

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

(21) **PI0806770-8 A2**

(22) Data de Depósito: 17/01/2008
(43) Data da Publicação: 13/09/2011
(RPI 2123)



★ B R P I 0 8 0 6 7 7 0 A 2 ★

(51) Int.Cl.:

C08G 18/12

C08G 18/76

C08G 18/80

C08G 18/42

C09J 175/04

C08G 18/79

(54) Título: COMPOSIÇÃO PROMOTORA DE ADERÊNCIA PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS

(30) Prioridade Unionista: 17/01/2007 EP 07 100635.7

(73) Titular(es): Sika Technology Ag

(72) Inventor(es): Andreas Braun

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008050483 de 17/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/087175 de 24/07/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO PROMOTORA DE ADERÊNCIA PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS. A presente invenção refere-se a composições promotoras de aderência, que contêm pelo menos um aglutinante que apresenta grupos isocianato. Esse aglutinante específico é produzido de uma mistura de uma resina de poliéster A, pelo menos um difenilmetanodi-isocianato monomérico, bem como pelo menos um poli-isocianato B, sendo que a proporção de MDI monomérico perfaz $\leq 2\%$ em peso da composição total. Essas composições promotoras de aderência são particularmente apropriadas para vernizes automotivos da nova geração e são altamente desejáveis tanto ecologicamente como toxicologicamente, devido ao baixo teor de difenilmetanodiisocianato (MDI) das mesmas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO PROMOTORA DE ADERÊNCIA PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS**".

ÁREA TÉCNICA

5 A presente invenção refere-se à área das composições promotoras de aderência e ao uso das mesmas como pintura preliminar para agentes adesivos e de vedação.

ESTADO DA TÉCNICA

10 Composições promotoras de aderência já são usadas há bastante tempo, para aperfeiçoar a aderência de adesivos e de agentes de vedação sobre bases diferentes. À grande pluralidade e constante desenvolvimento adicional desses substratos, também são sempre necessárias composições promotoras de aderência novas e específicas.

15 Uma base desse tipo, que, sabidamente, é difícil de ser colada, são vernizes. São particularmente críticas as novas gerações de vernizes automotivos, em combinação com adesivos ou agentes de vedação de poliuretano.

20 Por esse motivo, tem-se tentado encontrar composições promotoras de aderência, que mostram boa aderência sobre essas gerações de vernizes mais novas, como também sobre os vernizes e matérias sintéticas correntes, utilizados até agora.

25 Desse modo, os documentos US 2003/0084995 A1, US 2005/0100742 A1, bem como US 5.115.086, descrevem composições promotoras de aderência, que contêm uma resina de poliéster e difenilmetanodi-isocianato polimérico (também chamado de MDI ou PMDI polimérico). O MDI polimérico, versado, devido ao seu processo de produção, contém, no entanto, uma parte muito alta de difenilmetanodi-isocinato monomérico (também chamado de MDI monomérico ou MDI), o que, por sua vez, é toxicologicamente e ecologicamente crítico.

30 Uma possibilidade de reduzir a parte de MDI monomérico, indesejável, está descrita no documento US 4.643.794, bem como em um exemplo no documento EP-A-0441 242 e consiste em usar uma quantidade me-

nor de MDI polimérico na composição promotora de aderência, com o que também é reduzida a parte de MDI monomérico, indesejável. Embora essa variante possa eliminar os problemas toxicológicos e ecológicos, ela leva, no entanto, particularmente, nos vernizes automotivos da nova geração, a piores propriedades, tanto na aderência como na mecânica.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

É, portanto, tarefa da presente invenção por à disposição uma nova composição promotora de aderência, que seja toxicologicamente e ecologicamente vantajosa e, nesse caso, não sofra perdas, no que se refere às propriedades da aderência, bem como da mecânica.

Surpreendentemente, foi descoberto agora que essa tarefa pode ser solucionada por uma composição promotora de aderência de acordo com a reivindicação 1. o MDI polimérico e, com isso, inevitavelmente também o MDI monomérico, são substituídos, nesse caso, em parte, por poliisocianatos econômicos, toxicologicamente e ecologicamente menos críticos, sendo que as boas propriedades de aderência são mantidas ou até mesmo são ainda aperfeiçoadas.

Além disso, a invenção refere-se a um substrato revestido de acordo com a reivindicação 20, a um processo para colagem ou vedação de acordo com a reivindicação 21, bem como a um artigo daí resultante, de acordo com a reivindicação 26.

Outras modalidades particularmente preferidas da invenção são objeto das reivindicações secundárias.

MEIOS PARA EXECUTAR A INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição promotora de aderência, que contém um aglutinante específico, que contém grupos isocianato.

Esse aglutinante específico é preparado de uma mistura de uma resina de poliéster A, pelo menos um difenilmetanodi-isocianato monomérico, bem como pelo menos um poli-isocianato B, sendo que a parte de MDI monomérico perfaz $\leq 2\%$ em peso da composição total.

Nomes de substâncias iniciados com "poli", tais como, por e-

xemplo, poli-isocianato, poliuretano, poliéster, cloreto de polivinila, metacrilato de polimetila, poliol ou policarbonato, designam, no presente documento, substâncias, que contêm, formalmente, dois grupos funcionais que aparecem em seu nome, por molécula.

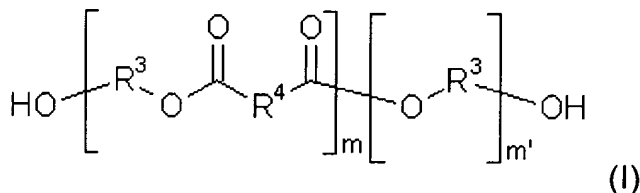
5 O termo "polímero" compreende, no presente documento, por um lado, um coletivo de macromoléculas, quimicamente uniformes, mas que se diferenciam com relação a grau de polimerização, massa molar e comprimento de cadeia, que foi preparado por uma polirreação (polimerização, poliadição, policondensação. O termo compreende, por outro lado, também
10 derivados desse coletivo de macromoléculas de polirreações, portanto, compostos, que foram obtidos por reações, tais como, por exemplo, adições ou substituições, de grupos funcionais, em macromoléculas predeterminadas e que podem ser quimicamente uniformes ou quimicamente não-uniformes. O termo compreende, ainda, também os chamados pré-polímeros, isto é, produtos de adição precursores oligoméricos, reativos, cujos grupos funcionais
15 participam da formação de macromoléculas.

Por "peso molecular" é entendida, no presente documento, sempre a média numérica do peso molecular M_n .

A resina de poliéster A apresenta pelo menos um grupo OH. De
20 preferência, ela é amorfa e sólida à temperatura ambiente. O ponto de amolecimento, medido por meio do método de anel & bola da resina de poliéster A situa-se, tipicamente, acima de 140°C, particularmente, no âmbito entre 150 e 160°C. Adicionalmente, a resina de poliéster A apresenta, a 25°C, uma dureza Shore-D de, de preferência, entre 70 e 85, especialmente, entre
25 75 e 85, particularmente, entre 77 e 82.

São apropriadas como resina de poliéster A, particularmente, resinas de poliéster, que são preparadas de pelo menos um ácido dicarboxílico e pelo menos um glicol. De preferência, a resina de poliéster A apresenta um peso molecular de acima de 12.000 g/mol, particularmente, entre
30 15.000 e 40.000 g/mol. Ainda de preferência, a resina de poliéster A apresenta um índice de OH entre 1 e 10 mg de KOH/g, especialmente, entre 2 e 9 mg de KOH/g, de preferência, entre 3 e 6 mg de KOH/g.

A resina de poliéster A é, de preferência, uma resina de poliéster aromática e apresenta, tipicamente, a seguinte estrutura da fórmula (I).



Os radicais R^3 e R^4 representam, nesse caso, independentemente um do outro, radicais orgânicos divalentes e m e m' indicam o número de unidades de repetição, sendo que m' representa 0 ou 1.

São particularmente preferidas como resinas de poliéster A aquelas que são obteníveis comercialmente dentro da série de produtos 2000 Vitel® da empresa Bostik. Particularmente, os mesmos são Vitel® 2100, Vitel® 2180, Vitel® 2190, Vitel® 2000, Vitel® 2200, Vitel® 2300 e Vitel® 2700. É dada preferência especial a Vitel® 2200, ou Vitel® 2200B.

Além disso, a composição promotora de aderência contém difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI), isto é, que a quantidade do difenilmetanodi-isocianato monomérico MDI) é $> 0\%$ em peso, com relação ao peso da composição promotora de aderência total. Particularmente, a parte do MDI monomérico perfaz $\leq 1\%$ em peso, de preferência, $\leq 0,9\%$ em peso, da composição promotora de aderência total. Ainda de preferência, a parte do MDI monomérico é $\geq 0,1\%$ em peso, especialmente, $\geq 0,2\%$ em peso, de preferência, $\geq 0,5\%$ em peso, com relação ao peso da composição promotora de aderência total.

Sob a designação de difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI), são entendidos todos os isômeros de MDI, isto é, difenilmetano-4,4'-di-isocianato, difenilmetano-2,4'-di-isocianato e difenilmetano-2,2'-di-isocianato, bem como quaisquer misturas desses isômeros entre si. Por exemplo, esses difenilmetanodi-isocianatos monoméricos são obteníveis comercialmente sob o nome comercial de Desmodur® 44 M e Desmodur® 2460 M da empresa Bayer MaterialScience, Lupranate® M da empresa BASF e Isonate®, da empresa Dow Plastics.

Em uma modalidade preferida da invenção, o MDI monomérico ou uma parte do MDI monomérico é introduzido na composição promotora

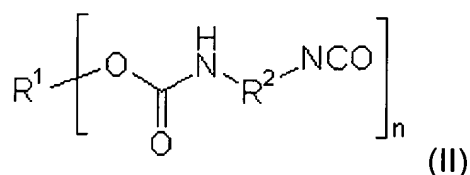
de aderência na forma de MDI polimérico versado. MDI polimérico versado contém, além de MDI polimérico, sempre, também, MDI monomérico, tipicamente, em uma quantidade de 20-50% em peso. MDI polimérico é um polímero e apresenta um peso molecular de 250-500 g/mol, especialmente, 350-450 g/mol, de preferência, 370-420 g/mol. Desse modo a composição promotora de aderência contém, em uma modalidade preferida, além de MDI monomérico, adicionalmente, MDI polimérico.

Por exemplo, esses difenilmetanodi-isocianatos poliméricos preferidos (PMDI) são obteníveis comercialmente sob os nomes comerciais de PAPI® 20, PAPI® 27, PAPI® 580N e Voranate® M580, de Dow Plastics, Desmodur® VL R 10 e Desmodur® VL R 20, de Bayer MaterialScience e Lupranate® M200, de BASF.

A proporção do PMDI versado na composição promotora de aderência total é escolhida de tal modo que a proporção total do MDI monomérico não excede 2% em peso. De preferência, a quantidade é escolhida de tal modo que a proporção total do MDI monomérico perfaz $\leq 1\%$ em peso, de preferência, $\leq 0,9\%$ em peso, na composição promotora de aderência total. Ainda de preferência, a proporção do PMDI versado na composição promotora de aderência total é escolhida de tal modo que a proporção total do MDI monomérico é $\geq 0,1\%$ em peso, especialmente, $\geq 0,2\%$ em peso, de preferência, $\geq 0,5\%$ em peso da composição. Pelo uso de PMDI versado na composição promotora de aderência pode ser dispensada a adição separada de MDI monomérico.

De preferência, a proporção em peso do difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI) no peso total de todos os compostos que apresentam grupos isocianato na composição promotora de aderência situa-se entre 1 e 20% em peso, especialmente, entre 1 e 10% em peso, de preferência, entre 2 e 8% em peso.

O poli-isocianato B é escolhido do grupo que consiste em biuretos de poli-isocianatos, isocianuratos de poli-isocianatos e poliuretanos da fórmula (II).



Como isocianuratos são apropriados isocianuratos de poli-isocianatos, particularmente, de di-isocianatos, tais como, por exemplo, de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclo-hexilisocianatos (isoforondi-isocianatos ou IPDI), bis(4-isocianatociclo-hexil)metano (H₁₂MDI), 1,6-hexametilenodi-isocianatos (HDI), 2,4- e 2,6-tolilenodi-isocianatos (TDI), 4,4'-, 2,4'- and 2,2'-difenilmetanodi-isocianatos (MDI), 1,3-bis(isocianatometil)benzeno (xylileno di-isocianatos ou XDI), 1,3-bis(isocianatometil)ciclo-hexano (H₁₂XDI), 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilenodi-isocianatos (TMDI) e quaisquer misturas desejadas dos respectivos isômeros.

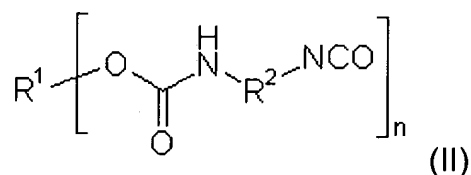
São especialmente apropriados isocianuratos de poli-isocianatos alifáticos e cicloalifáticos, de preferência, um isocianurato de 1,6-hexametilenodi-isocianato (HDI).

São especialmente preferidos isocianuratos que estão comercialmente disponíveis, por exemplo, sob os nomes comerciais de Desmodur® N 3300, Desmodur® N 3600, Desmodur® Z 4470 e Desmodur® IL de Bayer MaterialScience, Tolonate® HDT de Rhodia, Basonat® HI 100 de BASF, Luxate® HT 2000 e Luxate® IT 1070 de Lyondell e Vestanat® T 1890 de Degussa.

Biuretos apropriados são biuretos de poli-isocianatos, especialmente, de di-isocianatos. Os di-isocianatos correspondentes já foram descritos para os isocianuratos. São especialmente apropriados biuretos de poli-isocianatos aromáticos, por exemplo, de tolilenodi-isocianato (TDI). É dada preferência a um biureto de 2,4-tolilenodi-isocianato.

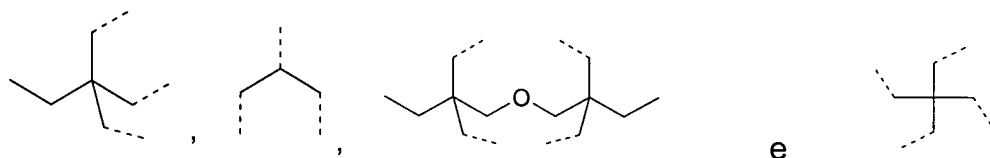
Além disso, também é possível usar biuretos e/ou isocianuratos formados de poli-isocianatos diferentes. Um exemplo de um isocianurato desse tipo é um isocianurato misto de TDI/HDI, tal como é obtenível da empresa Bayer MaterialScience sob o nome comercial de Desmodur® HL.

Como poliisocinato B são apropriados, particularmente, poliuretanos da fórmula (II).

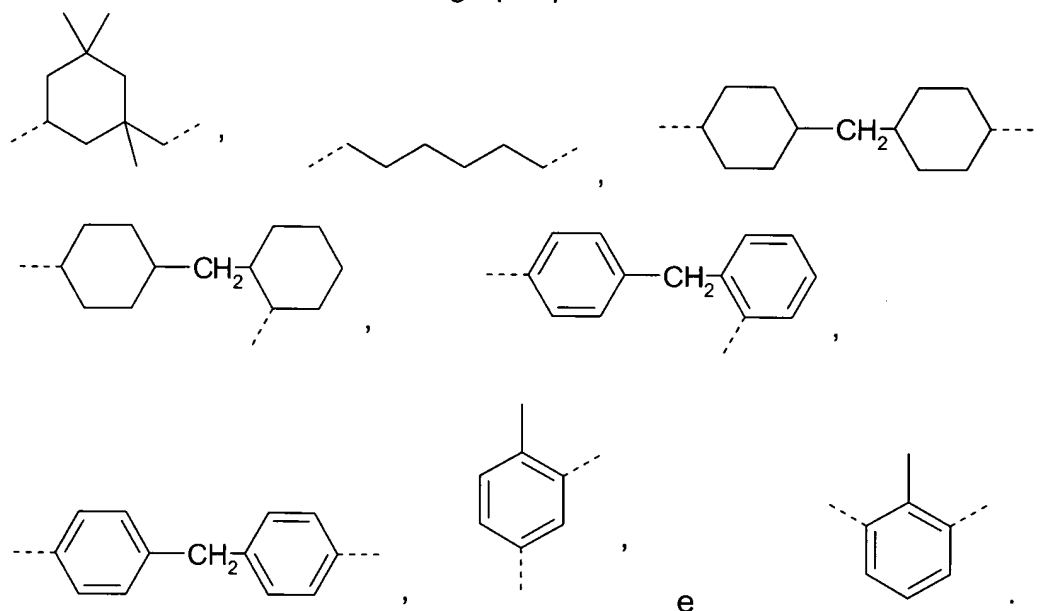


R^1 representa, nesse caso, um radical orgânico de valor n , R^2 representa um radical orgânico, alifático, cicloalifático ou aromático, e n representa um valor de 2 a 8, particularmente, 2, 3 ou 4.

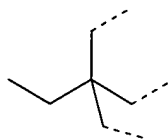
Como poliuretanos da fórmula (II) são apropriados, particularmente, aqueles nos quais R^1 representa um radical orgânico, alifático, com 2 a 15 átomos de C, de preferência, representa um radical escolhido do grupo que consiste em:



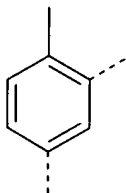
Ainda são preferidos poliuretanos da fórmula (II), nos quais R^2 representa um radical orgânico, alifático, cicloalifáticos ou aromático, particularmente, um radical escolhido do grupo que consiste em:



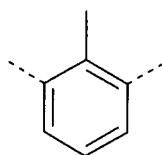
De modo especialmente preferido, são apropriados poliuretanos da fórmula (II), nos quais R^1 representa um radical da fórmula (III) e R^2 representa um radical da fórmula (IVa) ou (IVb).



(III)



(IVa)



(IVb)

As linhas tracejadas nas fórmulas desse documento representam, em cada caso, a ligação entre o respectivo substituinte e o radical de molécula correspondente.

Por exemplo, esses poliuretanos preferidos da fórmula (II) são obteníveis comercialmente sob o nome comercial de Desmodur® L 75 da empresa Bayer MaterialScience.

Os poliuretanos da fórmula (II) são obteníveis, particularmente, de um poliol da fórmula $R^1(OH)_n$ e um poli-isocianato da fórmula $OCN-R^2-NCO$. Nesse caso, existe um excesso estequiométrico dos grupos NCO, em relação aos grupos OH, particularmente, na relação de $NCO/OH \geq 2$. Desse modo, é obtido que sejam formados, predominantemente, produtos de adição simples e a proporção de polímeros de alta molecularidade é a menor possível.

Para todos os poliuretanos da fórmula (II) é vantajoso se eles apresentarem um peso equivalente de isocianato de 150-300 g/eq, particularmente, de 200-250 g/eq. Como peso equivalente de isocianato do poliuretano da fórmula (II), é entendido, nesse caso, o peso molecular M_n do poliuretano da fórmula (II) dividido pelo número dos grupos isocianato por molécula.

Além disso, pode ser vantajoso se forem usadas misturas de compostos que apresentam grupos isocianato, particularmente, de poliisocianatos B. Tipicamente, são misturas de isocianuratos e/ou biuretos e/ou poliuretanos da fórmula (II). São preferidas misturas de isocianuratos e poliuretanos da fórmula (II).

De modo especialmente preferido, a composição promotora de aderência contém misturas de poli-isocianatos B com difenilmetanodiisocianato polimérico (PMDI). São especialmente preferidas misturas de isocianuratos, poliuretanos da fórmula (II) e MDI polimérico.

- 5 A proporção de resina de poliéster A perfaz, de preferência, 1-30% em peso, especialmente, 2-20% em peso, de preferência, 5-12% em peso, da composição promotora de aderência total.

- Particularmente, a relação da resina de poliéster A e todos os grupos que apresentam grupos isocianato, particularmente, o poli-isocianato
10 B, deve ser escolhido de tal modo que a relação estequiométrica dos grupos isocianato (grupos NCO) à dos grupos OH se situe no âmbito entre 30:1 e 100:1, particularmente, entre 50:1 e 100:1. De preferência, a relação estequiométrica dos grupos NCO para a dos grupos OH se situa entre 60:1 e 90:1, de modo especialmente preferido, entre 70:1 e 80:1.

- 15 Em uma modalidade, a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, tris(p-isocianatofenil)-tiofosfato. O mesmo é obtível, por exemplo, sob o nome comercial de Desmodur® RFE da empresa Bayer MaterialScience.

- A adição de tris(p-isocianatofenil)-tiofosfato à composição promotora de aderência, leva, tipicamente, a um aperfeiçoamento desejável das propriedades adesivas, a uma possibilidade simultânea de reduzir a proporção de MDI polimérico e, conseqüentemente, também a proporção de MDI monomérico. Mas, devido aos custos relativamente altos para tris(p-isocianatofenil)-tiofosfato, ela não é preferida em todo o caso.

- 25 Ainda de preferência, a composição promotora de aderência apresenta, adicionalmente, pelo menos um solvente. Como solventes são usados, particularmente, éteres, cetonas, ésteres ou hidrocarbonetos, particularmente, dietiléter, tetra-hidrofurano, metiletilcetona, acetona, hexano, heptano, xileno, tolueno ou acetatos, particularmente, metilacetato, etilacetato
30 ou butilacetato.

 Além disso, a composição promotora de aderência pode conter, adicionalmente, pelo menos um silano da fórmula $R^5-Si(R^6)_a(OR^7)_{3-a}$. O radi-

cal R^5 representa, nesse caso, um radical de alquila, com pelo menos um grupo funcional, particularmente, um grupo epóxi, éster de (met)acrilato, amina ou vinila. O radical R^6 representa um radical de alquila, com 1 a 6 átomos de C e o radical R^7 representa um radical de alquila, com 1 a 4 átomos de C, particularmente, metila ou etila. O índice a representa um valor de 0,1 ou 2, particularmente, um valor de 0.

A proporção de silano perfaz, de preferência, 0,1 – 5% em peso da composição promotora de aderência total.

Além disso, a composição promotora de aderência apresenta, tipicamente, pelo menos um negro-de-fumo, particularmente, um negro-de-fumo produzido industrialmente (negro de carbono; doravante designado como "negro-de-fumo"). A proporção do negro-de-fumo na composição promotora de aderência total perfaz, de preferência, 1 – 20% em peso, particularmente, 2 – 15% em peso, de preferência, 3-10% em peso.

A composição promotora de aderência pode conter outros componentes, tais como, por exemplo, catalisadores, agentes de secagem, agentes de tixotropização, agentes de dispersão, reticuladores, inibidores de corrosão, outros promotores de aderência, estabilizadores de UV e de calor, pigmentos, corantes e indicadores de UV.

Catalisadores, que aceleram a reação dos grupos isocianato com água, são, por exemplo, compostos organoestânicos, tais como dilaurato dibutilestânico, dicloreto dibutilestânico, diacetilacetato dibutilestânico, compostos orgânicos de bismuto ou complexos de bismuto, ou compostos que contêm grupos amina, tais como, por exemplo, 2,2'-dimorfolinodietiléter ou 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octano, ou outros, usuais na química de poliuretanos, catalisadores para a reação dos grupos isocianato.

A composição promotora de aderência de acordo com a descrição precedente apresenta, de preferência, uma proporção de aglutinante de 5-50% em peso, particularmente, 10-30% em peso, de preferência, 15-25% em peso, na composição total.

A produção do aglutinante dá-se, de preferência, por carga da resina de poliéster A, tipicamente dissolvida em um solvente, e subsequente

adição dos compostos que contêm grupos isocianato. Se forem usados diversos compostos que contêm grupos isocianato, portanto, por exemplo, um isocianurato de um poli-isocianato e um poliuretano da fórmula (II), então eles podem ser adicionados à resina de poliéster A, já como mistura ou individualmente, sucessivamente.

Um processo de produção alternativo é a carga do poliisocianato B, ou dos compostos que contêm grupos isocianato e subsequente adição da resina de poliéster A.

A composição promotora de aderência descrita é particularmente apropriada como pintura preliminar, de preferência, como pintura preliminar para adesivo e/ou agente de vedação. Pelo uso de uma pintura preliminar desse tipo, a aderência é aperfeiçoada.

A aplicação da composição promotora de aderência pode dar-se por meio de pano, feltro, rolo, pulverização, esponja, pincel, revestimento por imersão ou similar, e pode dar-se tanto manualmente como também por meio de robôs.

Além disso, a presente invenção também compreende um processo para colagem ou para vedação. Desses processos, são particularmente preferidas as três seguintes variedades.

A primeira variante compreende as etapas:

i) aplicação de uma composição promotora de aderência de acordo com a descrição precedente sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii) aplicação de um adesivo ou agente de vedação sobre a composição promotora de aderência evacuada de ar, que se encontra sobre o substrato S1;

iii) contato do adesivo ou do agente de vedação com um segundo substrato S2.

A segunda variante compreende as etapas:

i') aplicação de uma composição promotora de aderência de acordo com a descrição precedente sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii') aplicação de um adesivo ou agente de vedação sobre a superfície de um segundo substrato S2;

iii') contato do adesivo ou do agente de vedação com a composição promotora de aderência, que se encontra sobre o substrato S1.

5 A terceira variante compreende as etapas:

i") aplicação de uma composição promotora de aderência de acordo com a descrição precedente sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii") evacuação de ar da composição promotora de aderência;

10 iii") aplicação de um adesivo ou agente de vedação entre as superfícies do substrato S1 e S2.

Em todas as três variantes, o segundo substrato S2 consiste no mesmo material ou em um material diferente do substrato S1.

15 Tipicamente, subsequentemente à etapa iii), iii') ou iii'') segue-se uma etapa (iv) do endurecimento do adesivo ou agente de vedação.

Além disso, a presente invenção compreende um substrato S1 e/ou S2 revestido com uma composição promotora de aderência, tal como já foi descrita precedentemente, que é, particularmente, uma matéria sintética, um vidro, uma cerâmica de vidro, um metal, um metal revestido com verniz, uma liga metálica ou uma liga metálica revestida com verniz.

20 Se no caso dos substratos S1 e/ou S2 tratar-se de uma matéria sintética, então a mesma é escolhida, particularmente, do grupo que consiste em cloreto de polivinila (PVC), copolímero de acrilnitrila-butadieno-estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA) e policarbonato (PC).

25 Se no caso dos substratos S1 e/ou S2 tratar-se de um metal, então o mesmo é particularmente, um metal revestido ou uma liga metálica revestida, de preferência, um metal ou uma liga metálica, que está revestido(a) com um verniz. Metais ou ligas metálicas preferidos são, particularmente, aqueles que são usados na indústria automobilística. Tipicamente, os
30 mesmos são alumínio, magnésio e ligas dos mesmos, tal como aço, particularmente, aço zincado.

Como vernizes particularmente preferidos, podem ser citados

vernizes de meios de transporte, particularmente, vernizes para automóveis, vernizes de cobertura para automóveis e revestimentos de KTL. Como vernizes especialmente preferidos, podem ser citados vernizes para automóveis da geração mais nova, particularmente, vernizes de secagem múltipla em estufa, particularmente, em adesivos ou agentes de vedação de poliuretano de secagem a úmido, de um componente, que são conhecidos por causar problemas de aderência.

Se no caso dos substratos S1 e/ou S2 tratar-se de vidro ou de uma cerâmica de vidro, são entendidos, particularmente, vidro ou cerâmica de vidro, tais como ocorrem, tipicamente, em vidros de automóvel, ou na área de borda de vidros de automóvel. A formação e a produção dessas cerâmicas de vidro são conhecidas do versado.

Adesivos e agentes de vedação são muito semelhantes em sua estrutura e em suas propriedades. Para satisfazer sua função de modo ótimo, ambos necessitam de uma boa aderência sobre a base. Nos adesivos, as exigências à aderência, ou às forças que precisam ser transmitidas entre substrato e adesivo, são, no entanto, mais altas do que nos agentes de vedação. Por esse motivo, a composição promotora de aderência é usada, particularmente, em adesivos.

Como adesivo pode ser usado, em princípio, qualquer adesivo de um ou mais componentes. De preferência, é usado um adesivo que endurece a úmido, particularmente, um adesivo, cujo endurecimento se dá por meio de umidade do ar. Por um lado, são adesivos, com base em polímeros terminados em grupos silano, tais como são conhecidos do versado, sob o nome de "polímeros de MS", ou, por outro lado, baseados em poliuretanos terminados em grupos silano, tais como são conhecidos do versado, sob o nome de "SPUR" (poliuretanos silano terminais). Os aperfeiçoamentos de aderência vantajosos mostraram-se, no entanto, particularmente, em adesivos ou agentes de vedação de poliuretano, particularmente, em adesivos de poliuretano, que contêm polímeros de poliuretano que apresentam grupos isocianato. Esses adesivos de poliuretano são amplamente obteníveis comercialmente, particularmente, sob o nome de Sikaflex® ou SikaTack® de

Sika Schweiz AG.

Como adesivos apropriados na base de polímeros terminados em isocianato, também são entendidos adesivos de poliuretano de dois componentes, cujo primeiro componente compreende uma amina ou um polioliol e cujo segundo componente compreende um polímero que apresenta grupos isocianato ou um poli-isocianato. Exemplos desses adesivos de poliuretano de dois componentes, que endurecem à temperatura ambiente, são aqueles da linha de produtos SikaForce®, tais como são obteníveis comercialmente de Sika Schweiz AG.

Como adesivos apropriados na base de polímeros terminados em isocianato, podem ser entendidos, ainda, adesivos de fusão a quente de poliuretano, reativos, que contêm um polímero termoplástico, bem como um polímero terminado em isocianato ou um polímero termoplástico terminado em isocianato. Esses adesivos de fusão a quente de poliuretano, reativos, são fundidos e solidificam-se, por um lado, no resfriamento e, por outro lado, reticulam-se através de uma reação com umidade do ar. Por exemplo, esses adesivos de fusão a quente de poliuretano, reativos, são obteníveis comercialmente em Sika Schweiz AG, sob o nome de SikaMelt®.

Além disso, a presente invenção também compreende artigos colados ou vedados, que são obtidos por um processo tal como foi descrito acima.

No caso desses artigos, trata-se, de preferência, de uma obra de construção, particularmente, de uma obra de construção de construções acima do solo ou construções subterrâneas, ou um produto industrial, ou um produto de consumo, particularmente, uma janela, uma máquina doméstica, ou um meio de transporte, particularmente, um veículo para água ou para terra, de preferência, um automóvel, um ônibus, um caminhão, um trem ou um navio. De preferência, esses artigos também são partes de montagem anexa, particularmente, também partes de módulos, que na linha de produção são usados como módulos e que são, particularmente, unidos ou inseridos por colagem. Particularmente, essas peças de montagem anexa são usadas na construção de meios de transporte. Por exemplo, essas peças de

montagem anexa são cabines de motorista de caminhões ou de locomotivas ou tetos corrediços de automóveis. De preferência, no caso desses artigos, trata-se de vidros de janela de meios de transporte, particularmente, de vidros de janela de automóveis e caminhões.

5 EXEMPLOS

Produção das composições promotoras de aderência

De acordo com as quantidades na Tabela 1, foi carregada a resina de poliéster A no solvente ou em uma parte do mesmo. Depois, o poliisocianato B e/ou o Voranate® M580 (MDI polimérico com teor de monômero de 34% em peso), eventualmente, no restante do solvente, foi adicionado sob atmosfera de nitrogênio e agitação constante e agitado por 1 hora a 30°C. Subsequentemente, aqueceu-se para 40°C e agitou-se até que o teor de NCO estivesse constante. Subsequentemente, foi adicionado negro-de-fumo e misturado com esferas de vidro em uma lata fechável de modo hermético e misturado intimamente durante 1 hora, com ajuda de um aparelho agitador Red Devil.

Depois da mistura, as esferas de vidro foram separadas e a composição promotora de aderência foi envasada em um frasco de alumínio de fechamento hermético.

	<i>Ref-1</i>	<i>Ref-2</i>	<i>Ref-3</i>	<i>Ref-4</i>	<i>Ref-5</i>	1	2	3
Vitel® 2200B	8,2	11,2	8,7	8,7	8,2	10,0	9,4	10,1
Desmodur® N3300		13,1	5,1	3,4		5,8	3,6	3,9
Desmodur® L 75			8,3				5,9	
Desmodur® RFE				20,4				11,8
Voranate® M580	8,0				2,7	4,1	2,6	2,8
Solvente	77,8	66,7	68,9	58,6	83,1	71,0	69,5	62,4
Negro-de-fumo	6,0	9,0	9,0	9,0	6,0	9,0	9,0	9,0
Total	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Composto que contém grupos NCO	8,0	13,1	13,4	23,7	2,7	10,0	12,1	18,5
MDI monomérico	2,72				0,92	1,41	0,88	0,95
[NCO]:[OH] ¹⁾	88:1	75:1	75:1	75:1	30:1	75:1	75:1	75:1

20 Tabela 1. Composições promotoras de aderência (todos os dados em % em peso, com exceção de ¹⁾ [NCO]:[OH] em mol/mol).

Procedimento de teste

Aplicação e endurecimento

As composições promotoras de aderência foram aplicadas, em cada caso, sobre diversos substratos por meio de um pincel como pintura preliminar. Depois de 30 minutos de tempo de evacuação de ar, os adesivos foram aplicados como cordão redondo com uma prensa de bisnaga e um bocal sobre a superfície de verniz ou matéria sintética, revestida com a composição promotora de aderência. As temperaturas do adesivo na aplicação perfizeram 45°C para "SF-250 DM-2", 80°C para "STUF", 23°C para "SF-555" e 60°C para "SF-655 WM".

Subsequentemente, o adesivo foi endurecido durante 7 dias a 23°C e 50% de umidade relativa do ar (armazenamento climático à temperatura ambiente: "AC") e um terço do cordão foi testado por meio do teste de aderência descrito abaixo. Depois, a amostra foi posta na água, a 23°C, durante mais 7 dias (armazenamento na água: "AA"). Subsequentemente, foi testada a aderência pelo teste do cordão para um outro terço do cordão. Depois, os substratos envernizados foram expostos durante mais 7 dias a um clima de condensação de água, de 100% de umidade do ar relativa e 40°C ("CA"), ou, no caso de substratos de matéria sintética, a um clima de calor e umidade, de 100% de umidade do ar relativa e 70°C ("CC") e, depois, foi determinada a aderência do último terço do cordão.

Vernizes

Foram usadas chapas com os seguintes vernizes de cobertura:

- HDCT 4041 de PPG ("HDCT4041");
- RK 8046 de DuPont ("RK8046");
- RK4126 de DuPont ("RK4126").

Esses vernizes são tintas automotivas da nova geração. Esses vernizes apresentam um comportamento de aderência insuficiente para adesivos de poliuretano de um componente, sem tratamento prévio por meio de composições promotoras de aderência.

Matérias sintéticas

Foram usadas as seguintes matérias sintéticas

- PVC de Rocholl;
- ABS de Rocholl;
- PMMA de Rocholl;
- PC de Rocholl.

5 Adesivos

Foram usados os seguintes adesivos, obteníveis comercialmente de Sika Schweiz AG:

- Sikaflex®-250 DM-2 "SF-250 DM-2"; adesivo de poliuretano de um componente, de módulo alto;
- 10 • SikaTack®-Ultrafast "STUF"; adesivo de poliuretano de um componente, de módulo baixo;
- Sikaflex®-655 WM "SF-655 WM"; adesivo de poliuretano de um componente, "de fusão a quente";
- Sikaflex®-555 "SF-555"; adesivo de poliuretano de um compo-
- 15 nente, terminado com grupos silano.

Teste de aderência ("teste do cordão")

- A aderência do adesivo foi testada por meio do "teste do cordão". Nesse caso, faz-se um entalhe na extremidade do cordão, pouco acima da superfície de aderência. A extremidade entalhada do cordão é pre-
- 20 dida com um alicate de ponta redonda e puxada da base. Isso ocorre por enrolamento cuidadoso do cordão sobre a ponta do alicate, bem como por colocação de um corte até a base nua, perpendicularmente à direção de tração do cordão. A velocidade de retirada do cordão deve ser escolhida de tal modo que a cerca de cada 3 segundos precisa ser feito um corte. O trajeto
- 25 de teste precisa corresponder a pelo menos 8 cm. É determinado o adesivo que permanece sobre a base, depois da retirada do cordão (ruptura de coesão). A avaliação das propriedades de aderência dá-se por avaliação da parte coesiva da superfície de aderência:

- 1 = > 95% de ruptura de coesão
- 30 2 = 75-95% de ruptura de coesão
- 3 = 25-75% de ruptura de coesão
- 4 = < 25% de ruptura de coesão

	4												
	1	2P	1	5P	3P	2P	5P	1	1	5P	1	1	4P
	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
PC	Ref-1	3P	3P	5P	1	1	3P	2	1	3P	2P	1	1
	Ref-2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ref-3	1	1	2ED	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Ref-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 2. Resultados de aderência de diferentes adesivos sobre substratos de matéria sintética diferentes, depois de armazenamentos diferentes. ²⁾

HVZ = composição promotora de aderência.

Substrato	APC 2)	SF-250 DM-2			STUF			SF-655 WM			SF-555		
		RT	WS	WCS	RT	WS	WCS	RT	WS	WCS	RT	WS	WCS
HDCT 4041	Ref-1	3P	2P	3P	1	2P	3P	2P	3P	2P	3P	3P	4P
	Ref-2	1	1	1	3P	3P	3P	2P	4P	3P	5	5P	5P
	Ref-3	3P	2P	3P	3P	3P	3P	3P	3P	4P	2P	3P	5P
	Ref-4	2P	1	3P	2P	1	3P	2P	2P	2P	2P	2P	2ED
	Ref-5	4P	5P	5P	3P	3P	5P	4P	5P	5P	5P	5P	5P
	1	2P	1P	3P	1P	1P	3P	1P	1P	3P	3P	2P	3P
	2	3P	1P	3P	2P	2P	2P	3P	2P	2P	2P	2P	5P
	3	2P	1	2P	1P	1P	2P	2P	2P	3P	2P	1	1P
RK 8046	Ref-1	2P	2P	2L	1	1	2L	1	2L	2L	1	1	2L
	Ref-2	1	1	2L	1	1	2L	2P	1	2L	4P	5P	5P
	Ref-3	1	2L	4P	3P	3L	4P	2P	2P	4P	2P	5P	5P

	Ref-4	1	1	2L	1	1	2L	1	1	2L	2P	1	2L
	1	1	1L	1L	1	1	2L	1	1	2L	2P	2P	2L
	2	2P	1L	2L	1P	1	2L	1P	1	2L	2P	1P	4P
	3	1	1	2L	1	1	2L	1	1	2L	2P	1	2L
RK 4126	Ref-1	3P	2P	1	2P	2P	1	2P	2P	1	2P	1	1
	Ref-2	1	1	1	4P	2P	1	4P	4P	2P	5P	5P	5P
	Ref-3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2P	2P	5P
	Ref-4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3P	1P	2P
	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1P	2P	5P
	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabela 3. Resultados de aderência de diferentes adesivos sobre substratos envernizados diferentes, depois de armazenamentos diferentes. ²⁾ HVZ = composição promotora de aderência.

Resultados

- 5 Os resultados de aderência estão resumidos nas Tabelas 2 e 3. Eles mostram que os exemplos de acordo com a invenção apresentam uma aderência extremamente boa sobre matérias sintéticas e substratos envernizados. Particularmente os Exemplos 2 e 3, que apresentam um teor de MDI monomérico de menos de 1% em peso, mostram uma aderência particularmente boa, apesar do teor pequeno de MDI monomérico.
- 10

REIVINDICAÇÕES

1. Composição promotora de aderência, que contém pelo menos um aglutinante que apresenta pelo menos um grupo isocianato, que é produzida de uma mistura de

5 a) pelo menos uma resina de poliéster A, que apresenta pelo menos um grupo OH;

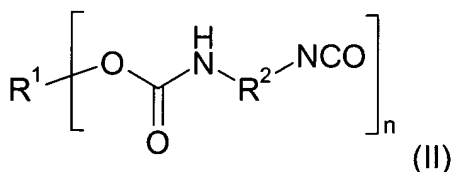
b) pelo menos um difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI);

c) pelo menos um poli-isocianato B, que é escolhido do grupo que consiste em

10 biuretos de poli-isocianatos;

isocianuratos de poli-isocianatos;

poliuretanos da fórmula (II);



sendo que R^1 representa um radical orgânico de valor n;

15 R^2 representa um radical orgânico, alifático, cicloalifático ou aromático;

e n representa um valor de 2 a 8, particularmente, 2, 3 ou 4;

sendo que o teor do difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI) na composição promotora de aderência é $\leq 2\%$ em peso, com relação
20 ao peso da composição promotora de aderência total.

2. Composição promotora de aderência de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, difenilmetanodi-isocianato polimérico (PMDI).

3. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer
25 uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a resina de poliéster A pode ser produzida de pelo menos um ácido dicarboxílico e pelo menos um glicol.

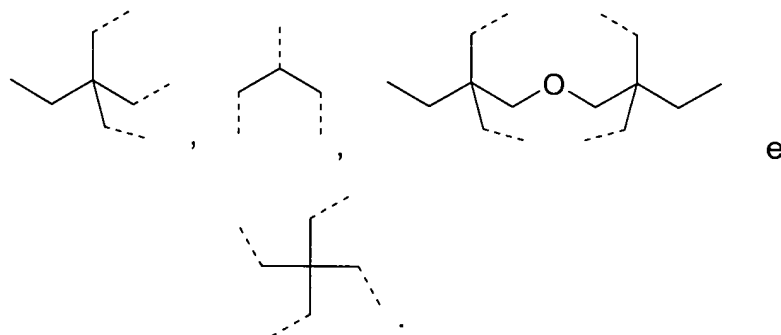
4 Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a resina
30 de poliéster A apresenta um índice de OH entre 1 e 10 mg de KOH/g, parti-

cularmente, entre 2 e 9 mg de KOH/g, de preferência, entre 3 e 6 mg de KOH/g.

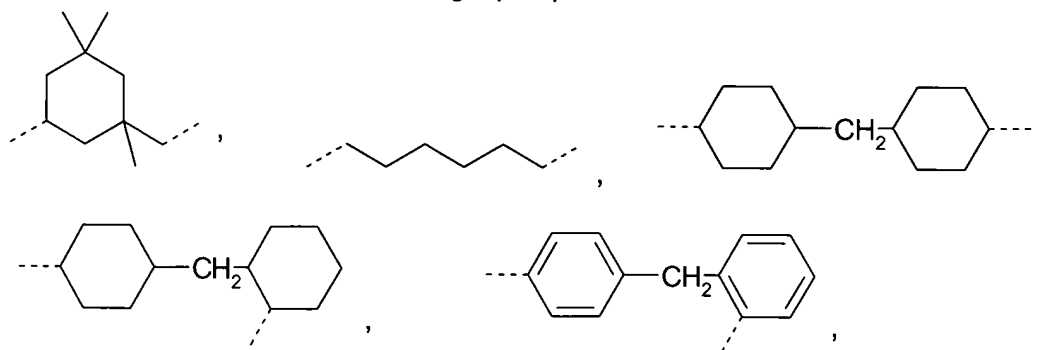
5. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o teor do difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI) perfaz $\leq 1\%$ em peso, particularmente, $\leq 0,9\%$ em peso, com relação ao peso da composição promotora de aderência total.

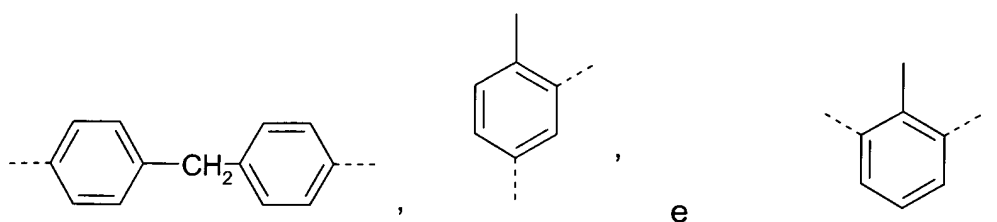
6. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o isocianurato é um isocianurato alifático, particularmente, um isocianurato de 1,6-hexametilenodi-isocianato (HDI).

7. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que R^1 representa um radical orgânico, alifático, com 2 a 15 átomos de C, de preferência, representa um radical escolhido do grupo que consiste em

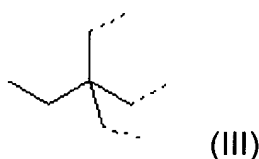


8. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que R^2 representa um radical orgânico, alifático, cicloalifáticos ou aromático, particularmente, um radical escolhido do grupo que consiste em

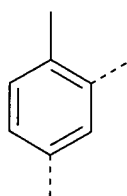




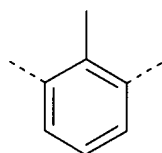
9. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que R^1 representa um radical da fórmula (III)



5 e R^2 representa um radical da fórmula (IVa) ou (IVb)



(IVa)



(IVb).

10. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a proporção em peso do difenilmetanodi-isocianato monomérico (MDI) no peso total de todos os compostos que apresentam grupos isocianato na composição promotora de aderência situa-se entre 1 e 20% em peso, particularmente, entre 1 e 10% em peso, de preferência, entre 2 e 8% em peso.

15 11. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a proporção de resina de poliéster A perfaz 1-30% em peso, particularmente, 2-20% em peso, de preferência, 5-12% em peso, da composição promotora de aderência total.

20 12. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a resina de poliéster A e todos os grupos que apresentam grupos isocianato, particularmente, todos os poli-isocianatos B, são usados em uma relação tal que a relação estequiométrica dos grupos NCO para a dos grupos OH se situa no âmbito entre 30:1 e 100:1, particularmente, entre 50:1 e 100:1, de

preferência, entre 60:1 e 90:1, de modo especialmente preferido, entre 70:1 e 80:1.

13. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o poliuretano da fórmula (II) apresenta um peso equivalente de isocianato de 150-300 g/eq, particularmente, de 200-250 g/eq.

14. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, tris(p-isocianatofenil)-tiofosfato.

15. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, pelo menos um solvente.

16. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, pelo menos um silano da fórmula $R^5-Si(R^6)_a(OR^7)_{3-a}$, sendo que R^5 representa uma alquila, com pelo menos um grupo funcional, particularmente, um grupo epóxi, éster de (met)acrilato, amina ou vinila; R^6 representa um radical de alquila, com 1 a 6 átomos de C; R^7 representa um radical de alquila, com 1 a 4 átomos de C, particularmente, metila ou etila; e a representa um valor de 0,1 ou 2, particularmente, um valor de 0.

17. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição promotora de aderência contém, adicionalmente, pelo menos um negro-de-fumo.

18. Composição promotora de aderência de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a proporção de aglutinante perfaz 5-50% em peso, particularmente, 10-30% em peso, de preferência, 15-25% em peso, da composição promotora de aderência total.

19. Uso de uma composição promotora de aderência como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 18, como pintura preliminar para adesivos e/ou agentes de vedação.

20. Substrato revestido com uma composição promotora de aderência como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que o substrato é escolhido do grupo que consiste em matéria sintética, vidro, cerâmica de vidro, metal, metal revestido com verniz, liga metálica e liga metálica revestida com verniz.

21. Processo para colagem ou para vedação, que compreende as etapas

i) aplicação de uma composição promotora de aderência como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 18 sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii) aplicação de um adesivo ou agente de vedação sobre a composição promotora de aderência evacuada de ar, que se encontra sobre o substrato S1;

iii) contato do adesivo ou do agente de vedação com um segundo substrato S2;

ou

i') aplicação de uma composição promotora de aderência como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 18, sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii') aplicação de um adesivo ou agente de vedação sobre a superfície de um segundo substrato S2;

iii') contato do adesivo ou do agente de vedação com a composição promotora de aderência, que se encontra sobre o substrato S1;

ou

i'') aplicação de uma composição promotora de aderência como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 18 sobre um substrato S1 a ser colado ou vedado;

ii'') evacuação de ar da composição promotora de aderência;

iii'') aplicação de um adesivo ou agente de vedação entre as su-

perfícies do substrato S1 e S2,

sendo que o segundo substrato S2 consiste no mesmo material ou em um material diferente do substrato S1.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o substrato S1 e/ou S2 é uma matéria sintética, escolhida do grupo que consiste em cloreto de polivinila (PVC), copolímero de acrilnitrila-butadieno-estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA) e policarbonato (PC).

23. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 e 22, caracterizado pelo fato de que o substrato S1 é um metal revestido ou uma liga metálica revestida, de preferência, um metal ou uma liga metálica, que está revestida com um verniz, particularmente, com um verniz de cobertura automotivo.

24. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 23, caracterizado pelo fato de que o substrato S2 é um vidro ou cerâmica de vidro.

25. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 24, caracterizado pelo fato de que à etapa iii), iii') ou iii'') segue-se uma etapa iv) do endurecimento do adesivo ou agente de vedação.

26. Artigo, que foi colado ou vedado conforme o processo como definido em qualquer uma das reivindicações 21 a 25.

27. Artigo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que o artigo é uma obra de construção, particularmente, de uma obra de construção de construções acima do solo ou construções subterrâneas, ou um produto industrial, ou um produto de consumo, particularmente, uma janela, uma máquina doméstica, ou um meio de transporte, particularmente, um veículo para água ou para terra, de preferência, um automóvel, um ônibus, um caminhão, um trem ou um navio, de preferência, ou uma parte de montagem anexa de um meio de transporte.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO PROMOTORA DE ADERÊNCIA PARA SUBSTRATOS POLIMÉRICOS"**.

A presente invenção refere-se a composições promotoras de aderência, que contêm pelo menos um aglutinante que apresenta grupos isocianato. Esse aglutinante específico é produzido de uma mistura de uma resina de poliéster A, pelo menos um difenilmetanodi-isocianato monomérico, bem como pelo menos um poli-isocianato B, sendo que a proporção de MDI monomérico perfaz $\leq 2\%$ em peso da composição total. Essas composições promotoras de aderência são particularmente apropriadas para vernizes automotivos da nova geração e são altamente desejáveis tanto ecologicamente como toxicologicamente, devido ao baixo teor de difenilmetanodi-isocianato (MDI) das mesmas.