

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

(21) **PI0619287-4 A2**

(22) Data de Depósito: 23/10/2006
(43) Data da Publicação: 27/09/2011
(RPI 2125)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 77/22
C09J 183/00

(54) Título: COMPOSIÇÃO ADESIVA, MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS E MÉTODO PARA LIGAR VIDRO A UM SUBSTRATO

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2005 US 60/730,194

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc.

(72) Inventor(es): Huide D. Zhu, Matthew B. Feldausch, Syed Z. Mahdi

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2006041344 de 23/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/050538 de 03/05/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADESIVA, MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS, E MÉTODO PARA LIGAR VIDRO A UM SUBSTRATO A invenção é uma composição adesiva compreendendo: (a) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade silano compreendendo uma cadeia principal de poliéter ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de silanol; (b) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade isocianato compreendendo uma cadeia principal de poliéter e parcelas isocianato; (c) um ou mais compostos orgânicos de estanho ou titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo um éster fosfato de hidrocarbila ou um éster sulfonato de hidrocarbila, ou uma mistura dos mesmos; e (d) uma amina terciária ou um ácido orgânico fortes anidro que seja miscível com o pré-polímero e melhore a ligação do adesivo a um substrato sem primer revestido. Numa incorporação, a invenção é um método para unir dois ou mais substratos usando as composições adesivas da invenção. O processo compreende aplicar um adesivo tal como aqui descrito a um ou mais dos substratos; contatar os substratos com o adesivo disposto entre os substratos; e permitir que o adesivo cure.



PI0619287-4

"COMPOSIÇÃO ADESIVA, MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS E MÉTODO PARA LIGAR VIDRO A UM SUBSTRATO"

Histórico da invenção

Esta invenção refere-se a uma composição de adesivo
5 compreendendo uma mistura de um ou mais pré-polímeros de funcionalidade silano e de um ou mais pré-polímeros de funcionalidade isocianato, e a um método para ligar dois ou mais substratos uns aos outros usando a composição de adesivo. Preferivelmente, liga-se uma janela a um flange
10 de janela usando o adesivo da invenção.

Usam-se composições vedantes de poliuretano para ligar substratos não porosos, tal como vidro, a substratos não porosos; estes estão descritos em Berger et al., patente U.S. nº 4.374.237 e em Rizk et al., patente U.S. nº
15 4.687.533, ambas as quais aqui se incorporam por referência. Berger et al., na patente U.S. nº 4.374.237 descrevem um vedante de poliuretano contendo polímeros de uretano que ainda reagiram com compostos de amina secundária contendo dois grupos silano. Rizk et al.,
20 patente U.S. nº 4.687.533, descrevem um vedante de poliuretano contendo pré-polímeros de uretano contendo grupos silano que foram preparados reagindo um poliisocianato tendo pelo menos três grupos isocianato com menos que uma quantidade equivalente de um
25 alcoxissilano tendo um grupo terminal contendo átomos de hidrogênio ativos com grupos isocianato para formar um isocianatossilano tendo pelo menos dois grupos isocianato que não reagiram. Numa segunda etapa, mistura-se o isocianatossilano com poliisocianato adicional e a
30 mistura reage com um poliol para formar um pré-polímero de poliuretano tendo grupos isocianato terminais e grupos alcoxissilano pendentos.

Hattori et al., EP 856.569 divulgam o uso de polímero de polioxialquileno terminado com silanos tendo grupos
35 hidrolisáveis ligados no mesmo misturado com um polímero de polioxialquileno não tendo nenhum grupo reticuladores para ligar vidro a metal. Wu, patente U.S. nº 6.649.016

divulgam um adesivo que liga substratos sem primer a substratos pintados compreendendo: (A) um ou mais polímeros tendo uma cadeia principal flexível e parcelas silano capazes de condensação de silanol; (B) um ou mais titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo ésteres fosfato de hidrocarbila e/ou ésteres sulfonato de hidrocarbila; e (C) um ácido orgânico forte anidro que é miscível com o polímero e melhora a ligação do adesivo a um substrato revestido na ausência de um primer. Hsieh et al., patente U.S. nº 6.015.475 divulga uma composição adesiva baseada em pré-polímero com funcionalidade isocianato que liga substratos sem primer a substratos pintados.

Se usam tais vedantes para ligar substratos de vidro a substratos pintados. Tipicamente, um primer de vidro separado compreendendo uma solução de um ou mais silanos é aplicado tipicamente no substrato de vidro antes da aplicação do adesivo. Este é o caso na maioria das operações de montagem de veículo para ligar o pára-brisa e a janela traseira no veículo. O uso de um primer em operações de montagem é indesejável pelo fato de introduzir uma etapa extra, custo adicional e expor os operadores de linha de montagem a substâncias químicas adicionais.

Os produtores de automóveis procuram um adesivo para ligar vidro num veículo que cure rapidamente a fim de que o veículo possa se movimentar sem que o vidro caia ou escorregue do local desejado. Adicionalmente, é importante que o adesivo mostre estabilidade antes da aplicação, que não cure antes de ser aplicado para ligar o vidro no veículo. Se o adesivo curar no sistema de liberação na planta de automóvel, a linha de montagem deve ser interrompida enquanto o sistema de liberação de adesivo for limpo. Tal interrupção é cara para as companhias automotivas e deve ser evitada. Os automóveis duram mais de 10 anos e o adesivo necessita manter sua integridade e segurar a janela no veículo por toda a vida

do veículo numa variedade de condições difíceis. Assim, há necessidade de um adesivo que possa ligar-se às tintas automotivas, especialmente difíceis de ligar tintas e vidros; que possa ligar janelas num veículo sem a
5 necessidade de usar um primer, que o adesivo também mostre forte aderência, rápido desenvolvimento de resistência adesiva, rápida capacidade de união, boa estabilidade e durabilidade de longo prazo.

Sumário da invenção

10 A invenção é uma composição adesiva compreendendo (a) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade silano compreendendo uma cadeia principal de poliéter ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de
15 isocianato compreendendo uma cadeia principal de poliéter e parcelas isocianato; (c) um ou mais compostos orgânicos de estanho ou compostos titanato ou zirconato tendo um ou mais ligantes compreendendo um éster fosfato de hidrocarbila ou um éster sulfonato de hidrocarbila, ou
20 uma mistura dos mesmos; (d) um ou mais ácidos orgânicos anidros que sejam miscíveis com o polímero e melhore a ligação do adesivo a um substrato sem primer revestido. Numa incorporação, a invenção é um método para ligar dois ou mais substratos uns aos outros usando as composições
25 de adesivo desta invenção. O processo compreende aplicar um adesivo tal como aqui descrito em um ou mais substratos; e permitir que o adesivo cure. Preferivelmente, usa-se o método para ligar vidro a um substrato revestido, por exemplo uma janela a um veículo.
30 Preferivelmente, o adesivo se liga a um frita cerâmica disposta em volta da periferia da janela. Preferivelmente, o substrato é revestido com tinta. Preferivelmente, a janela, o substrato revestido ou ambos não têm primer quando contatados com o adesivo.
35 Preferivelmente, a tinta é uma tinta resistente a ácido. O adesivo e o método da invenção permitem a ligação de vidro a um substrato revestido sem a necessidade de se

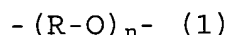
aplicar primer no vidro e/ou na superfície do substrato ao qual ele se liga. O adesivo demonstra ainda excelente aderência e resistência coesiva, excelente estabilidade antes da aplicação, rápida taxa de cura, rápida ligação e durabilidade de longo prazo.

Descrição detalhada da invenção

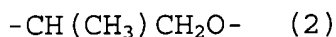
A composição de adesivo da invenção contém um polímero tendo uma cadeia principal de polioxialquileno ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de silanol. O polímero com uma cadeia principal flexível pode ser qualquer polímero de polioxialquileno ou de poliolefina com uma cadeia principal flexível que pode ser funcionalizada com uma parcela silano capaz de condensação de silanol. O polímero pode compreender ainda grupos ligantes que conectem a cadeia principal de polímero de polioxialquileno ou de poliolefina às parcelas silano. Estão entre os grupos ligantes preferidos grupos alquileno, uretano e uréia. Estão entre as cadeias principais poliméricas preferidas os poli(éteres alquilênicos). Preferivelmente, o polímero baseado em polioxialquileno ou poliolefina não contém ligações poliuretano ou poliuréia. Preferivelmente, as parcelas silano capazes de condensação de silanol se ligam à cadeia principal flexível através de ligações alquileno ou tioalquileno, preferivelmente ligações alquileno. Preferivelmente os polímeros com funcionalidade silano consistem essencialmente de unidades oxialquileno e/ou poliolefina, unidades alquileno e parcelas silano capazes de condensação de silanol. A condensação de silanol refere-se ao conjunto de reações através das quais uma parcela hidrolisável é clivada da parcela silano para formar uma parcela hidroxila que depois reage com outra parcela silano para clivar uma parcela hidrolisável e substituí-la com a cadeia principal de pré-polímero à qual a hidroxila estava ligada. Um hidrogênio é clivado da hidroxila formada na primeira hidrólise. Ligações alquileno são

parcelas hidrocarboneto alifático polivalente. Tal como usado aqui, "pré-polímero" refere-se a uma unidade polimérica que contém grupos reativos que em condições específicas são capazes de reagir para formar um polímero maior. São exemplos de pré-polímeros com funcionalidade silano úteis na invenção aqueles divulgados em Yukimoto et al., patente U.S. nº 4.906.707; em Iwakiri et al., patente U.S. nº 5.342.914; em Yukimoto et al., patente U.S. nº 5.063.270; em Yukimoto et al., patente U.S. nº 5.011.900; e em Suzuki et al., patente U.S. nº 5.650.467, todas aqui incorporadas por referência.

Mais preferivelmente, os polímeros de oxialquileno contêm pelo menos um grupo silício reativo por molécula. O polímero de oxialquileno que pode ser usado na presente invenção inclui polímeros tendo uma cadeia molecular representada pela fórmula (1):



na qual R representa um grupo alquileno bivalente tendo de 2 a 4 átomos de carbono, e preferivelmente de 2 a 3 átomos de carbono; e n representa o número de unidades de repetição. O polímero de oxialquileno pode ter uma cadeia normal ou uma estrutura ramificada, ou uma estrutura mista das mesmas. Do ponto de vista da disponibilidade, prefere-se um polímero de oxialquileno tendo uma unidade de repetição representada pela fórmula (2):

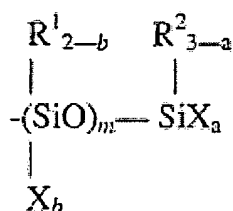


O polímero pode conter outras unidades monoméricas, mas preferivelmente compreende unidades monoméricas oxialquileno, tal como a unidade monomérica de fórmula (1), numa proporção de pelo menos cerca de 50 por cento em peso, mais preferivelmente de cerca de 80 por cento em peso, ainda mais preferivelmente de cerca de 90 por cento em peso ou maior, e muitíssimo preferivelmente todas as unidades monoméricas são unidades oxialquileno tais como aquelas descritas pela fórmula (1).

A terminologia "grupo silício reativo" ou "silano reativo capaz de condensação de silanol" significa um grupo

contendo silício no qual um grupo hidrolisável ou um grupo hidroxila se liga a um átomo de silício e que é reticulável através de reação de condensação de silanol. Os grupos silício reativos preferidos são representados

5 pela fórmula (3):



(3)

na qual cada R^1 e cada R^2 representam um grupo alquila tendo de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo arila tendo de 6 a 20 átomos de carbono, um grupo aralquila tendo de

10 7 a 20 átomos de carbono ou um grupo triorganossiloxi representado por $(\text{R}')_3\text{SiO-}$, no qual cada um dos três grupos R' , que podem ser os mesmos ou diferentes, representa um grupo hidrocarboneto monovalente tendo de 1 a 20 átomos de carbono; quando houver um ou mais de cada

15 um dos grupos R^1 ou R^2 , cada um dos grupos R^1 e R^2 poderão ser os mesmos ou diferentes, e R^1 pode ser igual a ou diferente de R^2 ; em cada ocorrência, X é, independentemente, um grupo hidroxila ou um grupo hidrolisável; em cada ocorrência, a é, independentemente,

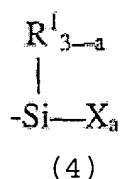
20 0, 1, 2 ou 3; e em cada ocorrência, b é, independentemente, 0, 1 ou 2; e m representa 0 ou um número inteiro de cerca de 1 a cerca de 19; sendo que a e b são escolhidos para satisfazer a relação: $a + \sum b \geq 1$.

O grupo hidrolisável representado por X não é

25 particularmente limitado e é selecionado de grupos hidrolisáveis convencionais. Os grupos hidrolisáveis preferidos são: um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo alcoxi, um grupo aciloxi, um grupo cetoximato, um grupo amino, um grupo amido, um grupo

30 amino-oxi, um grupo mercapto, e um grupo alqueniloxi. São mais preferidos: um átomo de hidrogênio, um grupo alcoxi, um grupo aciloxi, um grupo cetoximato, um grupo amino, um

grupo amido, um grupo amino-oxi, um grupo mercapto, e um grupo alqueniloxi. Os grupos alcoxi são mais preferidos por causa da facilidade de manuseio devido à sua pequena capacidade de hidrolisar, sendo muitíssimo preferido os grupos metoxi e etoxi. De um a três grupos hidroxila ou grupos hidrolisáveis podem se ligar a um átomo de silício, e $(a + \Sigma b)$ é, preferivelmente, de 1 a 5. Onde dois ou mais grupos hidroxila ou grupos hidrolisáveis estão presentes por grupo silício reativo, eles podem ser iguais ou diferentes. O grupo silício reativo pode ter um ou mais átomos de silício. Um grupo silício reativo no qual os átomos de silício se ligam para formar ligações siloxano pode ter tanto quanto 20 átomos de silício. Do ponto de vista de disponibilidade, preferem-se os grupos silício reativos representados pela fórmula (4) mostrada abaixo:



na qual R^1 , X , e a são tais como acima definidos. Preferivelmente, R^1 é grupo alquila, um grupo cicloalquila, um grupo arila, um grupo aralquila, ou um grupo triorganossiloxi de fórmula $(R')_3SiO-$ na qual R' está acima definido. Mais preferivelmente, R^1 , R^2 e R' são grupos metila, etila, ciclo-hexila, fenila ou benzila. Muitíssimo preferivelmente, R^1 , R^2 e R' são grupos metila.

O pré-polímero com funcionalidade silano contém pelo menos um e, preferivelmente, de cerca de 1,1 a cerca de 6 grupos silício reativos por molécula. Se o número de grupos silício reativos por molécula for menor que 1, o polímero terá capacidade de cura insuficiente, deixando de atingir elasticidade borrachosa satisfatória. O grupo silício reativo pode ser colocado ou na extremidade ou dentro da cadeia molecular do pré-polímero com funcionalidade silano. Um pré-polímero com funcionalidade

silano tendo o grupo silício reativo na extremidade da molécula do mesmo tende a prover um produto curado borrachoso tendo elevado limite de resistência à tração e elevada elongação.

5 Numa incorporação, o polímero flexível usado na composição de adesivo é um pré-polímero terminado por silila preparado contatando um poliol aqui descrito com isocianato silano tendo pelo menos uma parcela silano que tem ligada à mesma uma parcela hidrolisável em condições
10 tais que as parcelas hidroxila do poliol reajam com as parcelas isocianato do isocianato silano a fim de colocar uma parcela silano terminal no poliol. Os polióis que podem ser usados para preparar o pré-polímero com funcionalidade silano incluem polióis úteis para preparar
15 polímeros de poliuretanos úteis em aplicações adesivas e de elastômeros e são bem conhecidos daqueles treinados na técnica. Bhat et al., patente U.S. nº 5.672.652, vide coluna 4, linhas 5 a 60, (as partes relevantes aqui se incorporam por referência), divulgam os polióis
20 preferidos para preparar o pré-polímeros terminados por silano.

Numa incorporação, os polióis usados para preparar os pré-polímeros com funcionalidade silano são polióis de alto peso molecular preparados pelo processo que
25 compreende primeiro, contatar um ou mais iniciadores com um ou mais óxidos de alquilenos na presença de um catalisador compreendendo cálcio tendo contra-íons de carbonato e de um alcenoato de C₆-C₁₀ num solvente que não contenha átomos de hidrogênio ativos tal como divulgado
30 em McGraw et al., patente U.S. nº 6.255.434 (aqui incorporada por referência). Preferivelmente, executa-se o processo tal que se prepare um poliol tendo um peso equivalente de cerca de 1.000 a cerca de 20.000, uma polidispersão de cerca de 1,5 ou menos e um nível de
35 cálcio residual de cerca de 0 a cerca de 2.000 ppm (parte por milhão). Preferivelmente, executa-se o processo tal que a quantidade de catalisador usado seja suficiente a

fim de que o catalisador residual remanescente no poliol após o término da reação seja de cerca de 0 ppm ou maior, preferivelmente de cerca de 1 ppm ou maior, mais preferivelmente de cerca de 200 ppm ou maior, ainda mais preferivelmente de cerca de 300 ppm ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 400 ppm ou maior, e preferivelmente de cerca de 2.000 ppm ou menos, mais preferivelmente de cerca de 1.000 ppm ou menos, ainda mais preferivelmente de cerca de 800 ppm ou menos, e

10 muitíssimo preferivelmente de cerca de 400 ppm ou menos. Em algumas incorporações, pode ser desejável remover todo o catalisador residual onde o catalisador não seja necessário numa reação adicional e onde o catalisador possa afetar as propriedades do adesivo final. Nesta

15 invenção, também podem ser usados os poliéteres polióis baseados em polioxialquileno preparados usando catalisadores de cianeto metálico duplo. Eles são especialmente atraentes devido ao seu baixo nível de insaturação.

20 Os oxialquileno polióis (poliéteres polióis) usados na invenção têm, preferivelmente, pesos moleculares médios ponderais de cerca de 1.000 ou maiores, mais preferivelmente de cerca de 2.000 ou maiores, ainda mais preferivelmente de cerca de 3.000 ou maiores, ainda mais

25 preferivelmente de cerca de 6.000 ou maiores, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 10.000 ou maiores. Os oxialquileno polióis usados na invenção têm, preferivelmente, pesos moleculares médios ponderais de cerca de 50.000 ou menores, mais preferivelmente de cerca

30 de 40.000 ou menores, ainda mais preferivelmente de cerca de 30.000 ou menores, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 25.000 ou menores. Preferivelmente, os oxialquileno polióis têm polidispersões de cerca de 1,5 ou menores e mais preferivelmente de cerca de 1,2 ou

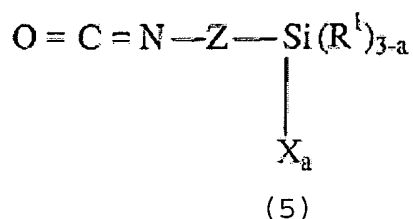
35 menores. Preferivelmente, os oxialquileno polióis também demonstram baixos níveis de insaturação, preferivelmente de cerca de 0,04 miliequivalente de insaturação por grama

de poliol ou menos e mais preferivelmente de cerca de 0,02 miliequivalente de insaturação por grama de poliol ou menos.

Cadeias principais de poliolefinas úteis aqui incluem
5 quaisquer cadeias poliméricas derivadas de olefinas que
seja de natureza flexível. Tal como usado aqui,
"flexível" significa que o polímero tem uma temperatura
de transição vítrea menor ou igual a 20°C. As olefinas
preferíveis usadas para preparar as cadeias poliméricas
10 incluem compostos de cadeia normal e ramificada de C₁₋₁₂
tendo uma ou mais duplas ligações, incluindo misturas dos
mesmos. Estão entre as olefinas mais preferidas usadas
para preparar as cadeias poliméricas: etileno, propileno,
butileno, octeno, butadieno, isopreno e misturas dos
15 mesmos. Os polióis úteis também incluem os polímeros
tendo uma cadeia principal poliolefínica e grupos
terminais hidroxila. São exemplos de tais polióis:
polímeros de poli etileno/butileno KRATONTM tendo
hidroxilas terminais tal como o polímero líquido KRATONTM
20 L-2203.

Numa incorporação onde a cadeia principal do pré-polímero
com funcionalidade silano é um oxialquileno poliéter ou
poliolefina, tendo parcelas silício ligadas no mesmo, as
parcelas silano podem estar ligadas à cadeia principal
25 tal como aqui descrito posteriormente. O polímero
flexível com insaturação pode reagir com um composto
tendo uma parcela hidrogênio ou hidroxila ligada ao
silício sendo que a parcela silício também pode ter uma
ou mais cadeias carbônicas com insaturação no ponto de
30 insaturação por uma reação de hidrossililação. Esta
reação está descrita em Kawakubo, patente U.S. n°
4.788.254, coluna 12, linhas 38 a 61; em Isayama et al.,
patente U.S. n° 3.971.751; em Iwakiri et al., patente
U.S. n° 5.223.597; em Hirose et al., patente U.S. n°
35 4.923.927; em Iwahara et al., patente U.S. n° 5.409.995 e
em Iwahara et al., patente U.S. n° 5.567.833, aqui
incorporadas por referência.

Numa incorporação, os polióis podem reagir com um isocianatossilano para preparar pré-polímeros com funcionalidade silano reativos. Tais isocianatossilanos úteis na invenção estão descritos em Kawakubo et al.,
 5 patente U.S. n° 4.618.656 na coluna 3, linhas 24 a 24, aqui incorporada por referência. Preferivelmente, tais isocianatossilanos correspondem à fórmula (5):



na qual a, R¹ e X estão anteriormente aqui definidos. Em
 10 cada ocorrência, Z é, independentemente, uma parcela hidrocarbila bivalente de C₁₋₄₀. Preferivelmente, Z é uma parcela hidrocarbila bivalente de C₁₋₂₀, preferivelmente alquileno de C₁₋₁₀, mais preferivelmente alquileno de C₁₋₃ e muitíssimo preferivelmente metileno.

15 A reação do poliál com um organossilano pode ser executada usando processos convencionais tais como aqueles divulgados em Rizk et al., patente U.S. n° 4.625.012, aqui incorporada por referência. O uso de polióis de alto peso molecular preparados usando
 20 catalisadores de cálcio divulgados em McGraw et al., patente U.S. n° 6.255.434 permitem a preparação de poliéteres terminados por silano pela reação de isocianatossilanos com os polióis sem a adição de catalisadores adicionais. O catalisador de cálcio
 25 residual da seqüência de reação de formação de poliál acima descrita é suficiente para catalisar a reação. Se desejado, pode se usar um catalisador de poliuretano padrão tais como aqueles divulgados em Rizk et al., patente U.S. n° 4.625.012 na coluna 5, linhas 14 a 23,
 30 aqui incorporada por referência. Onde se usa um poliál de alto peso molecular, prefere-se que seja usada uma quantidade suficiente de isocianatossilano para reagir com toda a funcionalidade hidroxila do poliál. Nesta

incorporação, o pré-polímero resultante exibe estabilidade e propriedades físicas excelentes. Onde o poliol usado é um poliol de peso molecular menor, é desejável se usar menos que uma quantidade estequiométrica de isocianatossilano comparada com as 5 parcelas hidroxila, tal que o produto resultante tenha algumas parcelas hidroxila residuais no pré-polímero preparado. Isto resulta num produto que tenha melhores propriedades físicas na cura. Nesta incorporação, a razão 10 de parcelas hidroxila para parcelas isocianato dos isocianatossilanos é, preferivelmente, de cerca de 0,75:1,0 a 0,95:1,0. Noutra incorporação, o polímero é um polímero baseado em poliuretano rendo grupos silano hidrolisáveis. Tais materiais estão divulgados em Chang, 15 patente U.S. nº 4.622.369 e em Pohl, patente U.S. nº 4.645.816, cujas porções relevantes aqui se incorporam por referência.

O pré-polímero com funcionalidade silano está presente na composição de adesivo em quantidade suficiente para que o 20 adesivo seja capaz de ligar vidro a outro substrato, por exemplo, metal, plástico, um compósito ou fibra de vidro. Preferivelmente, os substratos são revestidos (pintados) e mais preferivelmente os substratos estão pintados com tintas resistentes a ácido, tais como revestimentos 25 acrílicos modificados por melamina silano, revestimentos de carbamato de melamina, revestimentos de uretano de duas partes, ou revestimentos ácidos de cura por epóxi. Os adesivos da invenção são especialmente bons para ligar janelas às tintas de carbamato de melamina e melamina 30 acrílica de uretano. Preferivelmente, o pré-polímero com funcionalidade silano está presente numa quantidade de cerca de 1 parte em peso ou maior baseada em 100 partes do adesivo, mais preferivelmente de cerca de 10 partes em peso ou maior, ainda mais preferivelmente de cerca de 20 35 partes em peso ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 30 partes em peso ou maior. Preferivelmente, o pré-polímero com funcionalidade silano está presente numa

quantidade de cerca de 70 partes em peso ou menos baseada em 100 partes em peso do adesivo, e ainda mais preferivelmente de cerca de 60 partes em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 50 partes em peso ou menos.

O sistema da invenção inclui qualquer pré-polímero com funcionalidade silano que seja projetado para uso em adesivos úteis para ligar-se em superfícies não porosas tais como metal, plástico revestido e/ou vidro. Preferivelmente estes são pré-polímeros de poliuretano com funcionalidade isocianato. Exemplos de sistemas adesivos úteis tendo tais pré-polímeros com funcionalidade isocianato estão divulgados em Berger et al., patente U.S. nº 4.374.237, Rizk et al., patente U.S. nº 4.687.533, Rizk et al., patente U.S. nº 4.780.520, Hung, patente U.S. nº 5.063.269, Chiao, patente U.S. nº 5.623.044, Bhat, patente U.S. nº 5.603.798, Hsieh, patente U.S. nº 5.852.137, Bhat, patente U.S. nº 5.976.305, patente U.S. nº 5.852.137, Wu, patente U.S. nº 6.512.033, porções relevantes das quais aqui se incorporam por referência.

Os pré-polímeros de poliuretano com funcionalidade isocianato usados na invenção podem ser pré-polímeros convencionais usados em composições adesivas de poliuretano. Numa incorporação preferida o pré-polímero com funcionalidade isocianato contém funcionalidade silano assim como funcionalidade isocianato. A preparação de pré-polímero de poliuretano tendo funcionalidades silano é bem conhecida daqueles treinados na técnica. Por exemplo, um silano tendo um átomo de hidrogênio ativo reativo com parcelas isocianato pode reagir com parcelas isocianato terminais de pré-polímeros. Preferivelmente, tal silano é um mercaptossilano ou um aminossilano e mais preferivelmente é um mercapto-trialcoxi-silano ou um amino-trialcoxi-silano. Tais produtos de reação estão divulgados nas patentes U.S. nºs 4.374.237 e 4.345.053, cujas partes relevantes aqui se incorporam por

referência. Já noutro exemplo, um silano tendo parcela átomo de hidrogênio ativo reativa com uma parcela isocianato pode reagir na cadeia principal di pré-polímero reagindo tal silano com materiais de partida durante a preparação do pré-polímero. O processo de 5 preparação de pré-polímeros contendo silano na cadeia principal está divulgado na patente U.S. nº 4.625.012, parcelas relevantes da qual aqui se incorporam por referência. Tal silano, tendo parcelas hidrogênio ativo, 10 podem reagir com um poliisocianato para formar um aduto que se mistura com o pré-polímero ou que reage com um poliisocianato de um composto tendo em média mais que uma parcela reativa com uma parcela isocianato. Preferivelmente, o aduto é um produto de reação de um 15 amino-alcoxi-silano ou mercapto-alcoxi-silano e um poliisocianato tal como descrito em Chiao, patente U.S. nº 5.623.044, aqui incorporada por referência. Um pré-polímero com funcionalidade isocianato tendo funcionalidade silano pode ser misturado com um pré- 20 polímero que não tenha funcionalidade silano. Os pré-polímeros com funcionalidade isocianato preferíveis incluem aqueles tendo uma funcionalidade isocianato média de pelo menos cerca de 2,0 e um peso molecular de pelo menos cerca de 2.000. Preferivelmente, a funcionalidade 25 isocianato média do pré-polímero é de pelo menos cerca de 2,2, e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 2,4. Preferivelmente a funcionalidade isocianato não é maior que cerca de 4,0, mais preferivelmente não maior que cerca de 3,5 e muitíssimo preferivelmente não maior que 30 cerca de 3,0. Preferivelmente, o peso molecular médio ponderal do pré-polímero é de pelo menos cerca de 2.500, e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 3.000; e preferivelmente não é maior que cerca de 40.000, ainda mais preferivelmente não maior que cerca de 20.000, mais 35 preferivelmente, não maior que cerca de 15.000 e muitíssimo preferivelmente não é maior que cerca de 10.000. Pode-se preparar o pré-polímero por qualquer

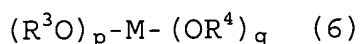
método apropriado, tal como reagindo um composto reativo com isocianato contendo pelo menos dois grupos reativos com isocianato com excesso sobre a estequiometria de um poliisocianato em condições de reação suficientes para
5 formar o pré-polímero correspondente. Vide Hsieh et al., patente U.S. nº 5.852.137, coluna 4, linha 65 até coluna 5, linha 5, aqui incorporada por referência. Os poliisocianatos preferíveis para uso na preparação do pré-polímero estão divulgados em Hsieh et al., patente
10 U.S. nº 5.852.137, coluna 2, linha 40 até coluna 3, linha 45, aqui incorporada por referência. Preferivelmente, o conteúdo de isocianato nos pré-polímeros é de cerca de 0,1 por cento em peso ou maior, mais preferivelmente de cerca de 1,0 por cento em peso ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 1,2 por cento em peso ou maior.
15 maior. Preferivelmente, conteúdo de isocianato nos pré-polímeros está na faixa de cerca de 10 por cento em peso ou menos, mais preferivelmente de cerca de 5,0 por cento em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 2,0 por cento em peso ou menos.
20 Os pré-polímeros com funcionalidade isocianato estão presentes na composição adesiva em quantidade suficiente a fim de que o adesivo seja capaz de ligar vidro ou plástico revestido ao substrato desejado tais como metal, plástico, fibra de vidro ou compósitos incluindo substratos revestidos com tinta resistente a ácido.
25 Preferivelmente, o pré-polímero com funcionalidade isocianato está presente numa quantidade de cerca de 1 parte em peso ou maior baseada em 100 partes da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 2 partes em peso ou maior, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 3 partes em peso ou maior. Preferivelmente, o pré-polímero com funcionalidade isocianato está presente numa quantidade de cerca de 70 partes em peso ou menos
30 baseada em 100 partes da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 20 partes em peso ou menos, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 10 partes em peso

ou menos.

A composição adesiva pode compreender ainda um ou mais catalisadores que catalisem a reação de condensação de silanol. Os catalisadores úteis para a reação de
5 condensação de silanol são bem conhecidos na técnica. Os catalisadores preferidos são catalisadores orgânicos de estanho, e são especialmente preferidos compostos de estanho (II) e de estanho (IV). Entre os compostos de estanho preferidos para a reação de condensação de
10 silanol estão sais de dialquil estanho (IV) de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como diacetato de dibutil estanho, dilaurato de dimetil estanho, dilaurato de dibutil estanho, maleato de dibutil estanho ou diacetato de dioctil estanho; carboxilatos de estanho, tais como
15 octilato de estanho ou naftenato de estanho; produtos de reação de óxidos de dialquil estanho e ésteres de ácido ftálico ou alcanodionas; diacetil acetonatos de dialquil estanho, tais como diacetil acetonato de dibutil estanho (comumente também referido como acetil acetonato de
20 dibutil estanho); óxidos de dialquil estanho, tal como óxido de dibutil estanho; sais de estanho (II) de ácidos carboxílicos orgânicos, tais como diacetato de estanho (II), dioctanoato de estanho (II), dietil-hexanoato de estanho (II) ou dilaurato de estanho (II); di-haletos de
25 dialquil estanho (II), tal como dicloreto de dimetil estanho; sais estanosos de ácidos carboxílicos, tais como octoato estanoso, oleato estanoso, acetato estanoso, ou laurato estanoso. Estes catalisadores de condensação de silanol podem ser usados individualmente ou em
30 combinações de 2 ou mais. Os catalisadores preferidos são os dicarboxilatos de dialquil estanho, óxidos de dialquil estanho, bis(acetil acetonatos) de dialquila, produtos de reação de óxido de dialquil estanho e ésteres de ácido ftálico ou um alcanodiona, haletos de dialquil estanho e
35 óxidos de dialquil estanho. São catalisadores ainda mais preferidos dilaurato de dibutil estanho, dilaurato de dimetil estanho, maleato de dibutil estanho, diacetato de

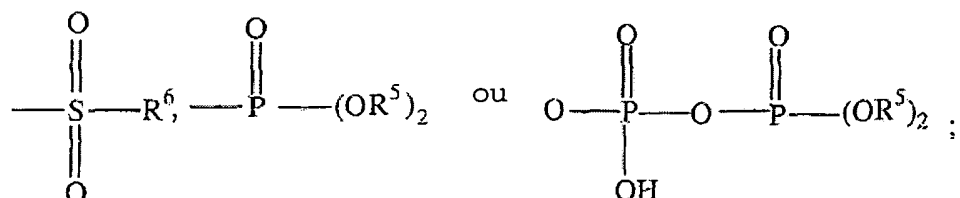
dibutil estanho, octilato de estanho, naftenato de estanho, produtos de reação de óxido de dibutil estanho e ésteres de ácido ftálico ou pentanodiona, diacetil acetonato de dibutil estanho, óxido de dibutil estanho, cloreto de dimetil estanho e similares. A quantidade de catalisador usada na formulação é aquela que facilita a cura do adesivo sem causar degradação do adesivo após a cura. A quantidade de catalisador de condensação de silanol na formulação adesiva é, preferivelmente, de cerca de 0,01 parte em peso ou maior, baseada em 100 partes da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 0,1 parte em peso ou maior, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,2 parte em peso ou mais, e preferivelmente de cerca de 5 partes em peso ou menos, ainda m, preferivelmente de cerca de 1,0 parte em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,4 parte em peso ou menos.

A composição adesiva pode conter ainda um ou mais titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo ésteres fosfato de hidrocarbila e/ou ésteres sulfonato de hidrocarbila. Os titanatos e zirconatos melhoram a velocidade de ligação ao substrato revestido e a velocidade de cura do adesivo. Os titanatos e zirconatos úteis contêm de cerca de 1 a cerca de 3 ligantes compreendendo ésteres fosfato de hidrocarbila e/ou ésteres sulfonato de hidrocarbila e de cerca de 1 a 3 ligantes hidrocarbila que podem conter ainda insaturação e heteroátomos tais como oxigênio, nitrogênio e enxofre. Preferivelmente os titanatos e zirconatos contêm de cerca de 2 a cerca de 3 ligantes compreendendo ésteres fosfato de hidrocarbila e/ou ésteres sulfonato de hidrocarbila, preferivelmente 3 de tais ligantes e cerca de 1 ou 2 ligantes hidrocarbila, preferivelmente 1 ligante hidrocarbila. Os zirconatos e titanatos preferidos correspondem à fórmula (6):



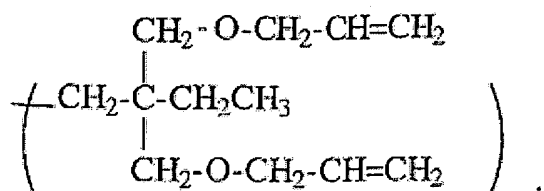
na qual: em cada ocorrência M é separadamente Ti ou Zr;

em cada ocorrência R^3 é separadamente um grupo alquila de C_1-C_{12} ou um grupo alcarila de C_{7-20} sendo que os grupos alquila ou alcarila podem conter opcionalmente um ou mais átomos de oxigênio ou insaturação; em cada ocorrência R^4 é separadamente

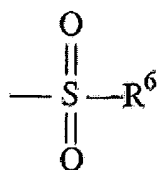


em cada ocorrência R^5 é separadamente um grupo alquila de C_1-C_{12} ou um grupo alcarila de C_{7-20} ; em cada ocorrência R^6 é separadamente um grupo alquila de C_1-C_{12} ou um grupo alcarila de C_{7-20} ; em cada ocorrência p é separadamente 1 ou 2; e em cada ocorrência q é separadamente 2 ou 3; sendo que a soma de p e q é igual a 4.

Preferivelmente M é Ti. Mais preferivelmente, em cada ocorrência R^3 é separadamente propila ou um grupo correspondendo à fórmula

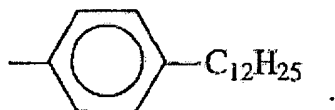


Mais preferivelmente, R^4 é



Preferivelmente, em cada ocorrência R^5 é separadamente alquila de C_1-C_{12} , mais preferivelmente alquila de C_8-10 e muitíssimo preferivelmente octila.

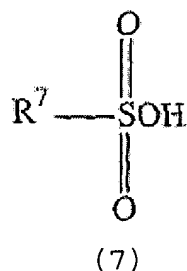
Preferivelmente, em cada ocorrência R^6 é separadamente grupo alcarila de C_{12-20} , e mais preferivelmente R^6 é



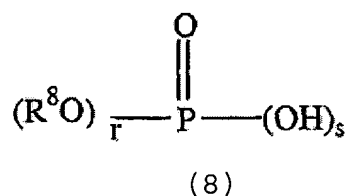
Preferivelmente, em cada ocorrência p é separadamente 1

ou 2, e muitíssimo preferivelmente 1. Preferivelmente, em cada ocorrência q é separadamente 2 ou 3, e muitíssimo preferivelmente 3. Os titanatos e zirconatos preferidos incluem tri(dioctil)pirofosfato titanato de isopropila
5 (obtenível de Kenrich Chemicals sob a denominação KR38S), (dialil)oxi tri(dodecil) benzeno sulfonil titanato de neopentila (obtenível de Kenrich Chemicals sob a designação e denominação comercial LICA 09), (dialil)oxi trioctil fosfato titanato de neopentila (obtenível de
10 Kenrich Chemicals sob a designação e denominação comercial LICA 12), (dialil)oxi tri(dodecil) benzeno sulfonil zirconato de neopentila (obtenível de Kenrich Chemicals sob a designação NZ 09), (dialil)oxi tri(dioctil) fosfato zirconato de neopentila (obtenível
15 de Kenrich Chemicals sob a designação NZ 12), e (dialil)oxi tri(dioctil) pirofosfato zirconato de neopentila (obtenível de Kenrich Chemicals sob a designação NZ 38). O titanato muitíssimo preferido é tri(dodecil) benzeno sulfonil titanato (obtenível de
20 Kenrich Chemicals sob a designação LICA 09). Os titanatos são mais preferidos que os zirconatos. O titanato ou zirconato está presente em quantidade suficiente para melhorar a velocidade de ligação (união) ao substrato revestido e a velocidade de cura do adesivo.
25 O titanato está presente numa quantidade de cerca de 0,05 parte em peso ou maior baseada em 100 partes de adesivo e muitíssimo preferivelmente 0,1 parte em peso ou maior. O titanato está presente numa quantidade de cerca de 1,0 parte em peso ou menos baseada em 100 partes de adesivo,
30 mais preferivelmente 0,4 parte em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente 0,3 parte em peso ou menos.
A composição adesiva pode compreender ainda um ácido orgânico forte anidro que seja miscível com o polímero e que melhore a ligação do adesivo a um substrato revestido
35 desprovido de primer, a uma superfície de vidro e/ou à superfície de uma frita cerâmica situada sobre uma superfície de vidro. "Miscível com o polímero" significa

que o ácido orgânico se mistura facilmente com o polímero. "Anidro" tal como usado neste contexto refere-se aos materiais que não contêm mais que quantidades de traços de água; particularmente a quantidade de água é menor que a quantidade que faz com que o polímero sofra cura significativa. O nível de cura pode ser medido pelo crescimento de viscosidade do adesivo. Preferivelmente, o crescimento de viscosidade em armazenamento, num ambiente essencialmente livre de água, por um período de 3 dias a 54°C é menor que cerca de 50 por cento, mais preferivelmente menor que cerca de 30 por cento e muitíssimo preferivelmente menor que cerca de 20 por cento. Numa incorporação preferida o ácido orgânico forte é um ácido sulfônico orgânico ou um ácido fosfórico orgânico. Preferivelmente o ácido sulfônico corresponde à fórmula (7)



Preferivelmente, o ácido fosfórico corresponde à fórmula (8)



Em cada ocorrência R^7 é, separadamente, um grupo alquila de C_{1-12} ou alcarila de C_{7-30} . Em cada ocorrência R^8 é, separadamente, um grupo alquila de C_{1-10} , arila de C_{6-12} ou arila substituído por alquila de C_{6-12} . Em cada ocorrência r é, separadamente, 1 ou 2. Em cada ocorrência s é, separadamente, 1 ou 2. A soma de r e s é 3. Preferivelmente, em cada ocorrência R^7 é, separadamente, benzila substituído por alquila ou naftila substituído por alquila. Preferivelmente, r é 2. Preferivelmente, s é 1.

Preferivelmente, cada ocorrência R^8 é, separadamente, fenila, butila ou metila. Os ácidos sulfônicos mais preferidos são o ácido dodecil benzenossulfônico, o ácido dinonil naftalenossulfônico e o ácido p-tolueno sulfônico. Um ácido sulfônico muitíssimo preferido é o ácido dodecil benzenossulfônico. Os ácidos fosfóricos mais preferidos são fosfato de dibutyla, e fosfato de difenila.

O ácido orgânico está presente numa quantidade suficiente tal que a composição adesiva seja capaz de se ligar a substratos revestidos, e preferivelmente, vidro ou fritas cerâmicas situadas sobre vidro, mais preferivelmente sem a necessidade de aplicação de um primer. Preferivelmente, o ácido orgânico está presente numa quantidade de cerca de 0,1 parte em peso ou maior, baseada em 100 partes em peso do adesivo, e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,2 parte em peso ou maior. Preferivelmente, o ácido orgânico está presente numa quantidade de cerca de 1,0 parte em peso ou menos, baseada em 100 partes em peso do adesivo, mais preferivelmente de cerca de 0,8 parte em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 0,6 parte em peso ou menos.

O adesivo também pode conter um catalisador que catalise a reação de parcelas isocianato com água ou com um composto contendo hidrogênio ativo. O catalisador pode ser qualquer catalisador organometálico conhecido do técnico treinado para a reação de parcelas isocianato com água ou com compostos contendo hidrogênio ativo. Entre os catalisadores preferidos estão compostos orgânicos de estanho e alcanatoatos metálicos. Entre os catalisadores úteis se incluem os compostos orgânicos de estanho tais como óxidos de alquil estanho, alcanatoatos estanosos, carboxilatos de dialquil estanho, e mercaptídeos de estanho. Os alcanatoatos estanosos incluem o octoato estanoso. Os óxidos de alquil estanho incluem óxidos de dialquil estanho, tal como óxido de dibutil estanho e seus derivados. Preferivelmente, o catalisador orgânico

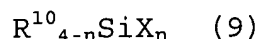
de estanho é um dicarboxilato de dialquil estanho ou um dimercaptídeo de dialquil estanho. Preferivelmente, o dicarboxilato de dialquil estanho corresponde à fórmula $(R^9OC(O))_2-Sn-(R^9)_2$ na qual, em cada ocorrência R^9 é, independentemente um grupo alquila de C_{1-10} , alquila de C_{1-3} , e muitíssimo preferivelmente metila. Os dicarboxilatos de dialquil estanho com átomos de carbono totais menores são preferidos uma vez que são catalisadores mais ativos nas composições da invenção. Os dicarboxilatos de dialquila preferidos incluem dilaurato de 1,1-dimetil estanho, diacetato de 1,1-dibutil estanho e dimaleato de 1,1-dimetil estanho. Os alcanatoatos metálicos preferidos são os alcanatoatos de bismuto, sendo mais preferidos o octoato de bismuto e o neodecanoato de bismuto. O catalisador orgânico de estanho está presente em quantidades suficientes para acelerar a cura das parcelas isocianato, mas não tanto que o catalisador catalise a degradação do adesivo curado com o passar do tempo. O catalisador orgânico de estanho está presente numa quantidade de cerca de 60 ppm ou maior baseada em 100 partes do adesivo, mais preferivelmente de 120 ppm ou maior. O catalisador orgânico de estanho está presente numa quantidade de cerca de 1,0 por cento baseada em 100 partes do adesivo, mais preferivelmente 0,5 por cento em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente 0,1 por cento em peso ou menos.

A composição adesiva da invenção pode compreender ainda promotores de aderência de silano. Preferivelmente estes compostos de silano têm parcelas de silicone hidrolisáveis e isocianato. Estes compostos estão presentes em quantidade suficiente para atingir aderência ao sistema de revestimento desejado. Os isocianato silanos preferidos incluem gama isocianato propil trimetoxi silano, gama isocianato propil metil dimetoxi silano, e gama isocianato propil trietoxi silano. Preferivelmente, os isocianato silanos estão presentes numa quantidade de cerca de 0,5 parte em peso ou maior

baseada em 100 partes do adesivo, mais preferivelmente de cerca de 3,5 partes em peso ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 5 partes em peso ou maior. Os isocianato silanos estão presentes numa quantidade de
 5 cerca de 10 partes em peso ou menos baseada em 100 partes do adesivo, mais preferivelmente de cerca de 8 partes em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 6 partes em peso ou menos.

A composição pode compreender ainda um composto desidratante contendo silicone. A patente U.S. n°
 10 4.977.228 divulga compostos desidratantes contendo silicone na coluna 10, linha 27 até a coluna 11, linha 12, aqui incorporada por referência. Usa-se o composto desidratante contendo silicone tendo três ou quatro
 15 grupos hidrolisáveis ligados ao átomo de silício para melhorar a estabilidade de armazenamento da composição polimérica curável da presente invenção, isto é, para impedir aumento de viscosidade ou gelificação durante o armazenamento. O grupo hidrolisável ligado ao átomo de
 20 silício do composto contendo silício pode ser o mesmo acima descrito juntamente com o grupo reativo contendo silício. Preferivelmente, o grupo hidrolisável do composto desidratante é mais reativo que aquele do grupo reativo contendo silício. Quando o número dos grupos
 25 hidrolisáveis ligados ao átomo de silício do composto contendo silício for menor que 3, a estabilidade de armazenamento não será melhorada suficientemente, uma vez que os grupos hidrolisáveis do composto desidratante contendo silício reagirão preferencialmente com água na
 30 composição, através da qual se melhora a estabilidade de armazenamento da composição.

Preferivelmente, os compostos desidratantes contendo silício correspondem à fórmula (9):



35 na qual, em cada ocorrência, R^{10} é separadamente um grupo hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído, e X é um grupo hidrolisável sendo que cada X

pode ser o mesmo ou diferente, e n é 3 ou 4. Preferivelmente, R^{10} é um grupo hidrocarboneto monovalente substituído ou não substituído tendo de 1 a 18 átomos de carbono. Mais preferivelmente, R^{10} é grupo

5 alquila substituído ou não substituído, grupo arila substituído ou não substituído e similares. Mais preferivelmente R^{10} é metila, etila, vinila, metacriloxi propila, fenila, metil fenila substituído ou não substituído, e similares. Prefere-se um grupo alcoxi como

10 o grupo hidrolisável X. Exemplos específicos de compostos desidratantes contendo silício preferidos incluem trimetoxissilano, tetrametoxissilano, trietoxissilano, tetraetoxissilano, metil dimetoxissilano, metil trimetoxissilano, silicato de etila, metil

15 trietoxissilano, n-propil trimetoxissilano, metil diisopropeniloxi silano, fenil dimetoxissilano, fenil trimetoxissilano, fenil trietoxissilano, vinil trimetoxissilano, vinil trietoxissilano, γ -metacriloxipropil trimetoxissilano, metil diacetoxi silano, metil

20 triacetoxi silano, γ -aminopropil trimetoxissilano, γ -aminopropil trietoxissilano, γ -mercapto propil trimetoxissilano, γ -glicidoxi propil trimetoxissilano, bis(dimetil cetoximato)-metil silano, bis(ciclo-hexil cetoximato)-metil silano, etc. Entre eles, os alquil

25 trimetoxissilanos (tal como metil trimetoxissilano) e vinil trimetoxissilano são preferíveis uma vez que eles são facilmente obteníveis e têm melhores efeitos de desidratação. O composto desidratante contendo silício está preferivelmente presente numa quantidade suficiente

30 para impedir a reação dos componentes reativos quando armazenado. Preferivelmente, o composto desidratante contendo silício está presente numa quantidade de cerca de 0,01 parte em peso ou maior por 100 partes em peso da quantidade total da composição adesiva, preferivelmente

35 de cerca de 0,1 parte em peso ou maior. Preferivelmente, o composto desidratante contendo silício está presente numa quantidade de cerca de 2 partes em peso ou menos por

100 partes em peso da quantidade total da composição adesiva, preferivelmente de cerca de 1 parte em peso ou menos. Quando a quantidade do composto desidratante contendo silício for menor que o limite inferior acima, a
5 estabilidade de armazenamento da composição polimérica curável não será suficientemente melhorada, e quando a quantidade for maior que o limite superior acima, a taxa de cura da composição diminuirá.

A composição adesiva pode conter outros aditivos,
10 comumente usados em formulações adesivas, conhecidos daqueles treinados na técnica para usar em composições adesivas. Propriedades físicas tais como viscosidade, taxas de fluxo, reologia e similares podem ser modificadas pela adição de tais materiais. Entretanto,
15 para impedir hidrólise prematura dos grupos sensíveis à umidade do pré-polímero, é preferível secar totalmente as cargas antes de misturá-las. As cargas úteis preferidas incluem cargas de reforço. As carga de reforço preferidas são bem conhecidas daqueles treinados na técnica e
20 incluem negro de fumo, dióxido de titânio, carbonato de cálcio, sílica tratada na superfície, óxido de titânio, sílica vaporizada, e talco. A carga de reforço muitíssimo preferida é o negro de fumo. Numa incorporação, pode-se usar mais que uma carga de reforço, das quais uma é negro
25 de fuma, e se usa uma quantidade suficiente de negro de fumo para prover a cor preta desejada no adesivo. Preferivelmente, a única carga de reforço usada é bloco de carbono. As cargas de reforço são usadas em quantidade suficiente para aumentar a resistência do adesivo e
30 prover propriedades tixotrópicas ao adesivo. Preferivelmente, a carga de reforço está presente numa quantidade de cerca de 1 parte em peso ou maior baseada em 100 partes em peso da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 15 partes em peso ou maior,
35 ainda mais preferivelmente de cerca de 20 partes em peso ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 25 partes em peso ou maior. Preferivelmente, a carga de

reforço está presente numa quantidade de cerca de 40 partes em peso ou menos baseada em 100 partes em peso da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 35 partes em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de
5 cerca de 33 partes em peso ou menos.

As argilas estão entre os materiais opcionais na composição adesiva. Argilas preferidas úteis na invenção incluem caulim, caulim tratado na superfície, caulim calcinado, silicatos de alumínio e silicatos de alumínio
10 anidros tratados na superfície. As argilas podem ser usadas em qualquer forma que facilite a formulação de um adesivo capaz de ser bombeado. Preferivelmente, a argila está na forma de pó pulverizado, contas secas para aspersão ou partículas finamente moídas. As argilas podem
15 ser usadas numa quantidade de cerca de 0 parte em peso ou maior baseada em 100 partes em peso da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 1 parte em peso ou maior e ainda mais preferivelmente de cerca de 6 partes em peso ou maior. Preferivelmente, as argilas são
20 usadas numa quantidade de cerca de 30 partes em peso ou menos baseada em 100 partes em peso da composição adesiva e mais preferivelmente de cerca de 20 partes em peso ou menos.

A composição adesiva desta invenção pode compreender
25 ainda plastificantes a fim de modificar as propriedades reológicas até uma consistência desejada. Tais materiais são preferivelmente livres de água, inertes a grupos reativos e compatíveis com os pré-polímeros usados no adesivo. Os plastificantes apropriados são bem conhecidos
30 na técnica e os plastificantes preferíveis incluem ftalatos de alquila, tal como ftalato de dialquila, terpeno parcialmente hidrogenado, obténível comercialmente como "HB-40"; fosfato de trioctila; plastificantes de epóxi; tolueno sulfamida; parafinas
35 cloradas; ésteres de ácido adípico; óleo de rícino; tolueno; xileno; N-metil pirolidinona; e alquil naftalenos. Os plastificantes mais preferidos são os

ftalatos de dialquila. Os muitíssimo preferidos são ftalatos nos quais o grupo aquila é uma mistura de alquilas de C₇, C₉ e C₁₁; ftalato de diisononila e ftalato de diisodecila. A quantidade de plastificante na
5 composição adesiva é aquela que dê as propriedades reológicas desejadas, que seja suficiente para dispersar o catalisador e outros componentes no sistema e que dê a viscosidade desejada. As quantidades aqui divulgadas incluem aquelas quantidades adicionadas durante a
10 preparação do pré-polímero e durante a composição do adesivo. Preferivelmente, usam-se os plastificantes na composição adesiva numa quantidade de cerca de 0 parte em peso ou maior baseada em 100 partes em peso da composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 5 partes em
15 peso ou maior, ainda mais preferivelmente de cerca de 10 partes em peso ou maior e muitíssimo preferivelmente de cerca de 15 partes em peso ou maior. Preferivelmente, usa-se o plastificante numa quantidade de cerca de 35 partes em peso ou menos baseada em 100 partes em peso da
20 composição adesiva, mais preferivelmente de cerca de 30 partes em peso ou menos e muitíssimo preferivelmente de cerca de 25 partes em peso ou menos.

Opcionalmente, a composição adesiva podem compreender ainda um tixótropo. Tais tixótropos são bem conhecidos
25 daqueles treinados na técnica e incluem alumina, calcário (pedra calcária), talco óxidos de zinco, óxidos de enxofre, carbonato de cálcio, perlita, farinha de ardósia, sal (NaCl), e ciclo dextrina. O tixótropo pode ser adicionado ao adesivo da composição numa quantidade
30 suficiente para dar as propriedades reológicas desejadas. Preferivelmente, o tixótropo está presente numa quantidade de cerca de 0 parte em peso ou maior baseada em 100 partes em peso da composição adesiva, e mais preferivelmente de cerca de 1 parte em peso ou maior.
35 Preferivelmente, o tixótropo opcional está presente numa quantidade de cerca de 10 partes em peso ou menos baseada em 100 partes em peso da composição adesiva e mais

preferivelmente de cerca de 2 partes em peso ou menos. Tal como usado aqui, todas as partes em peso relativas aos componentes da composição adesiva baseiam-se em 100 partes em peso totais da composição adesiva e todas as

5 porcentagens em peso baseiam-se no peso da composição adesiva. A composição vedante desta invenção pode ser formulada misturando os componentes juntos usando meios bem conhecidos na técnica. Geralmente, misturam-se os componentes num misturador apropriado. Tal misturação é

10 preferivelmente executada numa atmosfera inerte e na ausência de umidade atmosférica para impedir reação prematura. Pode ser vantajoso adicionar algum ou todos os plastificantes na mistura reagente para preparar o pré-polímero com funcionalidade isocianato a fim de que tal

15 mistura possa ser facilmente misturada e manuseada. Alternativamente, os plastificantes podem ser adicionados durante a misturação de todos os componentes. Uma vez formulada a composição vedante, ela pode ser embalada num recipiente apropriado tal que ela seja protegida da

20 umidade atmosférica. O contato com umidade atmosférica pode resultar em reticulação prematura do pré-polímero. Preferivelmente, usa-se a composição adesiva da invenção para ligar vidro ou plástico revestido com um revestimento resistente à abrasão a outro substrato.

25 Aplica-se a composição adesiva na superfície de vidro ou de plástico ou no outro substrato, preferivelmente na superfície de vidro ou de plástico, e seguir contatada com um segundo substrato. Em seguida, expõe-se o adesivo às condições de cura. Numa incorporação preferida, o

30 outro substrato é um substrato plástico, metálico, de fibra de vidro ou compósito que opcionalmente pode estar revestido, isto é, pintado. Este método é especialmente eficaz para substratos pintados com uma tinta resistente a ácido. Em incorporações preferidas, as superfícies nas

35 quais se aplica o adesivo são limpas antes da aplicação, vide por exemplo, as patentes U.S. n°s 4.525.511, 3.707.521 e 3.779.794, aqui incorporadas por referência.

Prepara-se o vidro limpando a superfície na qual se aplicará a composição adesiva. Para isto pode-se usar uma esfrega com solvente. Geralmente, usa-se um pano ou outro dispositivo com um solvente apropriado para limpar a superfície. Depois disso, se pode aplicar um primer na porção da janela na qual se aplicará o adesivo. Primers de vidro e métodos de aplicação de tais primers são bem conhecidos na técnica. Tipicamente, aplica-se o primer com pincel ou com um robô. Em incorporações preferidas, não é necessário um primer onde o adesivo é formulado a fim de eliminar a necessidade de um. Se for usado um primer na superfície de vidro, uma composição de primer preferida é qualquer sistema de primer de vidro conhecido que opere com sistemas adesivos de poliuretano. Exemplos de tais sistemas são: primer BETASEAL™ 43518 e primer BETASEAL™ 43520A, primer BETASEAL™ 43526 e primer BETASEAL™ 16100, obteníveis de The Dow Chemical Company. Numa incorporação preferida da invenção, o substrato é um edifício ou um automóvel. Preferivelmente, deposita-se o adesivo como uma conta sobre a porção do vidro ou uma janela de plástico revestido resistente à abrasão a ser ligado ao substrato. Numa incorporação, a conta pode ser depositada usando uma pistola de encalçar ou tipo semelhante de dispositivo de aplicação manual. Noutra incorporação, a conta pode ser depositada por um aparelho de extrusão tal como um aparelho robótico de extrusão. O adesivo se situa na porção da janela que será contatada com a estrutura à qual se ligará. Numa incorporação preferida, coloca-se o adesivo em torno da periferia de uma face da janela. Tipicamente, o adesivo está na forma de uma conta situada em torno da periferia da janela. Para pára-brisas de automóveis a conta de adesivo pode ser depositada sobre a superfície do esmalte cerâmico, conhecido como frita, situado sobre a superfície da janela situada em torno da periferia da janela. Preferivelmente, a conta é um perfil ao longo do plano de seção transversal. na incorporação onde o vidro ou

plástico é uma janela projetada para uso em automóveis, aplica-se a conta na porção do vidro ou plástico a ser contatado com o flange da janela de automóvel. A janela pode então ser colocada na estrutura com o adesivo
5 contatando tanto a janela como a estrutura. Executa-se este contato por meios bem conhecidos daqueles treinados na técnica. Em particular, a janela pode ser colocada na estrutura manualmente, pelo uso de um robô e similares. Geralmente, se aplicam os adesivos da invenção em
10 temperatura ambiente na presença de umidade atmosférica. A exposição à umidade atmosférica é suficiente para resultar na cura do adesivo. A cura pode ainda ser acelerada aplicando calor ao vedante de cura por quaisquer meios conhecidos daqueles treinados na técnica,
15 por exemplo calor de convecção, ou aquecimento por microondas. Preferivelmente, o vedante da invenção pe formulado para prover um tempo de operação de cerca de 6 minutos ou mais, mais preferivelmente de cerca de 10 minutos ou mais. Preferivelmente, o tempo de operação é
20 de cerca de 15 minutos ou menos e mais preferivelmente de cerca de 12 minutos ou menos. Além disso, o adesivo da invenção demonstra um cisalhamento sobreposto de acordo com o processo descrito em seguida após três dias ou cura a 23°C e 50% de umidade relativa (HD) de cerca de 2,48
25 Mpa (360 psi) ou maior e mais preferivelmente de cerca de 3,45 MPa (500 psi) ou maior. Preferivelmente, os adesivos da invenção demonstram um tempo livre de pegajosidade d 35 minutos ou menos. O sistema da invenção pode ser usado para ligar vidro ou plástico revestido com um
30 revestimento resistente à abrasão a outros substratos tais como metal ou plástico. Preferivelmente o plástico é revestido com uma revestimento resistente à abrasão. O plástico pode ser qualquer plástico que seja transparente, tais como policarbonato, acrílicos,
35 poliestireno hidrogenado ou copolímeros em bloco de estireno hidrogenado/dieno conjugado tendo conteúdo de estireno maior do que 50 por cento. O revestimento pode

compreender qualquer revestimento que seja resistente à abrasão tal como um revestimento de polissiloxano. Preferivelmente, o revestimento tem um aditivo pigmentado bloqueador de luz ultravioleta. Preferivelmente, a janela
5 de vidro ou plástico tem um revestimento opaco disposto na região a ser contatada com o adesivo para bloquear luz UV de atingir o adesivo.

Os pesos moleculares aqui descritos são determinados de acordo com o seguinte procedimento: determinado usando o
10 cromatógrafo de permeação em gel Waters Modelo 590. Esta unidade se conecta com detector de múltiplos comprimentos de onda e com um refratômetro diferencial para medir o volume de eluição. Usa-se uma coluna de STIROGEL para a exclusão por tamanho e ela pode determinar pesos
15 moleculares de 250 a 50.000. O peso molecular do pré-polímero é então determinado medindo o volume de eluição através desta coluna usando tetraidrofurano como solvente eluente. O peso molecular é então calculado de uma curva de calibração de peso molecular contra volume de eluição
20 obtido de uma coluna de poliestireno/polietileno glicol. Os pesos moleculares cotados são pesos moleculares médios ponderais salvo se especificado contrariamente.

Incorporações específicas

Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar mais
25 completamente a invenção, e eles não tencionam limitar a abrangência das reivindicações. Salvo se estabelecido contrariamente, todas as partes e porcentagens estão em peso.

Os seguintes são testes usados para os vedantes
30 preparados.

Teste rápido de aderência de faca

Aderência rápida de faca (QKA) é executado de acordo com o método SAE J1720. Uma conta vedante medindo 6,3 mm (largura) x 6,3 mm (altura) x 100 mm (comprimento) é
35 colocada sobre o substrato testado e o conjunto é curado por um tempo específico na condição de 23°C e 50 por cento de umidade relativa. A conta curada é então cortada

com uma lâmina de navalha através do substrato testado num ângulo de 45 graus enquanto se recua a extremidade da conta num ângulo de 180 graus. Cortam-se entalhes a cada 3 mm sobre a superfície pintada. O grau de aderência é
5 avaliado como falha adesiva (AF) e/ou falha coesiva (CF). No caso de AF, a conta curada pode ser separada da superfície de substrato testado, enquanto que em CF, a separação ocorre no interior do adesivo vedante como resultado de corte e puxão. O substrato testado pode ser
10 usado como fornecido, preparado com primers, ou pré-esfregado com isopropanol (IPA) ou nafta (NP).

Teste de cisalhamento sobreposto

Um conta de adesivo de aproximadamente 6,3 mm de largura por 8 mm de altura é aplicada ao longo da largura do
15 substrato de vidro (25 mm x 75 mm) e aproximadamente 6 mm a 12 mm da extremidade preparada. O vidro é tratado esfregando um pano contendo o primer BETASEAL™ 43518 obtenível de The Dow Chemical Company, removendo o primer BETASEAL™ 43518 com um pano limpo e em seguida aplicando
20 no vidro o primer BETASEAL™ 43520A obtenível de Dow Automotive uma unidade de negócios de The Dow Chemical Company. O substrato pintado é imediatamente colocado sobre o adesivo e permite-se que a amostra cure por 3 a 7 dias na condição de 23°C e 50 por cento de umidade
25 relativa. A amostra foi então puxada imediatamente para resistência ao cisalhamento sobreposto inicial ou após mais exposições ambientais numa taxa de 2,5 cm/min (1 polegada/minuto) com um equipamento de teste Instron. Testa-se um grupo de 3 amostras de cisalhamento
30 sobreposto e tira-se a média por condição salvo se especificado contrariamente. registra-se a carga na ruptura da amostra. Para o teste de capacidade meteorológica ("weatherability"), primeiro curam-se as amostras por 7 dias a 23°C e 50 por cento de umidade
35 relativa e depois elas são colocadas na câmara do medidor meteorológico (WOM). Para a câmara de teste usam-se as condições de SAE J1885 salvo se especificado

contrariamente.

Viscosidade

As viscosidades dos pré-polímeros aqui descritas são determinadas de acordo com o procedimento divulgado em Bhat, patente U.S. nº 5.922.809 na coluna 12 linhas 38 a 49, aqui incorporada por referência. As viscosidades de adesivos aqui descritos são determinadas usando fluxo compressivo (PF). O fluxo compressivo é o tempo que 20 gramas de adesivo leva para passar através de um orifício de 4 mm (0,157 polegada) na pressão de 552 kPa (80 psi) salvo se especificado contrariamente. O crescimento por envelhecimento pelo calor de 54°C em 3 dias é definido como o aumento de fluxo compressivo após o tratamento térmico a 54°C de 3 dias do adesivo dividido pelo fluxo compressivo inicial do adesivo.

Tempo livre de pegajosidade

Mede-se o tempo livre de pegajosidade de acordo com o seguinte procedimento de teste. Uma conta de adesivo de 150 mm de comprimento e 6 mm de diâmetro é colocada sobre um papel de liberação a 23°C e 50 por cento de umidade relativa enquanto se dispara o cronômetro. A conta é então tocada suavemente usando uma película de polietileno e registra-se o tempo gasto para a conta estar livre de pegajosidade e a película de polietileno estar limpa do contato da conta.

Tração e elongação

Distribui-se o adesivo entre dois papéis de liberação e depois se prensa numa forma circular com uma espessura de 3 mm. Após curar o adesivo a 23°C e 50 por cento de umidade relativa por 7 dias, testa-se o limite de resistência à tração e a elongação a 20 polegadas/minuto de acordo com o método ASTM D 412 com uma matriz C. O limite de resistência à tração é relatado na unidade libra/polegada² (psi) e a elongação é informada em porcentagem.

Ingredientes usados

O poliol VORANOLTM 220-056 é um diol baseado em

polioxipropileno com peso molecular (M_w) de cerca de 2000 e peso equivalente de hidroxilas (E_w) de 1000, obtenível de The Dow Chemical Company.

O poliol VORANOL™ 232-036 é um triol baseado em
5 polioxipropileno com peso molecular (M_w) de cerca de 4500 e peso equivalente de hidroxilas (E_w) de 1500, obtenível de The Dow Chemical Company.

O catalisador de estanho METACURE™ T-9 é o octoato estanoso obtenível de Air Products Chemical.

10 A N,N'-bis(3-trimetoxi silil propil)amina é obtenível de GE Silicones.

O primer BETASEAL™ 43518 é um primer de vidro contendo organossilano obtenível de The Dow Chemical Company.

O primer BETASEAL™ 43520A é um primer de vidro contendo
15 isocianato obtenível de The Dow Chemical Company.

O primer BETASEAL™ 43526 é um primer de vidro de não isocianato obtenível de The Dow Chemical Company.

ISONATE™ é o 4,4'-diisocianato de difenil metano (diisocianato de metileno difenila) (MDI) tendo um peso
20 equivalente de 125 obtenível de The Dow Chemical Company.

SILQUEST™ A-171 é o vinil trimetoxissilano obtenível de GE Silicones.

DDBSA é o ácido dodecil benzenossulfônico obtenível de Spectrum Chemicals.

25 O pré-polímero com funcionalidade silano SAX™ 400 é o poli(óxido de propileno) poliéter trifuncional com grupos terminais dimetoxi metil silila tendo um peso molecular de cerca de 20.000 obtenível de Kaneka Corporation.

Os plastificantes de ftalato de alquila são obteníveis de
30 BASF Corporation.

O isocianato propil trimetoxissilano é obtenível de GE Silicones.

O catalisador de titanato LICA™ 09 é o titanato de neopentil(dialil)oxi-tri(dodecil)benzeno sulfonila
35 obtenível de Kenrich Chemicals.

Preparação do pré-polímero de poliuretano A

Numa caldeira de 2 litros equipada com um agitador e uma

camisa de aquecimento carregaram-se 336,14 g de poliol VORANOL™ 220-56, 487,13 g de poliol VORANOL™ 232-036, e 29,58 g de plastificante de ftalato de dialquila sob proteção de nitrogênio. Misturam-se os reagentes e se aqueceu sob nitrogênio a te a mistura atingir 54°C. Quando a mistura atingiu 54°C, adicionaram-se 148,48 g de 4,4-diisocianato de difenil metano (ISONATE™ 125M) armazenado a 45°C e misturou-se. Depois se adicionou lentamente gota a gota, 0,07 g de catalisador de estanho METACURE™ T-9. A reação liberou calor e após a temperatura de reação atingir um pico, manteve-se a reação entre 80°C e 85°C por 30 minutos. Depois, o ponto de ajuste de temperatura na unidade de aquecimento foi ajustado para 60°C. Depois disso, adicionaram-se 463,25 g de ftalato de dialquila e 14,20 g de malonato de dietila. Agitou-se a mistura por 15 minutos. Depois disso, adicionou-se N,N'-bis(3-trimetoxi propil)amina (21,15 g) na caldeira e misturou-se por 60 minutos. Interrompeu-se a reação e o pré-polímero foi armazenado num recipiente hermético purgado com nitrogênio. O pré-polímero tinha uma viscosidade de 10.500 cP (centipoise) (25°C) e uma porcentagem em peso de isocianato de 1,31.

Exemplo 1

Um misturador de 1 galão foi carregado com 630 g do pré-polímero com funcionalidade silano SAX 400 e com 3 g de vinil trimetoxissilano SILQUEST™ A171 sob nitrogênio. A mistura foi desgaseificada a vácuo e misturada por 5 minutos. O vácuo foi quebrado com nitrogênio. Adicionaram-se no misturador 90 g do pré-polímero A acima descrito, 75 g de isocianato propil trimetoxissilano e 244,5 g de plastificante de ftalato de alquila. A mistura foi desgaseificada a vácuo e misturada por 5 minutos. Aplicou-se vácuo lentamente. Quando se atingiu metade do vácuo, iniciou-se a misturação para umedecer as cargas por 2 minutos. A válvula de vácuo foi então completamente aberta e a misturação continuou sob vácuo completo por 20 minutos. A mistura foi removida mediante

raspagem sob nitrogênio. Adicionaram-se na mistura 4,5 g de DDBSA juntamente com 3,0 g de LICATM 09 e aplicou-se vácuo novamente antes de misturação adicional. A mistura foi misturada a vácuo por outros 10 minutos. O vácuo foi
5 quebrado com nitrogênio e a composição adesiva foi embalada em tubos selados. O adesivo resultante tinha um fluxo compressivo inicial de 30,5 segundos. O fluxo compressivo foi de 40,5 segundos após o adesivo ter sido armazenado por 3 dias a 54°C. O tempo livre de
10 pegajosidade foi de 22 minutos a 23°C e 50 por cento de umidade relativa. A tração e a elongação foram de 722 psi e 706 por cento, respectivamente, baseadas nos métodos de teste aqui descritos anteriormente.

As amostras foram preparadas para teste (QKA) sobre
15 cupons metálicos revestidos. Colocou-se uma conta de adesivo do Exemplo 1 sobre quatro diferentes cupons metálicos revestidos medindo 2,54 cm x 10,2 cm (1 polegada x 4 polegadas). Estes cupons metálicos foram revestidos com revestimento transparente GENTM IV de
20 DuPont, com revestimento transparente GENTM VI de DuPont, com revestimento transparente de carbamato ODCTTM 8000 de PPG e com revestimento transparente de carbamato MACTM 8000 de PPG, respectivamente. Após cura de 3 dias destas amostras a 23°C e 50% de umidade relativa, executou-se
25 (QKA) e todas as amostras exibiram um modo de falha de falha coesiva de 100 por cento (ruptura da conta de adesivo e nenhuma falha adesiva na superfície de substrato).

O adesivo do Exemplo 1 pode se ligar aos cupons de vidro
30 sem o uso de um primer. Quatro amostras para QKA também foram preparadas diretamente sobre cupons de vidro com frita encurvada flexionada de bismuto/zinco. Estas amostras foram colocadas em condições de 23°C e 50% de umidade relativa por 3 dias após a aplicação do adesivo
35 ao substrato. Uma amostra foi testada com (QKA). As três amostras restantes foram expostas a três conjuntos de tratamentos, respectivamente, antes do teste QKA: (1) 10

dias de imersão em água a 32°C; (2) 14 dias a 38°C e 100% de umidade relativa; e (3) 14 dias a 90°C. Todas as amostras mostraram um modo de 100% de falha coesiva (ruptura da conta de adesivo e nenhuma falha adesiva na superfície de substrato). Foram preparadas quatro amostras para QKA tal como acima descrito exceto que havia sobre cada cupom de vidro, frita encurvada flexionada de esmalte de zinco. Todas as amostras mostraram 100% de falha coesiva (CF) nos testes descritos.

Foram preparadas amostras para o teste de cisalhamento sobreposto usando o adesivo do Exemplo 1. O primeiro substrato numa amostra de cisalhamento sobreposto foi um cupom metálico revestido com GENTM VI medindo 2,54 cm x 10,2 cm (1 polegada x 4 polegadas). Prepararam-se os cupons metálicos revestidos com GENTM VI aspergindo o revestimento transparente GENTM VI de DuPont sobre os cupons metálicos que depois foram assados a 154°C (310°F) por 30 minutos. O segundo substrato numa amostra de cisalhamento sobreposto foi um cupom de vidro de 1 polegada por 3 polegadas com uma frita de esmalte de zinco que foi revestida com o primer BETASEALTM 43518 e depois com primer BETASEALTM 43520A. As amostras de cisalhamento sobreposto foram separadas em grupos A, B e C que passaram pelas condições 1, 2 e 3 respectivamente antes do teste. Na condição 1, as amostras de cisalhamento sobreposto uma vez preparadas foram armazenadas por 3 dias a 23°C e 50% de umidade relativa. Na condição 2, as amostras de cisalhamento sobreposto colocadas por 14 dias a 38°C e 100% de umidade relativa após sua cura inicial. Na condição 3, as amostras de cisalhamento sobreposto foram colocadas por 2.000 horas na câmara do medidor meteorológico condições de SAE J1885 após sua cura inicial. Os resultados de cisalhamento sobreposto das amostras A até C estão listados na Tabela 1. Cura inicial refere-se ao armazenamento a 23°C e 50% de umidade relativa antes da amostra ser exposta às

condições reagidas.

As amostras de cisalhamento sobreposto também foram preparadas da mesma maneira que para as amostras A até C exceto que se usaram cupons metálicos que foram
 5 revestidos com revestimento de carbamato ODCT™ 8000 de PPG e assados a 154°C (310°F) por 30 minutos. Os resultados das amostras D até F foram listados na Tabela 1. A amostra G foi preparada da mesma maneira usada nas amostras de D até F exceto que os cupons de vidro foram
 10 revestidos com primer BETASEAL™ 43526 em vez de primer BETASEAL™ 43518 e primer BETASEAL™ 43520A antes de se aplicar o adesivo. O resultado de cisalhamento sobreposto para a amostra G está incluindo na Tabela 1.

Tabela 1

Amostra	Revestimentos sobre o cupom metálico	Condições de amostra	Cisalhamento sobreposto MPa (psi)	Modo de falha
A	GEN™ VI	Condição 1	3,007(436,1)	CF de 100%
B	GEN™ VI	Condição 2	3,861(560,0)	CF de 100%
C	GEN™ VI	Condição 3	3,115(451,8)	CF de 100%
D	ODCT™ 8000	Condição 1	2,881(417,8)	95% CF/5% AF
E	ODCT™ 8000	Condição 2	3,682(534,1)	CF de 100%
F	ODCT™ 8000	Condição 3	3,696(536,1)	CF de 100%
G	ODCT™ 8000	Condição 3	3,344(485,0)	CF de 100%

15 Exemplos 2 a 3 e Exemplo Comparativo 4

Prepararam-se três composições adesivas usando os componentes descritos na Tabela 2 usando o procedimento descrito no Exemplo 1. Contas (QKA) destes adesivos foram aplicadas em cupons metálicos revestidos com revestimento
 20 transparente de carbamato ODCT™ 8000 de PPG. Após cura inicial de 7 dias a 23°C e 50% de umidade relativa (RH) executou-se o teste QKA e os resultados estão incluídos na Tabela 2.

As contas QKA do Exemplo 1, Exemplo 3 e Comparativo 4
 25 também foram aplicadas em cupons de vidro transparente de 2,54 cm x 15,2 cm (1 polegada x 6 polegadas) foram revestidos com os primers BETASEAL™ 43518 e BETASEAL™ 43520A. Estas amostras QKA foram separadas em dois grupos após sua cura inicial de 7 dias a 23°C e 50% de umidade
 30 relativa (condições CT). O primeiro grupo foi checado com

teste QKA imediatamente. O segundo grupo foi colocado num forno a 110°C por diferentes períodos de tempo antes de se executar o teste QKA. Estes resultados de QKA estão listados na Tabela 3 (CF= falha coesiva; AF= falha adesiva do substrato; TF= uma película de camada fina deixada sobre o substrato após teste).

Tabela 2

Exemplo/Componente	Adesivo 1 g (%)	Adesivo 2 g (%)	Adesivo 3 g (%)	Comparativo 4 g (%)
SAX™ 400	630 (42)	675 (45)	585 (39)	735 (49)
Isocianato propil trimetoxissilano	75 (5)	75 (5)	75 (5)	75 (5)
Pré-polímero A com funcionalidade isocianato	90 (6)	45 (3)	135 (9)	0 (0)
SILQUEST™	3 (0,2)	3 (0,2)	3 (0,2)	3 (0,2)
Ftalato de alquila	244,5 (16,3)	245,25 (16,35)	247,5 (16,5)	245,25 (16,35)
Negro de fumo	450 (30)	450 (30)	447 (29,8)	435 (29)
LICA™ 09	3 (0,2)	3 (0,2)	3 (0,2)	3 (0,2)
DDBSA	4,5 (0,3)	3,75 (0,25)	4,5 (0,3)	3,75 (0,25)
Soma	(100)	(100)	(100)	(100)
Aderência de faca rápida após 7 dias a 23°C e 50% de RH em cupons metálicos revestidos com carbamato ODCT™ de PPG	100% CF	90%CF/10%AF	100% CF	100% CF

Tabela 3

Exemplo	Adesivo 1 g (%)	Adesivo 3 g (%)	Comparativo 4 g (%)
Cupom de vidro revestido com primers BETASEAL™ 43518 e BETASEAL™ 43520A Cura de 7 dias em CT	CF de 100%	CF de 100%	CF de 100%
5 dias a 110°C	CF de 100%	CF de 100%	CF de 100%
10 dias a 110°C	CF de 100%	CF de 100%	CF de 100%
13 dias a 110°C	CF de 100%	CF de 100%	CF de 100%
15 dias a 110°C	CF de 100%	CF de 100%	10%CF/90%AF
17 dias a 110°C	CF de 100%	CF de 100%	5%CF/95%AF
19 dias a 110°C	5%CF/95%TF	CF de 100%	AF de 100%
21 dias a 110°C	5%CF/95%TF	5%CF/95%TF	AF de 100%

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de: (a) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade silano compreendendo uma cadeia principal de poliéter ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de silanol; (b) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade isocianato compreendendo uma cadeia principal de poliéter e parcelas isocianato; (c) um ou mais compostos orgânicos de estanho, titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo um éster fosfato de hidrocarbila ou um éster sulfonato de hidrocarbila, ou uma mistura dos mesmos; e (d) um ou mais ácidos orgânicos fortes anidros que sejam miscíveis com os pré-polímeros e melhore a ligação do adesivo a um substrato sem primer revestido.

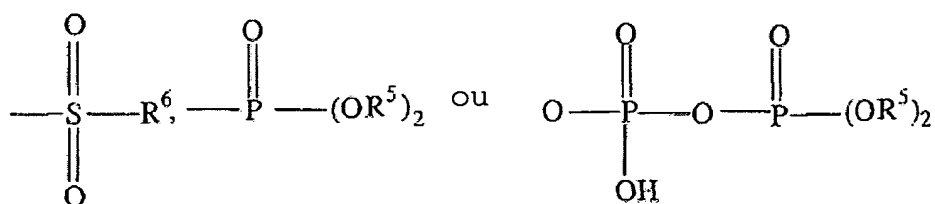
2. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pré-polímero com funcionalidade silano estar presente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 70 partes em peso e o pré-polímero com funcionalidade isocianato estar presente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 70 partes em peso baseado em 100 partes da formulação adesiva.

3. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o ácido ser um ácido fosfórico orgânico ou um ácido sulfônico orgânico.

4. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de o titanato ou o zirconato corresponder à fórmula



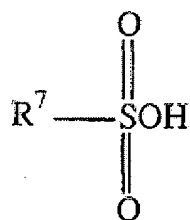
na qual: em cada ocorrência M é separadamente Ti ou Zr; em cada ocorrência R^3 é separadamente um grupo alquila de C_1 - C_{12} ou um grupo alcarila de C_7 - C_{12} ; em cada ocorrência R^4 é separadamente



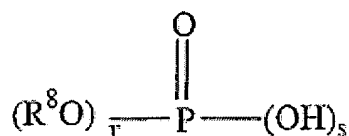
em cada ocorrência R^5 é separadamente um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; em cada ocorrência R^6 é separadamente um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou um grupo alcarila de $\text{C}_7\text{-C}_{20}$; em cada ocorrência p é separadamente 1 ou 2; e em cada ocorrência q é, separadamente 2 ou 3; sendo que a soma de p e q é igual a 4.

5. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de M ser Ti .

6. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizada pelo fato de o ácido sulfônico corresponder à fórmula



e o ácido fosfórico corresponder à fórmula



nas quais: em cada ocorrência R^7 é, separadamente, um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ou alcarila de $\text{C}_7\text{-C}_{30}$; em cada ocorrência R^8 é, separadamente, um grupo alquila de $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, arila de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ ou alcarila de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$; em cada ocorrência r é, separadamente, 1 ou 2; em cada ocorrência s é, separadamente, 1 ou 2; sendo que a soma de r e s é 3.

7. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de compreender: (a) de cerca de 20 a cerca de 70 partes em peso de um ou mais polímeros com funcionalidade silano; (b) de cerca de 2 a cerca de 20 partes em peso de um ou mais polímeros com funcionalidade isocianato; (c) de cerca de 0,05 a cerca de 0,5 parte em peso de um ou mais

titanatos ou zirconatos orgânicos; e (d) de cerca de 0,1 a cerca de 0,45 parte em peso de uma ou mais ácidos orgânicos fortes ou aminas terciárias; sendo que as partes em peso totais é 100.

- 5 8. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal do poliéter poliol usado para preparar o pré-polímero com funcionalidade silano ser de cerca de 1.000 a cerca de 50.000.
- 10 9. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal do pré-polímero com funcionalidade isocianato ser de cerca de 2.500 a cerca de 40.000.
- 15 10. Método para unir dois ou mais substratos, caracterizado pelo fato de compreender aplicar um adesivo conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1 a 9 a um ou mais dos substratos; contatar os substratos tal que o adesivo se disponha entre os substratos; e permitir
- 20 que o adesivo cure a fim de unir os substratos.
11. Método para ligar vidro a um substrato, caracterizado pelo fato de compreender: (G) aplicar um adesivo conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1 a 9 ou no vidro ou no substrato; (H) contatar o vidro e o substrato
- 25 tal que o adesivo se disponha entre o substrato e o vidro; e (I) permitir que o adesivo cure para ligar o vidro ao substrato.
12. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a janela ter uma frita
- 30 cerâmica com ou sem primer disposta em torno da periferia da janela e o adesivo estar ligado à frita cerâmica.
13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de o substrato ser o flange de um automóvel adaptado para prender uma janela
- 35 de vidro no automóvel.
14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 13, caracterizado pelo fato de o flange ser

revestido com uma tinta.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de o flange estar sem primer quando contatado com a composição adesiva.

5 16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de a janela estar sem primer quando contatada com a composição adesiva.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de o flange estar
10 revestido com uma tinta resistente a ácido.

REIVINDICAÇÕES (Original)

1. Composição adesiva, caracterizada pelo fato de compreender: (a) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade silano compreendendo uma cadeia principal de poliéter ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de silanol; (b) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade isocianato compreendendo uma cadeia principal de poliéter e parcelas isocianato; (c) um ou mais compostos orgânicos de estanho, titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo um éster fosfato de hidrocarbila ou um éster sulfonato de hidrocarbila, ou uma mistura dos mesmos; e (d) um ou mais ácidos orgânicos fortes anidros que sejam miscíveis com os pré-polímeros e melhore a ligação do adesivo a um substrato sem primer revestido.

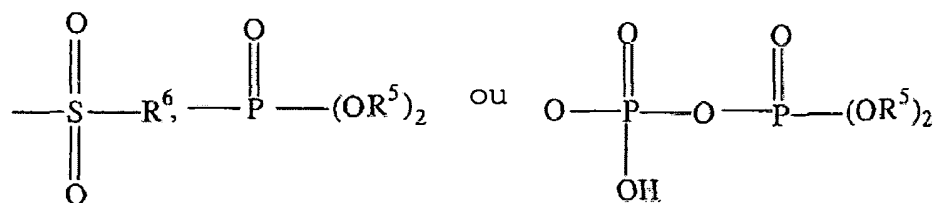
2. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o pré-polímero com funcionalidade silano estar presente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 70 partes em peso e o pré-polímero com funcionalidade isocianato estar presente numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 70 partes em peso baseado em 100 partes da formulação adesiva.

3. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de o ácido ser um ácido fosfórico orgânico ou um ácido sulfônico orgânico.

4. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de o titanato ou o zirconato corresponder à fórmula



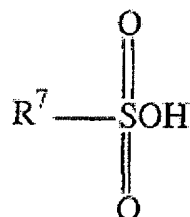
na qual: em cada ocorrência M é separadamente Ti ou Zr; em cada ocorrência R^3 é separadamente um grupo alquila de C_1-C_{12} ou um grupo alcarila de C_7-12 ; em cada ocorrência R^4 é separadamente



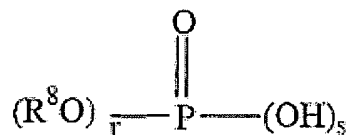
em cada ocorrência R^5 é separadamente um grupo alquila de C_1 - C_{12} ; em cada ocorrência R^6 é separadamente um grupo alquila de C_1 - C_{12} ou um grupo alcarila de C_7 - $_{20}$; em cada ocorrência p é separadamente 1 ou 2; e em cada ocorrência q é, separadamente 2 ou 3; sendo que a soma de p e q é igual a 4.

5. Composição adesiva, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de M ser Ti .

6. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 ou 5, caracterizada pelo fato de o ácido sulfônico corresponder à fórmula



e o ácido fosfórico corresponder à fórmula



nas quais: em cada ocorrência R^7 é, separadamente, um grupo alquila de C_1 - $_{12}$ ou alcarila de C_7 - $_{30}$; em cada ocorrência R^8 é, separadamente, um grupo alquila de C_1 - $_{10}$, arila de C_6 - $_{12}$ ou alcarila de C_6 - $_{12}$; em cada ocorrência r é, separadamente, 1 ou 2; em cada ocorrência s é, separadamente, 1 ou 2; sendo que a soma de r e s é 3.

7. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de compreender: (a) de cerca de 20 a cerca de 70 partes em peso de um ou mais polímeros com funcionalidade silano; (b) de cerca de 2 a cerca de 20 partes em peso de um ou mais polímeros com funcionalidade isocianato; (c) de

cerca de 0,05 a cerca de 0,5 parte em peso de um ou mais titanatos ou zirconatos orgânicos; e (d) de cerca de 0,1 a cerca de 0,45 parte em peso de uma ou mais ácidos orgânicos fortes ou aminas terciárias; sendo que as
5 partes em peso totais é 100.

8. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal do poliéter poliol usado para preparar o pré-polímero com funcionalidade silano ser de
10 cerca de 1.000 a cerca de 50.000.

9. Composição adesiva, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio ponderal do pré-polímero com funcionalidade isocianato ser de cerca de 2.500 a cerca
15 de 40.000.

10. Método para unir dois ou mais substratos, caracterizado pelo fato de compreender aplicar um adesivo conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1 a 9 a um ou mais dos substratos; contatar os substratos tal
20 que o adesivo se disponha entre os substratos; e permitir que o adesivo cure a fim de unir os substratos.

11. Método para ligar vidro a um substrato, caracterizado pelo fato de compreender: (A) aplicar um adesivo conforme definido por qualquer uma das reivindicações 1 a 9 ou no
25 vidro ou no substrato; (B) contatar o vidro e o substrato tal que o adesivo se disponha entre o substrato e o vidro; e (C) permitir que o adesivo cure para ligar o vidro ao substrato.

12. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a janela ter uma frita cerâmica com ou sem primer disposta em torno da periferia da janela e o adesivo estar ligado à frita cerâmica.
30

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de o substrato ser o
35 flange de um automóvel adaptado para prender uma janela de vidro no automóvel.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

de 1 a 13, caracterizado pelo fato de o flange ser revestido com uma tinta.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de o flange estar sem primer quando contatado com a composição adesiva.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de a janela estar sem primer quando contatada com a composição adesiva.

17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 11 a 14, caracterizado pelo fato de o flange estar revestido com uma tinta resistente a ácido.

Rec 9287-4

RESUMO

"COMPOSIÇÃO ADESIVA, MÉTODO PARA UNIR DOIS OU MAIS SUBSTRATOS, E MÉTODO PARA LIGAR VIDRO A UM SUBSTRATO"

A invenção é uma composição adesiva compreendendo: (a) um
5 ou mais pré-polímeros com funcionalidade silano compreendendo uma cadeia principal de poliéter ou de poliolefina e parcelas silano capazes de condensação de silanol; (b) um ou mais pré-polímeros com funcionalidade isocianato compreendendo uma cadeia principal de poliéter
10 e parcelas isocianato; (c) um ou mais compostos orgânicos de estanho ou titanatos ou zirconatos tendo um ou mais ligantes compreendendo um éster fosfato de hidrocarbila ou um éster sulfonato de hidrocarbila, ou uma mistura dos mesmos; e (d) uma amina terciária ou um ácido orgânico
15 fortes anidro que seja miscível com o pré-polímero e melhore a ligação do adesivo a um substrato sem primer revestido. Numa incorporação, a invenção é um método para unir dois ou mais substratos usando as composições adesivas da invenção. O processo compreende aplicar um
20 adesivo tal como aqui descrito a um ou mais dos substratos; contatar os substratos com o adesivo disposto entre os substratos; e permitir que o adesivo cure.