinil ésteres (por exemplo, vinil acetato e vinil propionato); vinil éteres; ésteres de ácido crotônico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico; estireno; alquil estirenos; acrilonitrila; butadieno; etc. assim como seus co-monômeros. Os monômeros específicos selecionados dependerão, em grande parte, do uso final para o qual os adesivos se destinam. Portanto, adesivos a serem usados em aplicações sensíveis à pressão ou em aplicações onde a adesão a metal é necessária, serão selecionados para obter um polímero de menor T_g que pode ser necessário em aplicações não-sensíveis à pressão ou aquelas envolvendo substratos mais facilmente aglutinados.

[026] Co-monômeros funcionais ácidos adequados incluem ácido metacrílico e ácido acrílico, mas não se limitam a estes.

[027] Co-monômeros funcionalizados de hidroxila adequados que podem ser incorporados incluem 2-hidroxietil

metacrilato, 2-hidroxil propil metacrilato e 2-hidroxibutil metacrilato ou os correspondentes acrilatos, mas não se limitam a estes.

[028] Co-monômeros funcionalizados de amina adequados incluem dimetilaminoetil metacrilato, dietilaminoetil metacrilato ou os correspondentes acrilatos, mas não se limitam a estes.

[029] Os polímeros podem ser combinados com o poliol antes da sua reação com o isocianato ou podem ser adicionados diretamente ao pré-polímero terminado por isocianato.

[030] Quando o adesivo tiver que ser preparado utilizando materiais monoméricos, os respectivos monômeros podem ser adicionados aos polióis e polimerizados naqueles antes da formação do pré-polímero ou podem ser adicionados ao pré-polímero já formado e a polimerização acrílica realizada subsequentemente. No caso de pré-polímeros que contêm poliamino ou polimercapto, a polimerização vinílica no local deve ser realizada apenas no pré-polímero pré-formado.

[031] Os polímeros são preparados por polimerização de radical livre e o peso molecular é controlado pelo uso de um agente de transferência de cadeia, por exemplo, um tiol tal como dodecil mercaptano ou transferência de cadeia catalítica baseada em complexos de metais de transição. Polímeros ramificados são feitos por copolimerização de um monômero multifuncional e/ou usando um agente de transferência de cadeia multifuncional e/ou usando um iniciador multifuncional. Subsequente à polimerização do(s) monômero(s) etilenicamente insaturado(s), o poliisocianato

e quaisquer ingredientes adicionais necessários para a reação de formação do pré-polímero de uretana são adicionados e aquela reação é realizada usando procedimentos convencionais de polimerização de condensação. Deste modo, o pré-polímero de uretana terminado por isocianato resultante forma o adesivo quente derretido reativo de cura descrito acima.

[032] É também possível polimerizar os polímeros na presença do pré-polímero de uretana terminado por isocianato já formado. Este método tem o inconveniente de submeter o pré-polímero a aquecimento desnecessário durante a polimerização acrílica, aquecimento que pode resultar em ramificação, aumento de viscosidade, depleção de grupos de isocianato necessários e possível congelamento. Embora estes inconvenientes estejam sujeitos a controle, é necessário controle mais rígido das condições quando comparadas com a polimerização nos componentes de uretana funcionais sem isocianato. Quando a reação se realiza no poliol ou outro componente que não contém isocianato, existe também a vantagem de menores viscosidades de reação e exposição reduzida a vapores de isocianato, devido à menor quantidade de aquecimento necessário.

[033] Os pré-polímeros de uretana que podem ser usados para preparar os adesivos da invenção são aqueles usados convencionalmente na produção de composições adesivas quentes derretidas de poliuretano. Qualquer composto adequado, que contenha dois ou mais grupos de isocianato, pode ser usado para preparar os pré-polímeros de uretana. Tipicamente são usadas entre aproximadamente 2 e aproximadamente 25 partes em peso de um isocianato, embora

isto não seja limitativo.

[034] Poliisocianatos orgânicos que podem ser usados para realizar a invenção incluem alquileno diisocianatos, cicloalquileno diisocianatos, diisocianatos aromáticos e diisocianatos alifáticos-aromáticos. Exemplos específicos de compostos que contêm isocianato adequados incluem propileno diisocianato, butileno diisocianato, trimetileno diisocianato, hexametileno diisocianato, tolueno diisocianato, ciclopentileno-1,3-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, 2,2-difenilpropano-4,4'-diisocianato, xilileno diisocianato, 1,4-naftileno diisocianato, 1,5-naftileno diisocianato, m-fenileno diisocianato, p-fenileno diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, azobenzeno-4,4'-diisocianato, difenilsulfona-4,4'-diisocianato, 2,4-tolileno diisocianato, dicloro-hexametileno diisocianato, furfurilideno diisocianato, 1-clorobenzeno-2,4-diisocianato, 4,4',4''-triisocianatotri-fenilmetano, 1,3,5-triisocianato-benzeno, 2,4,6-triisocianato-tolueno, 4,4'-dimetildifenil-metano-2,2',5,5-tetra-tetraisocianato e similares, mas não se limitam a estes. Embora tais compostos estejam disponíveis comercialmente, métodos para sintetizar tais compostos são bem conhecidos na técnica. Compostos que contêm isocianato preferidos são metilenobisfenilisocianato (MDI), isoforenodiisocianato (IPDI), metilenobisfenilisocianato hidrogenado (NMDI) e tolueno diisocianato (TDI).

[035] A maioria das vezes, o pré-polímero é preparado pela polimerização de um poliisocianato com um poliol, mais preferivelmente pela polimerização de um poliisocianato com

um diol. Os polióis usados incluem poli-hidroxi éteres (polialquileno éter glicóis ou poli-hidroxi polialquileno éteres substituídos ou não-substituídos), poli-hidroxi poliésteres, aduções de óxido de etileno ou propileno, de polióis e os ésteres mono-substituídos de glicerol, assim como suas misturas. O poliol é tipicamente usado em uma quantidade entre aproximadamente 5 e aproximadamente 70 partes em peso.

[036] Exemplos de polióis de poliéter incluem um poliéter linear e/ou ramificado que possui diversos números de ligações de éter e pelo menos dois grupos de hidroxila, e substancialmente não contêm grupos funcionais diferentes dos grupos de hidroxila. Exemplos do poliéter poliol podem incluir polioxialquileno poliol tal como polietileno glicol, polipropileno glicol, polibutileno glicol e similares. Além disso, um homopolímero e um copolímero dos polioxialquileno polióis podem também ser usados. Copolímeros dos polioxialquileno polióis especialmente preferidos podem incluir uma adução de pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, 2-etil-hexanodiol-1,3, glicerina, 1,2,6-hexano triol, trimetiol propano, trimetiol etano, tris(hidroxifenil)propano, trietanolamina, triisopropanolamina, etilenodiamina e etanolamina; com pelo menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno.

[037] Diversos polióis adequados são disponíveis comercialmente. Exemplos não-limitativos incluem Voranol

P400, P725, P1000, P2000, P4000 (Dow), CP4701 (Dow Chemicals), Niax 11-34 (Union Carbide Corp), Desmorphen 3900 (Bayer), Propylan M12 (Lankro Chemicals), Highflex 303 (Daiichi Kogyo Seiyaku K.K.) e Daltocel T 32-75 (ICI). "Polióis de polímeros" são também adequados, isto é, polióis enxertados que contêm uma proporção de um vinil monômero, polimerizado no local, por exemplo, Niax 34-28.

[038] Polióis de poliéster são formados a partir da condensação de um ou mais álcoois poli-hídricos que possuem entre 2 e 15 átomos de carbono com um ou mais ácidos policarboxílicos que possuem entre 2 e 14 átomos de carbono. Exemplos de álcoois poli-hídricos adequados incluem etileno glicol, propileno glicol tal como 1,2-propileno glicol e 1,3-propileno glicol, glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, 1,4,6-octanotriol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, dodecano diol, octanodiol, cloropentanodiol, glicerol monalil éter, glicerol monoetil éter, dietileno glicol, 2-etil-hexanodiol-1,4, ciclo-hexanodiol-1,4, 1,2,6-hexanotriol, 1,3,5-hexanotriol, 1,3-bis-(2-hidroxietoxi)propano e similares. Exemplos de ácidos policarboxílicos incluem ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetraftálico, ácido tetracloroftálico, ácido maléico, ácido dodecilmaléico, ácido octadecenilmaléico, ácido fumárico, ácido aconítico, ácido trimetílico, ácido tricarbálico, ácido 3,3'-tiodipropiônico, ácido sucínico, ácido adípico, ácido malônico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido sebácico, ácido ciclo-hexano-1,2-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclo-hexadieno-1,2-dicarboxílico, ácido 3-metil-3,5-ciclo-hexadieno-1,2-dicarboxílico e os correspondentes anidridos

ácidos, cloretos ácidos e ésteres ácidos tais como anidrido ftálico, cloreto de ftaloíla e o éster dimetílico de ácido ftálico. Ácidos policarboxílicos preferidos são os ácidos dicarboxílicos alifáticos e cicloalifáticos que contêm não mais que 14 átomos de carbono e os ácidos dicarboxílicos aromáticos que contêm não mais que 14 átomos de carbono.

[039] Polióis disponíveis comercialmente que podem ser usados na prática da invenção incluem poliéteres tais como Voranol P400, P725, P1000, P2000, P4000 (Bayer), PolyG 20-56 (Arch) e Pluracol P-2010 (BASF), poliésteres tais como Dynacol 7360, 7380, 7381 (Degussa-Huls), Fomrez 66-32 (Crompton) e Rucoflex S-105-30 (Bayer) e polibutadieno tal como PolyBD R-45HTLO (Elf Atochem).

[040] Além disso, os pré-polímeros de uretana podem ser preparados pela reação de um poliisocianato com um poliamino ou um composto que contenha polimercapto tal como diamino polipropileno glicol ou diamino polietileno glicol ou politioéteres tais como os produtos de condensação de tioglicol tanto isolados ou combinados com outros glicóis tais como etileno glicol, 1,2-propileno glicol ou com outros compostos de poli-hidroxi apresentados acima. De acordo com uma modalidade da invenção, o polímero acrílico que contém hidroxila pode funcionar como o componente de polioliol, em cujo caso não é necessário adicionar polioliol adicional à reação.

[041] Além disso, pequenas quantidades de compostos de hidroxi, diamino ou amino hidroxi de baixo peso molecular podem ser usadas tais como glicóis saturados ou insaturados, por exemplo, etileno glicol ou seus condensados tais como dietileno glicol, trietileno glicol e

similares; etileno diamina, hexametileno diamina e similares; etanolamina, propanolamina, N-metildietanolamina e similares.

[042] Embora o adesivo possa ser usado diretamente como descrito acima, se desejado os adesivos da presente invenção podem também ser formulados com adesivos convencionais que são compatíveis com a composição. Tais aditivos incluem plastificantes, adesivos compatíveis, catalisadores de cura, catalisadores de dissociação, cargas de enchimento, antioxidantes, pigmentos, estimulantes de adesão, estabilizadores, oligômeros alifáticos de terpeno de C₅-C₁₀ e similares. Aditivos convencionais que são compatíveis com uma composição de acordo com esta invenção podem simplesmente ser determinados pela combinação de um aditivo potencial com a composição e determinação se são compatíveis. Um aditivo é compatível se for homogêneo dentro do produto. Exemplos não-limitativos de aditivos adequados incluem, sem limitação, resina, derivados de resina, éster de resina, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos aromaticamente modificados, hidrocarbonetos aromáticos alifaticamente modificados, terpenos, terpeno fenol, terpeno modificado, fenóis retardados e fenóis multifuncionais de elevado peso molecular tal como fenol que contém enxofre e fósforo, oligômeros de terpeno, dimorfolinodietil éter, ceras de parafina, ceras micro-cristalinas e óleo de mamona hidrogenado.

[043] Os adesivos termo-fundíveis reativos da invenção podem também conter componentes retardadores de chamas. Aditivos retardadores de fogo conhecidos na técnica para

conferir resistência à chama a composições de poliuretano podem ser adicionados. Tais compostos incluem compostos inorgânicos tais como um composto de boro, hidróxido de alumínio, trióxido de antimônio e similares, e outros compostos de halogênio que incluem compostos de fosfato que contêm halogênio tais como tris(quioroetil)fosfato, tris(2,3-dicloropropil)-fosfato e similares. Estas e outras composições retardadoras de chama são descritas nas Patentes U.S. Nos. 3.773.695, 4.266.042, 4.585.806, 4.587.273 e 4.849.467 e Patente Europeia No. 0 587 942. Em uma modalidade preferida, etilenobistetrabromoftalimida e/ou tris(2,3-dibromopropil)isocianato é adicionado como um componente principal retardador de chama. O etilenobistetrabromoftalimida e/ou tris(2,3-dibromopropil)isocianato pode ser usado com ou sem outros retardadores de chama. A composição pode ainda compreender uma parafina clorada e/ou um aril fosfato éster como um componente adicional retardador de chama.

[044] A invenção propicia ainda um método para aglutinar artigos entre si, o qual compreende aplicar a composição adesiva termo-fundível reativa da invenção em uma forma líquida fundida a um primeiro artigo, trazer um segundo artigo para contato com a composição aplicada ao primeiro artigo e submeter a composição aplicada a condições que permitirão que a composição esfrie e cure para uma composição que possui uma forma sólida irreversível, as referidas condições compreendendo umidade. A composição é tipicamente distribuída e armazenada na sua forma sólida e é armazenada na ausência de umidade. Quando a composição está pronta para uso, o sólido é aquecido e

derretido antes da aplicação. Portanto, esta invenção inclui composições adesivas quentes derretidas de poliuretano reativas tanto na sua forma sólida, como é tipicamente armazenada e distribuída, como na sua forma líquida, depois de ter sido derretida, logo antes da sua aplicação.

[045] Depois da aplicação, para aderir os artigos entre si, a composição adesiva termo-fundível reativa é submetida a condições que permitirão que solidifique e cure em uma composição que tem uma forma sólida irreversível. A solidificação (assentamento) ocorre quando o fundido líquido é submetido a temperatura ambiente. A cura, isto é, extensão de cadeia, para uma composição que tem uma forma sólida irreversível, realiza-se na presença de umidade ambiente.

[046] Como usado aqui, "forma sólida irreversível" significa uma forma sólida que compreende polímeros de poliuretano estendidos a partir dos pré-polímeros de poliuretano anteriormente mencionados. A composição que tem a forma sólida irreversível pode tipicamente suportar temperaturas de até 150°C. Usando um retardador de chama, a estabilidade térmica do sólido irreversível pode ser melhorada.

[047] A invenção é adicionalmente ilustrada pelos seguintes exemplos não-limitativos.

Exemplos

[048] Nos Exemplos que seguem, foram usados os seguintes testes para determinar a viscosidade e a taxa dinâmica de descascamento.

Viscosidade de Fundido:

[049] Medida usando Viscosímetro Brookfield modelo RVDV-1+ com um controlador de temperatura Modelo 74R e unidade Thermoset, usando carretel no. 27. O adesivo é aquecido em um forno até 120°C. 14 g de adesivo são pesados em um tubo de viscosímetro de alumínio descartável. O tubo é inserido dentro do Viscosímetro e deixado para equilibrar a uma leitura de viscosidade constante a 120°C durante 20 minutos.

Descascamento Dinâmico:

[050] Uma película fina de 150 micra de adesivo foi aplicada a uma placa de vidro, pré-aquecida a 120°C. Uma tira de PVC (25 mm de largura, 7 mm de espessura) com um furo perfurado próximo de uma extremidade foi aplicada sobre o adesivo. A placa é invertida e um termopar é fixado à placa de vidro para registrar a temperatura à medida que cai. A uma temperatura adequada, um peso de 1 Newton foi suspenso do furo no vinil no instante ajustado para $t=0$. Em intervalos de 1 minuto, foram medidas a temperatura e a distância deslocada. A taxa de descascamento foi calculada nestes intervalos.

Método do tempo a descoberto 1

[051] O adesivo é pré-aquecido a 120°C e uma película fina de 150 micra é aplicada ao MDF. O tempo é ajustado em $t=0$. Em intervalos de 30 segundos ou 1 minuto, uma tira de papel é aplicada usando pressão ligeira de dedo médio e puxada. O limite de tempo a descoberto ocorre quando não existe rasgamento de papel resultante de uma falta de umedecimento adequado do papel pelo adesivo.

Método do tempo a descoberto 2

[052] O mesmo método que acima, exceto que um cilindro

de 2,0 kg é aplicado através da superfície do papel em contato com o adesivo. Isto serve para simular uma pressão constante.

[053] **Exemplo Comparativo 1.** O seguinte adesivo foi usado como marco de referência do estado da técnica, cuja composição é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1

Amostra	Ingrediente	Fornecedor	Peso %
1	PPG 2000	Bayer	39,8
	Polímero Acrílico Elvacite 2016	Lucite International	28,4
	Poliéster Diol Dynacol 7360	Degussa Huls	19,9
	MDI	Bayer	11,7
	Catalisador DMDEE	Alfa	0,2

As propriedades do adesivo padrão são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21

[054] **Exemplo 2.** Foram formulados adesivos usando polímeros acrílicos de elevado peso molecular. Foram usados diversos polímeros acrílicos, com todos os polímeros acrílicos sendo copolímeros de metil metacrilato, n-butil metacrilato e ácido metacrílico com um T_g de 50°C. Os polímeros acrílicos incluídos nas Amostras 2-4 têm os seguintes pesos moleculares:

Acrílico 1 Mw=57.000 g/mol, Elvacite 2016, Lucite International

Acrílico 2 Mw=114.000 g/mol, Produto em

desenvolvimento, Lucite International

Acrílico 3 Mw=162.400 g/mol, Produto em

desenvolvimento, Lucite International

Tabela 3

Amostra 2	3	4	
Acrílico 1	42,5	-	-
Acrílico 2	-	30,0	-
Acrílico 3	-	-	25,0
PPG 2000	46,0	56,0	60,0
MDI	11,5	14,0	15,0

[055] Os resultados dos testes sobre as amostras da Tabela 3 estão ilustrados na Tabela 4.

Tabela 4

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21
2	26.000	1,5	-	5
3	21.000	22	-	6
4	33.000	13	-	3

[056] Isto demonstra que polímeros acrílicos com elevado peso molecular podem produzir maiores tempos a descoberto e maiores resistências naturais.

[057] **Exemplo 3.** Foram formuladas amostras de adesivos com polímeros tanto de elevado peso molecular como de baixo peso molecular (Tabela 5). O acrílico 4 é um copolímero ramificado de metil metacrilato, n-butil metacrilato e ácido metacrílico com uma T_g de 46°C e um Mw de 18.000 g/mol, fornecido por Lucite International.

Tabela 5

Amostra	5	6	7	8	9	10
Acrílico 1	34,0	25,5	-	-	-	-
Acrílico 2	-	-	24,0	18,0	-	-
Acrílico 3	-	-	-	-	20,0	15,0
Acrílico 4	8,5	17,0	6,0	12,0	5,0	10,0
PPG 2000	46,0	46,0	56,0	56,0	60,0	60,0
MDI	11,5	11,5	14,0	14,0	15,0	15,0

[058] Os resultados dos testes sobre as amostras 5-10 estão ilustrados na Tabela 6.

Tabela 6

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21
5	21.600	-	2	4
6	13.750	-	8	7
7	13.000	-	137	9
8	7.800	-	205	20
9	18.400	-	170	7
10	10.100	-	190	12

[059] Como mostrado na Tabela 6, as formulações que contêm polímeros acrílicos de peso molecular tanto elevado como baixo produzem tempos a descoberto longos e/ou maiores resistências naturais.

[060] **Exemplo 4.** Foram formuladas amostras de adesivos com polímeros acrílicos de elevado peso molecular e de baixo peso molecular funcionalizados por hidroxila. Os polímeros acrílicos que foram usados eram copolímeros de metil metacrilato, n-butil metacrilato e 2-hidroxietil metacrilato com um número -OH de 9,5 e os seguintes pesos

moleculares:

Acrílico 5 $M_w=26.000$ g/mol e $T_g=50^\circ\text{C}$, produto em desenvolvimento fornecido por Lucite International

Acrílico 6 $M_w=26.900$ g/mol e $T_g=74^\circ\text{C}$, produto em desenvolvimento fornecido por Lucite International

Tabela 7

Amostra	11	12	13	14	15
Acrílico 2	-	20,0	12,5	20,0	12,5
Acrílico 5	40,0	17,5	25,0	-	-
Acrílico 6	-	-	-	17,5	25,0
PPG 2000	48,0	50,0	50,0	50,0	50,0
MDI	12,0	12,5	12,5	12,5	12,5

[061] Os resultados dos testes sobre as amostras da Tabela 7 estão ilustrados na Tabela 8.

Tabela 8

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21
11	11.200	1,5	-	4
12	25.600	6,0	-	2,5
13	18.500	5,0	-	4,3
14	26.250	6,5	-	1,8
15	19.000	1,5	-	3,0

[062] A formulação apenas com acrílico funcional de hidroxila (amostra 11) tem boa resistência natural (baixo descascamento), mas um tempo a descoberto curto. A combinação de acrílico de elevado peso molecular e acrílico

funcional de hidroxila de baixo peso molecular aumenta o tempo a descoberto e mantém a elevada resistência natural.

[063] **Exemplo 5.** Adesivos com polímeros acrílicos de elevado peso molecular, polímeros acrílicos de baixo peso molecular e dióis não-poliméricos. As formulações das amostras são mostradas na Tabela 9.

Tabela 9

Amostra	16	17	18	19
Acrílico 2	18,75	20,63	14,4	18,0
Acrílico 4	6,25	6,87	-	6,0
Acrílico 5	-	-	12,6	-
1,10 decano diol	3,0	3,0	3,25	-
1,12 dodecano diol	-	-	-	3,0
PPG 2000	50,75	49,0	48,5	52,5
MDI	21,25	20,5	21,5	20,5

[064] Os resultados dos testes sobre as amostras da Tabela 9 estão ilustrados na Tabela 10.

Tabela 10

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21
16	11.700	-	6,0	8
17	43.500	-	6,0	2
18	12.250	-	35,0	2
19	15.000	-	-	5

[065] A Tabela 10 demonstra que a incorporação de dióis de cadeia curta combinados com acrílicos de elevado peso molecular e baixo peso molecular produz bom tempo a descoberto e elevada resistência natural; as amostras 16 e

18 produzem isto com menor viscosidade de fundido comparado com a mostra 1.

[066] **Exemplo 6.** Adesivos com polímeros acrílicos de elevado peso molecular, polímeros acrílicos de baixo peso molecular, poliésteres e adesivos. As formulações das amostras são mostradas na Tabela 11.

Tabela 11

Material	20	21	22	23	24	25	26	27
Voranol P2000	43,7	38,8	34,9	38,7	37,8	51,3	41,2	41,0
Acrílico 2	15,0	13,3	11,9	13,3	13,3	24,4	19,2	19,5
Acrílico 5	13,2	11,7	10,5	11,7	11,7	-	-	-
Dynacol 7360	14,0	12,4	11,2	8,3	12,4	-	-	-
Dynacol 7380	1,0	0,9	0,8	5,0	0,9	-	-	-
Dynacol 7381	-	-	-	-	-	10,0	8,0	8,0
Novares TK100	-	11,1	20,0	11,1	11,1	-	20,0	-
Novares TA100	-	-	-	-	-	-	-	20,0
MDI	13,0	11,6	10,5	11,6	11,6	14,3	11,5	11,4
DMDEE	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-	-	-
Al310	-	-	-	-	1,0	-	-	-

[067] Dynacol 7360, Dynacol 7380 e Dynacol 7381 são polímeros cristalinos fornecidos por Degussa-Huls. Novares TK100 é um hidrocarboneto aromático alifaticamente modificado sem funcionalidade de hidroxila, fornecido por Ruetgers VFT. Novares TA100 é uma resina de hidrocarboneto aromático alifaticamente modificado com funcionalidade de hidroxila, fornecida por Ruetgers VFT. Silquest Al310 é um promotor de adesão de silano fornecido por Ambersil.

[068] Os resultados dos testes sobre as amostras da Tabela 11 estão ilustrados na Tabela 12.

Tabela 12

Amostra	Viscosidade 120°C (cP)	Tempo a descoberto 1 (minutos)	Tempo a descoberto 2 (minutos)	Descascamento Dinâmico 32,5°C (mm/minuto)
1	15.000	10	10,5	21
20	13.400	-	5	3
21	12.350	-	14	5,5
22	8.650	-	25	7
23	9.900	-	6	3
24	10.200	-	15	7,5
25	10.300	-	2,5	1
26	8.900	-	6	8
27	10.000	-	12	8

[069] Os resultados demonstram que poliésteres e resinas adesivas podem ser usados com os polímeros de elevado peso molecular desta invenção para fornecer elevada resistência natural e tempo a descoberto longo com baixa viscosidade de aplicação.

[070] Podem ser feitas muitas modificações e variações desta invenção sem divergir do seu espírito e âmbito, como será evidente para aqueles versados na técnica. As modalidades específicas descritas aqui são oferecidas apenas como exemplo e a invenção deve ser limitada apenas pelos termos das reivindicações apensas, em conjunto com o âmbito completo de equivalentes aos quais tais reivindicações se aplicam.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva termo-fundível de poliuretano preparada a partir de um isocianato e no mínimo um poliol, **caracterizada** pela composição ainda ser preparada a partir de um polímero acrílico de elevado peso molecular, dito peso molecular estando entre 80.000 e 250.000 g/mol; e um polímero acrílico de baixo peso molecular, dito peso molecular estando entre 5.000 e 60.000 g/mol.

2. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o no mínimo um poliol compreende poliol de poliéter.

3. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o no mínimo um poliol compreende poliol de poliéster.

4. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por ainda ser preparada a partir de um diol alifático ou aromático não-polimérico.

5. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por ainda ser preparada a partir de uma resina adesiva não-reativa.

6. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** por ainda ser preparada a partir de uma resina adesiva reativa.

7. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a composição adesiva compreende uma concentração acrílica total na faixa de 1-99% em peso.

8. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a composição adesiva compreende uma concentração acrílica total na faixa de 5-

75% em peso.

9. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a composição adesiva compreende uma concentração acrílica total na faixa de 10-50% em peso.

10. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de elevado peso molecular é selecionado a partir do grupo que consiste em ésteres de C₁ a C₁₂ de ácidos metacrílico e acrílico, metil metacrilato, etil metacrilato, n-propil, iso-propil metacrilato, n-butil metacrilato, isobutil metacrilato, n-hexil metacrilato, n-octil metacrilato, 2-etilexil metacrilato, dodecil(lauril) metacrilato, os correspondentes monômeros de acrilato, onde os co-monômeros metacrílicos e acrílicos baseados em ésteres de ácido metacrílico e acrílico com poli(etileno glicol) e/ou poli(propileno glicol) e/ou glicol éteres podem também ser usados, outros co-monômeros de vinila adicionais que podem ser usados incluem vinil ésteres, por exemplo, vinil acetato e vinil propionato; vinil éteres, ésteres de ácido crotônico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico, estireno, alquil estirenos, acrilonitrila, butadieno.

11. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de elevado peso molecular contém grupos funcionais de amina terciária através da copolimerização de co-monômeros funcionais que contém amina terciária, por exemplo, dimetilamino etil metacrilato, dietilamino etil metacrilato ou os correspondentes acrilatos.

12. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação

1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de elevado peso molecular é linear ou ramificado.

13. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o referido polímero de acrílico de elevado peso molecular, como definido na reivindicação 1, tem um peso molecular na faixa entre 80.000 e 180.000 g/mol.

14. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular é selecionado a partir do grupo que consiste em ésteres de C₁ a C₁₂ de ácidos metacrílico e acrílico, metil metacrilato, etil metacrilato, n-propil, iso-propil metacrilato, n-butil metacrilato, isobutil metacrilato, n-hexil metacrilato, n-octil metacrilato, 2-etilexil metacrilato, dodecil(lauril) metacrilato, os correspondentes monômeros de acrilato, onde os co-monômeros metacrílicos e acrílicos baseados em ésteres de ácido metacrílico e acrílico com poli(etileno glicol) e/ou poli(propileno glicol) e/ou glicol éteres podem também ser usados, outros co-monômeros de vinila adicionais que podem ser usados incluem vinil ésteres, por exemplo, vinil acetato e vinil propionato; vinil éteres, ésteres de ácido crotônico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico, estireno, alquil estirenos, acrilonitrila, butadieno.

15. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular contém grupos funcionais de amina terciária através da copolimerização de co-monômeros funcionais que contém amina terciária, por exemplo, dimetilamino etil metacrilato, dietilamino etil metacrilato

e os correspondentes acrilatos.

16. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular contém grupos funcionais hidroxila através da copolimerização de 2-hidroxietil metacrilato, hidroxil propil metacrilato e hidroxibutil metacrilato, os correspondentes acrilatos e misturas destes.

17. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular é linear ou ramificado.

18. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular tem um peso molecular na faixa entre 5.000 e 40.000 g/mol.

19. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o polímero acrílico de baixo peso molecular tem um peso molecular na faixa entre 10.000 e 30.000 g/mol.

COMPOSIÇÃO ADESIVA TERMO-FUNDÍVEL DE POLIURETANO

Adesivos termo-fundíveis reativos com tempo a descoberto longo e/ou elevada resistência natural preparados pela utilização de um componente de polímero acrílico que contém um polímero acrílico de elevado peso molecular são descritos na presente invenção.