



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

(21) **PI0707252-0 A2**

(22) Data de Depósito: 24/01/2007  
(43) Data da Publicação: 26/04/2011  
(RPI 2103)



\* B R P I 0 7 0 7 2 5 2 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*

C08G 18/10  
C08G 18/28  
C08G 18/71  
C09J 175/04  
C09K 3/10

(54) Título: **COMPOSIÇÕES ENDURECÍVEIS POR UMIDADE CONTENDO POLÍMEROS SILANO FUNCIONAIS COM BOA ADERÊNCIA**

(30) Prioridade Unionista: 26/01/2006 EP 06 100884.3

(73) Titular(es): Sika Technology AG

(72) Inventor(es): Barbara Jucker, Ueli Pfenninger, Urs Burckhardt

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007050698 de 24/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/085620 de 02/08/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES ENDURECÍVEIS POR UMIDADE CONTENDO POLÍMEROS SILANO FUNCIONAIS COM BOA ADERÊNCIA A presente invenção refere-se a composições endurecíveis por umidade, as quais compreendem pelo menos um polímero P silano funcional com pelo menos dois grupos terminais da fórmula (1), pelo menos um aminossilano AS, bem como pelo menos um (met)acrilossilano ou anidrossilano da fórmula (II). As composições apresentam propriedades de adesão aperfeiçoadas e são especialmente adequadas para a aplicação como adesivos, materiais de vedação ou revestimentos, especialmente como adesivo ou material de vedação elástico.



PI0707252-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção Para "**COMPOSIÇÕES ENDURECÍVEIS POR UMIDADE CONTENDO POLÍMEROS SILANO FUNCIONAIS COM BOA ADERÊNCIA**".

Campo Técnico

5                   A presente invenção refere-se a composições endurecíveis por umidade contendo polímeros silano funcionais, com boas propriedades de adesão adequadas como adesivos elásticos, materiais de vedação ou revestimentos.

Estado da Técnica

10                   Composições endurecíveis por umidade à base de polímeros silano funcionais são conhecidas e entre outras, são utilizadas como adesivos elásticos, materiais de vedação e revestimentos. Elas são livres de grupos isocianato e por isso, representam uma alternativa preferida do ponto de vista toxicológico, para os sistemas de poliuretano contendo isocianato.

15                   Entre os polímeros silano funcionais, aqueles, que portam grupos silano  $\alpha$ -funcionais como grupos terminais, assumem uma posição especial, especialmente com base em sua alta reatividade em relação à umidade. Esses polímeros e composições dos mesmos foram descritos, por exemplo, na WO 03/018658 A1. Contudo, os sistemas descritos apresentam  
20 fraquezas para a aplicação como adesivos elásticos, materiais de vedação ou revestimentos, especialmente na estabilidade ao armazenamento, bem como, após o endurecimento, na dilatabilidade e adesão sobre o substrato.

                    O WO 03/014226 A1 descreve um método, como a estabilidade  
25 dessas composições ao armazenamento pode ser melhorada através de adições de silanos  $\alpha$ -funcionais altamente reativos como capturadores químicos de água, por exemplo, alcoximetiltrialcoxissilanos ou carbamatometilalcoxissilanos.

                    A EP 1.529.813 A1 e o WO 2005/003201 A2 descrevem métodos, como as propriedades mecânicas, especialmente a dilatabilidade, dessas composições podem ser melhoradas por meio de adições de dialcoxissilanos  $\alpha$ -funcionais, respectivamente, de silanos  $\alpha$ -funcionais reativos em relação ao NCO, sem sofrer prejuízos da característica de endurecimento.  
30

O significado decisivo, especialmente para a aplicação como adesivos ou materiais de vedação elásticos, é que as composições disponham de uma boa adesão para a mais ampla gama possível de substratos após seu endurecimento. Uma desvantagem essencial dos sistemas à base de polímeros silano funcionais com grupos silano  $\alpha$ -funcionais descritos no estado da técnica, contudo, está justamente no fato, de que eles aderem muito pouco sobre vários substratos. Especialmente a adesão entre a composição endurecida e substrato muitas vezes é irreversivelmente perdida no caso de forte carga de umidade, por exemplo, através de imersão mais prolongada em água ou através de tratamento com vapor morno (por exemplo, a 70°C e 100% de umidade do ar).

#### Apresentação da Invenção

Por conseguinte, o objeto da presente invenção é pôr composições endurecíveis por umidade, à base de polímeros com grupos silano  $\alpha$ -funcionais à disposição, as quais apresentam melhores propriedades de adesão e com isso, são especialmente adequadas para uma aplicação como adesivos, materiais de vedação ou revestimentos, especialmente como adesivo ou material de vedação elásticos.

Surpreendentemente, foi verificado, que composições endurecíveis por umidade de acordo com a reivindicação 1 resolvem esses objetos. Especialmente a adesão sobre o substrato é conservada também no caso de forte carga por umidade, por exemplo, através de imersão mais prolongada em água ou através de tratamento com vapor morno (por exemplo, a 70°C e 100 % de umidade do ar).

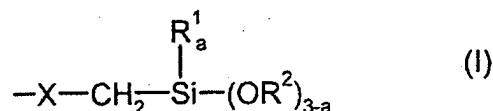
Além disso, foi posto à disposição um processo de colagem ou vedação de acordo com a reivindicação 19 ou 20, que levam a artigos colados ou vedados de acordo com a reivindicação 22, 23 ou 24.

Outras formas de concretização são objeto das reivindicações dependentes.

#### Métodos para a Concretização da Invenção

O objeto da invenção são composições endurecíveis por umidade, compreendendo

a) pelo menos um polímero P silano funcional com pelo menos dois grupos terminais da fórmula (I)



na qual

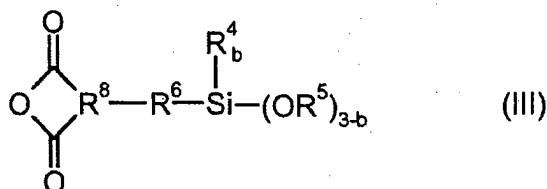
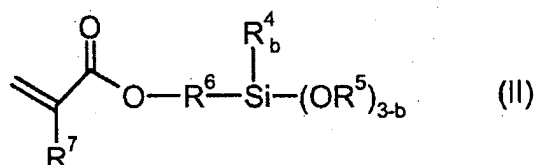
R<sup>1</sup> representa um grupo alquila com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila,

R<sup>2</sup> representa um grupo alquila com 1 a 5 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila ou um grupo isopropila, a representa 0, 1 ou 2 e X representa um radical bivalente, o qual é selecionado do grupo consistindo em -NH-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -NH-CO-S-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-NH- e -S-CO-NH- e em que

R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto linear ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente frações cíclicas e o qual apresenta eventualmente pelo menos um grupo funcional, que é selecionado do grupo consistindo em alcóxissilila, éter, sulfona, nitrila, nitro, éster de ácido carboxílico, éster de ácido sulfônico e éster de ácido fosfônico,

b) pelo menos um aminossilano AS com pelo menos um grupo amino primário e/ou um secundário e

c) pelo menos um silano S, o qual é selecionado do grupo consistindo em (met)acrilsilanos da fórmula (II) e anidridossilanos da fórmula (III),



em que

R<sup>4</sup> representa um grupo alquila com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila,

R<sup>5</sup> representa um grupo alquila com 1 a 5 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila ou um grupo isopropila,

R<sup>6</sup> representa um grupo alquilenos linear ou ramificado, eventualmente cíclico com 2 a 20, especialmente 3 átomos de carbono, eventualmente com frações aromáticas e eventualmente com heteroátomos,

R<sup>7</sup> representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metila,

R<sup>8</sup> representa um radical hidrocarboneto trivalente com 2 a 5, especialmente 2 átomos de carbono e b representa 0 ou 1, especialmente 0.

O termo "polímero" compreende, no presente documento, por um lado, um coletivo de macromoléculas quimicamente homogêneas, mas que se distinguem com respeito ao grau de polimerização, massa molar e comprimento de cadeia, que foi preparado através de uma polirreação (polimerização, poliadição, policondensação). O termo compreende, por outro lado, também derivados de um tal coletivo de macromoléculas de polirreações, compostos, portanto, que foram obtidos através de reações, tais como, por exemplo, adições ou substituições, de grupos funcionais com macromoléculas pretendidas e que podem ser quimicamente homogêneas ou quimicamente heterogêneas. Além disso, o termo compreende também os chamados pré-polímeros, isto é, pré-adutos oligômeros reativos, cujos grupos funcionais participam da formação de macromoléculas.

Com o termo "silano" designam-se no presente documento, organoalcoxissilanos, isto é, compostos, nos quais, por um lado, pelo menos um, normalmente dois ou três grupos alcóxi estão diretamente ligados ao átomo de silício (através de uma ligação Si-O) e que por outro lado, apresentam pelo menos um radical orgânico diretamente ligado ao átomo de silício (através de uma ligação Si-C). De maneira correspondente a isso, o termo "grupo silano" designa o grupo contendo silício ligado ao radical orgânico de um organoalcoxissilano. Os silanos, respectivamente, seus grupos silano, têm a característica de hidrolisar em contato com umidade. Nesse caso,

formam-se organossilanóis, isto é, compostos silício-orgânicos contendo um ou mais grupos silanol (grupos Si-OH) e, através de reações de condensação seguintes, organossiloxanos, isto é, compostos silício-orgânicos contendo um ou mais grupos siloxano (grupos Si-O-Si). O termo "silano funcional" designa compostos, especialmente polímeros, que apresentam grupos silano.

Como "α-funcionais" designam-se silanos ou grupos silano, cujo radical orgânico é substituído na posição α (posição 1) em relação ao átomo de silício, com um grupo funcional, por exemplo, com um grupo isocianato ou um grupo amino. De maneira correspondente a isso, os silanos ou grupos silano são designados como "γ-funcionais", quando seu radical orgânico é substituído com um grupo funcional na posição γ (posição 3) em relação ao átomo de silício.

Designações de silano com grupos funcionais como prefixos, tais como, por exemplo, "aminossilano" ou "isocianatossilano", designam silanos, os quais portam o grupo funcional mencionado no radical orgânico como substituinte. Designações, tal como, por exemplo, "α-aminossilano" ou "γ-aminossilano" indicam, que um grupo funcional mencionado está em posição específica em relação ao átomo de silício.

O termo "polímero de poliuretano" compreende todos os polímeros, que são produzidos pelo processo de poliadição de diisocianato. Este também inclui aqueles polímeros, que são quase ou inteiramente livres de grupos uretano. Exemplos de polímeros de poliuretano são poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuréias, poliuréias, poliéster-poliuréias, poliisocianuratos ou policarbodiimidas.

A composição endurecível por umidade contém pelo menos um polímero P silano funcional com grupos terminais da fórmula (I) já mencionada.

Polímeros do tipo do polímero P são descritos, por exemplo, no WO 03/018658. Esses polímeros contêm como grupos terminais, grupos silano α-funcionais que, com base em sua estrutura eletrônica, têm a característica de hidrolisar muito rápido e a seguir, condensar. Com isso, tais po-

límeros apresentam uma reatividade muito alta em relação à umidade. Por isso, eles podem ser utilizados para a preparação de composições endurecíveis por umidade, que sem ou com apenas pequenas quantidades de catalisadores, especialmente catalisadores de metais, apresentam também altas velocidades de endurecimento. Especialmente também com esses polímeros P, que apresentam grupos di- ou monoalcoxissilano como grupos terminais, obtêm-se velocidades de endurecimento ainda suficientemente elevadas em composições endurecíveis por umidade, o que não é possível com polímeros, que apresentam grupos silano  $\gamma$ -funcionais correspondentes ou somente com o emprego de quantidades indesejavelmente altas de catalisadores.

Os polímeros P portam preferivelmente grupos dialcoxissilano, isto é, que a na fórmula (I) é preferivelmente 1. Tais composições contendo polímeros P têm a vantagem, de dispor de propriedades mecânicas particularmente boas após o endurecimento. Em comparação com o uso dos polímeros P que portam grupos trialcoxissilano, forma-se uma menor densidade de reticulação no endurecimento do polímero. Com isso, as composições contendo polímeros P com grupos dialcoxissilano apresentam uma elasticidade especialmente alta após o endurecimento, especialmente uma dilatabilidade especialmente alta com alta resistência à ruptura. Isso é especialmente vantajoso para a aplicação como adesivos elásticos, materiais de vedação e revestimentos.

Como polímeros P em uma primeira forma de concretização, são usados polímeros P1, nos quais o radical bivalente X na fórmula (I) representa  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^3)-$  ou  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{S}-$  ou  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ . Os polímeros P1 podem ser obtidos a partir da reação de um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato com um  $\alpha$ -amino-, um  $\alpha$ -mercapto- ou um  $\alpha$ -hidroxissilano, em que o silano é usado estequiometricamente ou levemente super-estequiometricamente em relação aos grupos isocianato do polímero de poliuretano P11.

Como  $\alpha$ -aminossilanos para a reação com um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato prestam-se especialmente  $\alpha$ -

aminossilanos com um grupo amino primário (grupo  $\text{NH}_2$ ), a seguir também denominados " $\alpha$ -aminossilanos primários", tais como (aminometil)trimetoxissilano, (aminometil)-metildimetoxissilano e (aminometil)dimetilmtoxissilano;  $\alpha$ -aminossilanos com um grupo amino secundário (grupo NH), a seguir também denominados " $\alpha$ -aminossilanos secundários", por exemplo, análogos dos  $\alpha$ -aminossilanos primários mencionados, os quais portam um radical hidrocarboneto no átomo de nitrogênio, por exemplo, um grupo metila, etila, butila, ciclohexila ou fenila, tais como, por exemplo, (N-ciclohexilaminometil)trimetoxissilano, (N-ciclohexilaminometil)metildimetoxissilano, (N-fenilaminometil)trimetoxissilano e (N-fenilaminometil)metilmtoxissilano;  $\alpha$ -aminossilanos secundários várias vezes silano funcionais, tal como, por exemplo, bis(trimetoxissililmetil)amina; bem como os produtos da adição do tipo Michael dos  $\alpha$ -aminossilanos primários mencionados com receptores de Michael, tais como diéster de ácido maléico, diéster de ácido fumárico, diéster de ácido citracônico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, éster de ácido cinâmico, diéster de ácido itacônico, diéster de ácido vinilfosfônico, éster arílico de ácido vinilsulfônico, vinilsulfonas, vinilnitrilas, 1-nitroetilenos ou produtos de condensação de Knoevenagel, por exemplo, aqueles de diésteres de ácido malônico e aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído ou benzaldeído; bem como os análogos de todos os  $\alpha$ -aminossilanos mencionados com grupos etóxi ou isopropóxi ao invés dos grupos metóxi no átomo de silício.

Dos produtos mencionados de uma adição do tipo Michael, devem ser citados especialmente os produtos de reação de  $\alpha$ -aminossilanos primários com éster dimetílico, dietílico ou dibutílico de ácido maléico, éster tetrahidrofurfurílico, isobornílico, hexílico, láurico, esteárico, 2-hidroxietílico ou 3-hidroxi-propílico de ácido maléico, éster dimetílico, dietílico ou dibutílico de ácido fosfônico, acrilnitrila, 2-pentenonitrila, fumaronitrila ou  $\beta$ -nitroestireno.

Como  $\alpha$ -mercaptossilanos para a reação com um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato prestam-se, por exemplo, (mercaptometil)trimetoxissilano, (mercaptometil)metildimetoxissilano e (mercap-

tometil)dimetilmtoxissilano, bem como os análogos dos  $\alpha$ -mercaptossilanos mencionados com grupos etóxi ou isopropóxi em vez dos grupos metóxi no átomo de silício.

5 Como  $\alpha$ -hidroxissilanos para a reação com um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato prestam-se, por exemplo, (hidroximetil)-trimetoxissilano, (hidroximetil)metildimetoxissilano e (hidroximetil)dimetilmtoxissilano, bem como os análogos dos  $\alpha$ -hidroxissilanos mencionados com grupos etóxi ou isopropóxi em vez dos grupos metóxi no átomo de silício.

10 O polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato pode ser obtido, por exemplo, através da reação de pelo menos um poliol com pelo menos um poliisocianato, especialmente um diisocianato. Essa reação pode ser efetuada pelo fato, de que o poliol e o poliisocianato são levados à reação com processos usuais, por exemplo, a temperaturas de 50°C até  
15 100°C, eventualmente com o uso concomitante de catalisadores adequados, sendo que o poliisocianato é dosado de maneira tal, que seus grupos isocianato estão presentes em excesso estequiométrico em relação aos grupos hidroxila do poliol.

20 Como polióis para a preparação do polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato podem ser utilizados, por exemplo, os seguintes polióis usuais comercialmente ou misturas desejadas dos mesmos:

- polióis de polioxiálquileno, também mencionados polióis de poliéteres ou oligoeteróis, os quais são produtos de polimerização de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ou 2,3-butileno, tetrahidrofurano ou  
25 misturas dos mesmos, eventualmente polimerizados com auxílio de uma molécula de partida com dois ou mais átomos de hidrogênio ativos, tais como, por exemplo, água, amoníaco ou compostos com vários grupos OH ou NH, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol e polietilenoglicóis, os dipropilenoglicóis  
30 isômeros, tripropilenoglicóis e polipropilenoglicóis, os butanodióis, pentanodióis, hexanodióis, heptanodióis, octanodióis, nonanodióis, decanodióis, undecanodióis isômeros, 1,3- e 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol

A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloleto, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, anilina, bem como misturas dos compostos mencionados acima. É possível utilizar tanto polióis de polioxiálqueno, que apresentam um baixo grau de insaturabilidade (medido de acordo com ASTM D-2849-69 e indicado em miliequivalente de insaturabilidade por grama de poliól (meq/g)), produzido, por exemplo, com auxílio dos chamados catalisadores complexos de cianeto de metal duplo (catalisadores DMC), como também polióis de polioxiálqueno com um grau de insaturabilidade mais elevado, produzido, por exemplo, com auxílio de catalisadores aniônicos, tais como NaOH, KOH, CsOH ou alcoólitos de metais alcalinos.

Os polioxiálqueniódios ou polioxiálqueno-triódios, especialmente polioxipropilenodiódios ou polioxipropilenotriódios são particularmente adequados. Os polioxiálqueniódios ou polioxiálqueno-triódios com um grau de insaturabilidade menor do que 0,02 meq/g e com um peso molecular na faixa de 1.000 – 30.000 g/mol, bem como polioxipropilenodiódios e -triódios com um peso molecular de 400 – 8.000 g/mol são especialmente adequados. O termo "peso molecular" no presente documento designa a média de peso molecular  $M_n$ .

Do mesmo modo, os chamados polióis de polioxipropileno terminados em óxido de etileno ("EO-endcapped", ethylene oxide-endcapped) são particularmente adequados. Os últimos são polióis de polioxipropileno-polióxietileno especiais, que são obtidos, por exemplo, pelo fato, de que polióis de polioxipropileno puros, especialmente polioxipropilenodiódios e -triódios, são ulteriormente alcoólidos após a conclusão da reação de polipropoxilação com óxido de etileno e, com isso, apresentam grupos hidroxila primários.

- Polióis de poliéteres enxertados com estireno-acrilnitrila ou acrilnitrila-metacrilato de metila.

- Polióis de poliésteres, também mencionados oligoésteres, produzidos, por exemplo, a partir de álcoois bi- até trivalentes, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, dietilenoglicol, 1,2-propanodiol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilopropano ou misturas dos álcoois mencionados acima com ácidos

dicarboxílicos orgânicos ou seus anidridos ou ésteres, tais como, por exemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido córtico, ácido sebá-  
cico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido ftáli-  
co, ácido isoftálico, ácido tereftálico e ácido hexahidroftálico ou misturas dos  
5 ácidos mencionados acima, bem como polióis de poliésteres de lactonas, tal  
como, por exemplo, -caprolactona.

- Polióis de policarbonato, tais como são acessíveis através da  
reação, por exemplo, dos álcoois mencionados acima – utilizados para for-  
mar os polióis de poliésteres – com carbonatos de dialquila, carbonatos de  
10 diarila ou fosgênio.

- Polióis de poliacrilato e de polimetacrilato.

- Polióis de polihidrocarbonetos, também mencionados oligohi-  
drocarbonóis, tais como, por exemplo, copolímeros de etileno-propileno, eti-  
leno-butileno ou etileno-propileno-dieno polihidróxi funcionais, tais como são  
15 produzidos, por exemplo, pela firma Kraton Polymers ou copolímeros polihí-  
dróxi funcionais de dienos, tais como 1,3-butanodieno ou misturas de dieno  
e monômeros de vinila, tais como estireno, acrilnitrila ou isobutileno ou poli-  
óis de polibutadieno polihidróxi funcionais, tais como, por exemplo, aqueles,  
que são produzidos através da copolimerização de 1,3-butadieno e álcool  
20 alílico.

- Copolímeros de acrilonitrila/polibutadieno polihidróxi funcionais,  
tais como podem ser produzidos, por exemplo, a partir de epóxidos ou ami-  
noálcoois e copolímeros de acrilonitrila/polibutadieno terminados em carboxi-  
25 la (obteníveis comercialmente pelo nome Hycar<sup>®</sup> CTBN da Hanse Chemie).

Esses polióis mencionados apresentam um peso molecular mé-  
dio de 250 – 30.000 g/mol, especialmente de 1.000 – 30.000 g/mol e uma  
funcionalidade OH média na faixa de 1,6 até 3.

Como polióis preferem-se os polióis de polioxilquileno. Como  
polióis preferem-se, além disso, os dióis. De modo particular, preferem-se  
30 polioxilquilenodióis, especialmente aqueles com um grau de insaturabilida-  
de inferior a 0,02 meq/g e um peso molecular na faixa de 4.000 – 30.000  
g/mol, especialmente 8.000 – 30.000 g/mol.

Adicionalmente a esses polióis mencionados, pequenas quantidades de álcoois bi- ou polivalentes de baixo peso molecular podem ser co-utilizados, tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, os dipropilenoglicóis e tripropilenoglicóis isômeros, os butanodióis, pentanodióis, hexanodióis, heptanodióis, octanodióis, nonanodióis, decanodióis, undecanodióis isômeros, 1,3- e 1,4-ciclohexanodimetanol, bisfenol A hidrogenado, álcoois graxos dímeros, 1,1,1-trimetiloleto, 1,1,1-trimetilopropano, glicerina, pentaeritritol, álcoois de açúcares, tais como xilitol, sorbitol ou manitol, açúcar, tal como sacarose, outros álcoois polivalentes, produtos de alcoxilação de baixo peso molecular dos álcoois bi- e polivalentes mencionados acima, bem como misturas dos álcoois mencionados acima, para a produção do polímero de poliuretano P11.

Como poliisocianatos para a produção de um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato podem ser utilizados, por exemplo, os seguintes poliisocianatos comercialmente usuais:

1,6-hexametilenodiisocianato (HDI), 2-metilpentametilen-1,5-diisocianato, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilenodiisocianato (TMDI), 1,12-dodecametilenodiisocianato, diisocianato de lisina e de éster lisínico, ciclohexano-1,3- e -1,4-diisocianato e misturas desejadas desses isômeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= isoforonodiisocianato ou IPDI), perhidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetanodiisocianato (HMDI), 1,4-diisocianato-2,2,6-trimetilciclohexano (TMCDI), 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, m- e p-xililenodiisocianato (m- e p-XDI), m- e p-tetrametil-1,3- e -1,4-xililenodiisocianato (m- e p-TMXDI), bis-(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno, 2,4- e 2,6-toluilenodiisocianato e misturas desejadas desses isômeros (TDI), 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difenilmetanodiisocianato e misturas desejadas desses isômeros (MDI), 1,3- e 1,4-fenilenodiisocianato, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-diisocianatobenzeno, naftaleno-1,5-diisocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianatodifenila (TODI), oligômeros e polímeros dos isocianatos mencionados acima, bem como misturas desejadas dos isocianatos mencionados acima. MDI, TDI, HDI e IPDI são preferidos.

Como polímeros P em uma segunda forma de concretização, utilizam-se polímeros P2, nos quais o radical bivalente X na fórmula (I) representa  $-O-CO-NH-$  ou  $-N(R^3)-CO-NH-$  ou  $-S-CO-NH-$ . Os polímeros P2 são obteníveis da reação de um polímero P21 que apresenta pelo menos dois grupos reativos em relação aos isocianatos com pelo menos um  $\alpha$ -isocianatossilano. Essa reação é efetuada ou na proporção estequiométrica entre grupos isocianato e grupos reativos em relação ao isocianato, por exemplo, a temperaturas de 20°C até 100°C, eventualmente com a utilização concomitante de catalisadores, de maneira que não restem mais quaisquer grupos isocianato; ou ela é efetuada com um leve excesso de grupos isocianato, em que o  $\alpha$ -isocianatossilano remanescente no polímero após a reação possa ser ulteriormente reagido, por exemplo, com um álcool. Essa segunda forma de concretização é preferida em relação à primeira forma de concretização, a qual utiliza polímero P1, porque os polímeros P2 com mesmo peso molecular apresentam tipicamente uma viscosidade mais baixa do que os polímeros P1, o que é vantajoso para a aplicação de acordo com a invenção.

Como  $\alpha$ -isocianatossilanos prestam-se, por exemplo, (isocianatometil)trimetoxissilano, (isocianatometil)metildimetoxissilano, (isocianatometil)dimetilmetoxissilano, bem como os análogos dos  $\alpha$ -isocianatossilanos mencionados com grupos etóxi ou grupos isopropóxi em vez dos grupos metóxi no átomo de silício. Entre os  $\alpha$ -isocianatossilanos são preferidos os dialcoxissilanos, especialmente (isocianatometil)metildimetoxissilano e (isocianatometil)metildietoxissilano.

Como polímeros P21 que apresentam pelo menos dois grupos reativos em relação aos isocianatos são adequados, por exemplo, os compostos listados a seguir:

- polióis com um peso molecular de pelo menos 2000 g/mol, tais como já foram mencionados como adequados para a produção de um polímero de poliuretano P11. Os polióis de polioxiálquileno são especialmente adequados. Preferem-se polióis com um peso molecular de pelo menos 4000 g/mol. Polioxipropilenodióis e -trióis com um grau de insaturabilidade

inferior a 0,02 meq/g e com um peso molecular na faixa de 4.000 – 30.000 g/mol, especialmente na faixa de 8.000 – 30.000 g/mol são particularmente adequados.

5 - Poliaminas com um peso molecular de pelo menos 2000 g/mol, as quais apresentam pelo menos dois grupos amino, sendo que os grupos amino podem ser primários e/ou secundários, tais como, por exemplo, poliaminas de polioxialquileno, tais como são obteníveis, por exemplo, pelo nome Jeffamine® (da Huntsman Chemicals).

10 - Polímeros de poliuretano com grupos hidroxila em posição terminal, grupos amino ou grupos mercapto primários ou secundários com um peso molecular de pelo menos 2000 g/mol, preferivelmente de pelo menos 4000 g/mol.

15 Polímeros de poliuretano com grupos hidroxila em posição terminal são obteníveis, por exemplo, através da reação de pelo menos um poliol com pelo menos um poliisocianato, em que os grupos OH estão presentes em excesso estequiométrico, de maneira que após a reação remanescem grupos OH em posição terminal. Polióis e poliisocianatos adequados para essa reação são os mesmos polióis e poliisocianatos comercialmente usuais, tais como já foram listados como adequados para a produção de polímeros de poliuretano P11 contendo grupos isocianato.

20 Como polímeros P21 preferem-se polióis de polioxialquileno com um peso molecular de pelo menos 4000 g/mol. Polioxipropilenodióis e -trióis, especialmente polioxialquilenodióis com um grau de insaturabilidade inferior a 0,02 meq/g e com um peso molecular na faixa de 4.000 – 30.000 g/mol, especialmente na faixa de 8.000 – 30.000 g/mol são particularmente preferidos. O uso desses polióis preferidos tem a vantagem, de que se formam polímeros P2 de fácil produção com uma viscosidade particularmente baixa, que fornecem composições com propriedades mecânicas particularmente boas.

30 Em uma forma de concretização particularmente preferida, os grupos terminais do polímero P silano funcional são grupos dialcoxissilano, isto é, o valor de a na fórmula (I) é 1 e o polímero P silano funcional é um

polímero P2, o qual é obtível da reação de um  $\alpha$ -isocianatodialcoxissilano e de um polímero P21, o qual é um polialcoxialquilenodiol, especialmente com um grau de insaturabilidade inferior a 0,02 meq/g e com um peso molecular entre 4.000 e 30.000 g/mol, especialmente entre 8.000 e 30.000 g/mol.

5 A composição endurecível por umidade contém, além do polímero P com grupos silano  $\alpha$ -funcionais, pelo menos um aminossilano AS com pelo menos um grupo amino primário e/ou secundário.

O uso de aminossilanos em composições endurecíveis por umidade contendo polímeros silano funcionais é conhecido do estado da técnica. Os aminossilanos aceleram, por um lado, o endurecimento desses sistemas e por outro lado, contribuem para uma melhora das propriedades de adesão. Pelos motivos mencionados, a presença de pelo menos um aminossilano AS é vantajosa também em composições contendo polímeros P. Uma quantidade de aplicação adequada para um aminossilano AS encontra-se na faixa de 0,1 – 5 % em peso, preferivelmente 0,3 – 3 % em peso, em relação a toda a composição. O aminossilano AS é vantajosamente usado em uma quantidade de 0,2 – 10 % em peso, em relação ao polímero P silano funcional.

Aminossilanos AS preferidos são aminossilanos com pelo menos um grupo amino primário (grupo  $\text{NH}_2$ ), tais como, por exemplo, 3-aminopropilsilanos e seus derivados, especialmente 3-aminopropiltrimetoxissilano e 3-aminopropiltriethoxissilano. Os chamados diaminossilanos, que apresentam dois grupos amino, preferivelmente aqueles, que portam um grupo amino primário e um grupo amino secundário (grupo NH) na posição  $\gamma$  em relação ao átomo de silício, tais como, por exemplo, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-silanos, são particularmente adequados como aminossilanos AS. Diaminossilanos especialmente adequados são N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-amino-propil-metildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triisopropoxissilano, bem como misturas dos aminossilanos mencionados.

O aminossilano AS é preferivelmente selecionado do grupo con-

sistindo em 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-metildimetoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxissilano, especialmente do grupo consistindo em N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-metildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triisopropoxissilano.

A composição endurecível por umidade contém, além de pelo menos um polímero P com grupos silano  $\alpha$ -funcionais e pelo menos um aminossilano AS, pelo menos um silano S, que é selecionado do grupo consistindo em (met)acrilosilanos da fórmula (II) já citada e anidridossilanos da fórmula (III) já citada.

A presença de pelo menos um silano S causa um nítido aperfeiçoamento das propriedades de adesão da composição endurecida, especialmente após forte carga por umidade, por exemplo, através de imersão mais prolongada em água ou através de tratamento com vapor morno (por exemplo, a 70°C e 100 % de umidade do ar). Foi verificado, que este é obtido especialmente pelo fato, de que um silano S é utilizado na faixa de 0,1 – 5 % em peso, preferivelmente 0,5 – 4 % em peso, em relação a toda a composição. De maneira vantajosa, o silano S é usado em uma quantidade de 0,2 – 10 % em peso, em relação ao polímero P silano funcional.

(Met)acrilosilanos da fórmula (II) adequados são, por exemplo, (3-metacriloxipropil)trimetoxissilano, (3-metacriloxipropil)metildimetoxissilano, (3-metacriloxi-2-metilpropil)trimetoxissilano, (3-metacriloxi-2-metilpropil)metildimetoxissilano, (4-metacriloxibutil)trimetoxissilano, (4-metacriloxibutil)metildimetoxissilano, (4-metacriloxi-3-metilbutil)trimetoxissilano, (4-metacrilóxi-3,3-dimetilbutil)trimetoxissilano, (4-metacrilóxi-3,3-dimetilbutil)metildimetoxissilano, (2-metacrilóxi-3,3-dimetilbutil)metildimetoxissilano, (2-metacrilóxi-3,3-dimetilbutil)trimetoxissilano, (2-metacrilóxi-3,3-dimetilbutil)metildimetoxissilano, (7-metacrilóxi-4-oxaheptil)trimetoxissilano, (7-metacrilóxi-4-oxaheptil)metildimetoxissilano; bem como os análogos de todos os metacrilosilanos mencionados com um grupo acrílico ao invés do grupo metacrílico; bem como os análogos dos



primário e  $X^+$  representa um cátion, especialmente um próton ou um amônio, especialmente um amônio de uma amina ou de um aminossilano AS.

O efeito observado do aumento de adesão dos silanos S, respectivamente, dos produtos de adição dos silanos S com os aminossilanos AS em relação com polímeros contendo grupos silano  $\alpha$ -funcionais é surpreendente e não próximo.

A composição endurecível por umidade de acordo com a invenção, pode conter adicionalmente outros componentes em relação a pelo menos um polímero P silano funcional, pelo menos um aminossilano AS e pelo menos um silano S. Contudo, é vantajoso observar, para que eles não prejudiquem a estabilidade ao armazenamento, isto é, que durante o armazenamento eles não provoquem a reação dos grupos silano contidos na composição que leva à reticulação em proporção significativa. De modo especial, isso significa, que esses outros componentes não contêm preferivelmente nenhuma ou no máximo, traços de água. Como componentes adicionais podem estar presentes, entre outros, os seguintes coadjuvantes e agentes aditivos:

Plastificantes, por exemplo, ésteres de ácidos carboxílicos orgânicos ou seus anidridos, tais como ftalatos, por exemplo, dioctilftalato ou dodecilftalato, adipatos, por exemplo, dioctiladipato e sebacatos, polióis, por exemplo, polióis de polioxialquileno ou polióis de poliésteres, ésteres de ácido fosfórico e sulfônico orgânicos ou polibutenos; solventes; materiais de enchimento inorgânicos e orgânicos, por exemplo, carbonatos de cálcio moídos ou precipitados, os quais estão eventualmente revestidos com estearatos, especialmente carbonato de cálcio finamente dividido revestido, fuligens, especialmente fuligens produzidas industrialmente (a seguir, designadas como "fuligem"), caulim, óxidos de alumínio, ácidos silícicos, especialmente ácidos silícicos altamente dispersos de processos de pirólise, pós de PVC ou esferas ocas; fibras, por exemplo, de polietileno; pigmentos; catalisadores, por exemplo, compostos organoestanho, tais como dilaurato de dibutilestanho e diacetilacetato de dibutilestanho, compostos bismuto-orgânicos ou complexos de bismuto, compostos contendo grupos amino, por exemplo,

1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano e éter 2,2'-dimorfolinodietílico; modificadores de reologia, tais como, por exemplo, espessantes, por exemplo, compostos de uréia, ceras de poliamida, bentonitas ou ácidos silícicos pirogênicos; outros promotores de adesão, por exemplo, epoxissilanos; reticuladores, por exemplo, oligo- e polímeros silano funcionais; agentes de secagem, por exemplo, 5 viniltrimetoxissilano; silanos  $\alpha$ -funcionais, tais como N-(sililmetil)-O-metil-carbamatos, especialmente N-(metildimetoxissililmetil)-O-metil-carbamato, (metacriloximetil)silanos, metoximetilsilanos, N-fenil-, N-ciclohexil- e N-  
10 alquilsilanos, ésteres de ácido ortofórmico, óxido de cálcio ou peneiras moleculares; estabilizadores contra calor, radiação solar e ultravioleta; substâncias inibidoras de chamas; substâncias tensoativas, tais como, por exemplo, umectantes, agentes de decurso, agentes de ventilação ou desespumantes; fungicidas ou substâncias que impedem o crescimento de fungos; bem como outras substâncias usualmente aplicadas em composições endurecíveis por  
15 umidade.

Preferivelmente, a composição endurecível por umidade contém plastificantes, materiais de enchimento e catalisadores. Como materiais de enchimento preferem-se fuligens, carbonatos de cálcio, especialmente carbonatos de cálcio finamente divididos revestidos, ácidos silícicos altamente dispersos de processos de pirólise, bem como combinações desses materiais de enchimento. Preferivelmente, a composição contém entre 5 e 35 %  
20 em peso, especialmente entre 10 e 20 % em peso, de fuligem.

A composição descrita endurecível por umidade é guardada sob exclusão de umidade. Ela é estável ao armazenamento, isto é, ela pode ser guardada sob exclusão de umidade em uma embalagem ou dispositivo adequado, tal como, por exemplo, em um barril, um saco ou em um cartucho, durante um espaço de tempo de vários meses até um ano e mais, sem modificar-se em suas propriedades de aplicação ou em suas propriedades após o endurecimento em proporção relevante para seu uso. Normalmente, a estabilidade ao armazenamento é determinada através da medição da viscosidade, da quantidade espremida ou da força espremida.  
30

Preferivelmente, a composição não contém grupos isocianato

livres. Uma tal composição livre de isocianato é vantajosa do ponto de vista toxicológico.

Na aplicação da composição descrita endurecível por umidade sobre pelo menos um corpo sólido ou artigo, os grupos silano do polímero e os silanos entram em contato com a umidade. Os grupos silano têm a propriedade, de hidrolisar em contato com umidade. Nesse caso, formam-se organossilanóis (compostos silício-orgânicos contendo um ou mais grupos silanol, grupos Si-OH) e, através de reações de condensação seguintes, organossiloxanos (compostos silício-orgânicos contendo um ou mais grupos siloxano, grupos Si-O-Si). Como resultado dessas reações, as quais podem ser aceleradas pela aplicação de catalisadores, a composição finalmente endurece; esse processo também é designado como reticulação. A água necessária para a reação de endurecimento pode provir ou do ar (umidade do ar) ou então a composição pode ser posta em contato com um componente contendo água, por exemplo, através de revestimento, por exemplo, com um agente de alisamento ou através de borrifação ou é possível acrescentar um componente contendo água à composição durante a aplicação, por exemplo, na forma de uma pasta hidratada, que é misturada, por exemplo, através de um misturador estático.

A composição descrita endurece rapidamente em contato com umidade. No estado endurecido, ela dispõe de uma alta estabilidade mecânica com alta dilatabilidade, bem como de boas propriedades de adesão, também após forte carga com umidade. Com isso, ela se presta para numerosas aplicações, especialmente como adesivo elástico, como material de vedação elástico ou como revestimento elástico. Ela se presta especialmente para aplicações, que exigem uma alta velocidade de endurecimento e exigem muito da estabilidade e da estabilidade prematura e final, bem como da dilatabilidade, ao mesmo tempo, com altas exigências às propriedades de adesão. Ela é especialmente adequada para aplicações, nas quais há uma carga da composição endurecida com umidade, especialmente com uma combinação de calor e umidade.

Aplicações adequadas são, por exemplo, a colagem de elemen-

tos de construção na construção de edifícios ou subterrânea e no acabamento ou reparo de artigos industriais ou artigos de consumo, especialmente de janelas, máquinas domésticas ou meios de transporte, tais como veículos para água ou terra, preferivelmente automóveis, ônibus, caminhões, trens ou navios; a vedação de fendas, costuras ou espaços ociosos no acabamento ou reparo industrial, ou na construção de edifícios ou subterrânea; bem como o revestimento de diversos substratos, por exemplo, como tinta, laca, primer, selador ou revestimento protetor ou como assoalho, por exemplo, para escritórios, áreas residenciais, hospitais, escolas, armazéns e estacionamentos.

10                    Em uma forma de concretização preferida, a composição descrita é aplicada como adesivo ou material de vedação elástico.

                      Como adesivo elástico, a composição apresenta tipicamente uma dilatação por ruptura de pelo menos 200 % e como material de vedação elástico, uma tal de pelo menos 500 % à temperatura ambiente.

15                    Na aplicação como adesivo, a composição é aplicada sobre um substrato S1 e/ou um substrato S2. Dessa maneira, o adesivo pode ser aplicado sobre um ou sobre o outro substrato ou sobre os dois substratos. Depois, as partes a serem coladas são unidas, depois do que o adesivo endurece. Nesse caso, deve-se observar, para que a união das partes seja efetuada dentro do chamado tempo de abertura, para assegurar, que as duas partes unidas sejam coladas de modo confiável uma com a outra.

                      Na aplicação como material de vedação, a composição é aplicada entre os substratos S1 e S2 e em seguida, realiza-se o endurecimento. Normalmente, o material de vedação é comprimido em uma fenda.

25                    A aplicação do adesivo ou material de vedação é efetuada preferivelmente de maneira homogênea.

                      Nas duas aplicações, o substrato S1 pode ser igual ou diferente do substrato S2.

30                    Substratos S1 ou S2 adequados são, por exemplo, substratos inorgânicos, tais como vidro, cerâmica de vidro, betão, argamassa, tijolo, telha, gesso e pedra natural, tal como granito ou mármore; metais ou ligas, tais como alumínio, aço, metais não-ferrosos, metais zincados; substratos

orgânicos, tais como madeira, materiais plásticos, tais como PVC, policarbonatos, PMMA, poliéster, resinas epóxico; substratos revestidos, tais como metais revestidos com pó ou ligas; bem como tintas e lacas, especialmente lacas de cobertura de automóveis.

5                   Caso seja necessário, os substratos podem ser pré-tratados antes de aplicar o adesivo ou material de vedação. Esses pré-tratamentos compreendem especialmente processos de limpeza físicos e/ou químicos, por exemplo, polimento, jateamento de areia, escovação ou similares ou tratamento com produtos de limpeza ou solventes ou a aplicação de um promotor de adesão, de uma solução promotora de adesão ou de um primer.

10                   Após a colagem ou vedação dos substratos S1 e S2 por meio de uma composição de acordo com a invenção, é obtido um artigo colado ou vedado. Um tal artigo pode ser uma construção, de edifício ou subterrânea ou um meio de transporte. Preferivelmente, o artigo é um meio de transporte, por exemplo, um veículo para água ou terra, especialmente um automóvel, um ônibus, um caminhão, um trem ou um navio ou uma peça complementar do mesmo. De modo particularmente preferido, o artigo colado ou vedado é um meio de transporte, especialmente um automóvel ou uma peça complementar de um meio de transporte, especialmente de um automóvel.

20                   Caso a composição seja usada com adesivo para colagens elásticas na construção de veículos, ela apresenta preferivelmente uma consistência pastosa com propriedades de estrutura viscosa. Um tal adesivo é aplicado sobre o substrato por meio de um dispositivo adequado, preferivelmente na forma de um filete, sendo que este pode apresentar uma superfície essencialmente redonda ou triangular do corte transversal. Métodos adequados para aplicar o adesivo são, por exemplo, a aplicação a partir de cartuchos comercialmente usuais, os quais são acionados manualmente por meio de ar comprimido, ou a partir de um barril ou balde por meio de uma bomba transportadora ou de um extrusor, eventualmente com um robô de aplicação. Um adesivo com boas propriedades de aplicação apresenta uma alta estabilidade e curso limitado do filete. Isto é, após a aplicação, ele fica imóvel na forma aplicada, isto é, não escorre e após a retirada do dispositivo

25

30

aplicador ele não traça nenhum filete ou apenas um muito curto, de maneira a não deixar resíduos sobre o substrato.

Colagens elásticas na construção de veículos são, por exemplo, a colagem de peças, tais como coberturas de material plástico, frisos, flanges, pára-choques, cabinas de maquinista ou outras peças complementares, à carroceria laqueada de um meio de transporte ou a colagem de vidros na carroceria. Como veículos devem ser mencionados, por exemplo, automóveis, caminhões, ônibus, veículos ferroviários e navios.

Foi demonstrado, que a composição de acordo com a invenção, contendo pelo menos um polímero P, pelo menos um aminossilano AS e pelo menos um silano S na forma de um (met)acrilossilano da fórmula (II) ou de um anidridossilano da fórmula (III) apresenta propriedades de adesão surpreendentemente boas. Em comparação com uma composição sem silano S, ela apresenta especialmente melhores propriedades de adesão após uma forte carga da superfície adesiva com umidade, por exemplo, através de imersão mais prolongada em água ou através de tratamento com vapor morno (por exemplo, 70°C / 100 % de umidade do ar).

### Exemplos

#### Descrição dos Métodos de Teste

A resistência à tração e a dilatação por ruptura foram determinados de acordo com a DIN EN 53504 (velocidade de tração: 200 mm/min) em filmes endurecidos durante 7 dias em clima normal ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa do ar) com uma espessura de camada de 2 mm.

A resistência à tração foi medida com base na DIN EN 1465. Foram usadas plaquetas de vidro flutuante, que foram previamente limpas com Cleaner-205 da Sika® (obtenível pela Sika Schweiz AG). As plaquetas de vidro foram dispostas da maneira descrita na norma, de modo que se formou sobreposição cheia de adesivo das dimensões de 10 até 12 mm de largura, 25 mm de comprimento e 4 a 5 mm de espessura. Com a finalidade de endurecimento, o corpo de prova foi armazenado durante 7 dias em clima normal ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa do ar). Em seguida, o corpo de prova foi separado com uma velocidade de pórtico rígido de 20 mm/min

até a ruptura.

As adesões foram determinadas da seguinte maneira:

Para examinar a adesão, os seguintes substratos foram usados na forma de plaquetas: alumínio AlMg3, cerâmica de vidro VSG, cerâmica de vidro Bi-Basis ESG e vidro flutuante, obtenível pela firma Rocholl, Schönbrunn, Alemanha. Cada plaqueta foi limpa com Cleaner-205 da Sika®. Após o tempo de arejamento de 10 minutos, dois cordões da respectiva composição de poliuretano foram aplicados sobre cada plaqueta a partir de um cartucho. A seguir, a plaqueta revestida com os cordões foi armazenada durante 7 dias em clima normal ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa do ar), depois do que a adesão foi medida uma primeira vez (primeiro filete). Em seguida, a plaqueta foi inteiramente imersa em água durante 7 dias à temperatura ambiente, depois do que a adesão foi medida uma segunda vez (segundo filete). Para examinar a adesão, o filete endurecido foi cortado em cada caso em uma extremidade pouco acima da superfície da plaqueta (superfície adesiva). A extremidade cortada do filete foi segurada com a mão e depois cuidadosa e lentamente, descascando no sentido da outra extremidade do filete, arrancada da superfície da plaqueta. Se, nesse caso, a adesão foi tão forte, que a extremidade do filete ameaçou romper ao ser arrancado, fez-se um corte com um cortador no sentido vertical ao do arrancamento do filete até a superfície polida da plaqueta e dessa maneira, um pedaço do filete foi amplamente separado. Esses cortes foram repetidos, caso necessário, no arrancamento seguinte na distância de 2 a 3 mm. Dessa maneira, todo o filete foi arrancado ou cortado da plaqueta. A avaliação das propriedades de adesão foi efetuada com base no adesivo endurecido remanescente na superfície do substrato após o arrancamento do filete (ruptura coesiva) e, na verdade, através da avaliação da proporção coesiva da superfície adesiva, de acordo com a seguinte escala:

- 1 = mais do que 95 % de ruptura coesiva
- 2 = 75 – 97 % de ruptura coesiva
- 3 = 25 – 75 % de ruptura coesiva
- 4 = menos do que 25 % de ruptura coesiva.

Resultados do teste com valores de ruptura coesiva de menos do que 75 %, isto é, valores de 3 e 4, valem como insuficientes.

O índice OH do polioliol usado foi determinado através da reação com um excesso de isoforonodiiisocianato e subsequente retitulação dos grupos isocianato não reagidos. Nesse caso, o valor do índice OH não foi corrigido em torno da água contida no polioliol. Portanto, a informação do índice OH é efetuada inclusive da água.

#### Abreviações usadas na tabela 1

Vgl. comparação

- |    |                    |  |
|----|--------------------|--|
| 10 | Geniosil® GF 31    | (3-metoxiacriloxipropil)trimetoxissilano (Wacker)            |
|    | Geniosil® GF 20    | anidrido de ácido 3-(trietoxissilil)propilsuccínico (Wacker) |
|    | Geniosil® GF 82    | (3-glicidoxipropil)trietoxissilano (Wacker)                  |
|    | Silan IO-Triethoxy | isociltriethoxissilano (Wacker)                              |
|    | Geniosil® GF 9     | N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano (Wacker)      |

#### 15 a) Produção de um polímero com grupos silano $\alpha$ -funcionais

##### Polímero 1

1000 g de polioliol Acclaim® 18200 (Bayer; polioxipropilenodiol low monol, peso molecular médio de aproximadamente 18.000 g/mol, índice OH 7,34 mg de KOH/g) e 21,1 g de Geniosil® XL 42 (Wacker; isocianatometilmetildimetoxissilano) foram reagidos a 90°C sob exclusão de umidade, até que por meio de espectroscopia FT-IR não pôde ser mais comprovado nenhum isocianato livre. O polímero formado com grupos silano  $\alpha$ -funcionais foi resfriado à temperatura ambiente e guardado sob exclusão de umidade. O produto límpido, incolor tinha uma viscosidade de 40 Pas a 20°C.

#### 25 b) Produção de adesivos

##### Formulação básica

Em um misturador a vácuo, 3250 g de polímero 1, 1170 g de diisodecilftalato (DIDP; Palatinol® Z, BASF), 65 g de Geniosil® XL 65 (Wacker; N-(metildimetoxissililmetil)-O-metil-carbamato), 975 g de carbonato de cálcio finamente dividido revestido (Socal® U1S2, Solvay, seco), 975 g de fuligem (seco), 65 g de Geniosil® GF 9 (Wacker; N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano) e 0,4 g de dilaurato de di-n-butil-estanho foram

processados para uma pasta homogênea, que foi guardada sob exclusão de umidade.

### Exemplos 1 a 7

5 Em um misturador a vácuo, a formulação básica foi homogeneamente misturada com os silanos citados na tabela 1 para os exemplos 1 a 7 à temperatura ambiente e os adesivos obtidos dessa maneira foram envasados em cartuchos sob exclusão de umidade.

10 Dessas composições foram fabricados corpos de prova no dia seguinte, tal como descrito. As composições e resultados dessas amostras após o endurecimento e armazenamento descritos estão reunidos na tabela 1.

Da tabela 1 é evidente, que todos os adesivos do exemplo 1 a 7 apresentam propriedades mecânicas muito boas no estado endurecido.

15 O adesivo do exemplo comparativo 1, o qual não contém silano S, apresenta uma boa adesão em todos os substratos testados após 7 dias de armazenamento em clima normal. No entanto, se o corpo de prova, em seguida, é colocado na água por 7 dias à temperatura ambiente, então não há mais adesão.

20 Os adesivos dos exemplos 2, 3 e 4 de acordo com a invenção, mostram um aperfeiçoamento da adesão após armazenamento em água em comparação com o exemplo 1. Os adesivos dos exemplos comparativos 5, 6 e 7 mostram um comportamento de adesão semelhante ao do exemplo 1.

Exemplo	1 comparação)	2	3	4	5 (comparação)	6 (comparação)	7 (comparação)
Formulação básica	100,0	99,0	98,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Geniosil® GF 31	-	1,0	2,0	-	-	-	-
Geniosil® GF 20	-	-	-	1,0	-	-	-
Geniosil® GF 82	-	-	-	-	1,0	-	-
Silan IO-Triethoxy	-	-	-	-	-	1,0	-
Geniosil® GF 9	-	-	-	-	-	-	1,0
Resultados dos testes Mecânicos:							
Resistência à tração [MPa]	7,2	6,9	7,0	5,3	6,6	6,9	6,9
Dilatação por ruptura [%]	900	740	750	450	640	850	710
Resistência ao cisalhamento por tração [MPa]	3,4	4,3	4,1	4,0	5,0	3,3	3,8
Resultados dos testes de adesão*:							
Alumínio AlMg3	14	12	12	11	14	14	14
Cerâmica de vidro VSG	14	14	11	11	14	14	14
Cerâmica de vidro ESG	14	14	12	11	14	24	24
Vidro flutuante	14	12	11	11	13	14	14

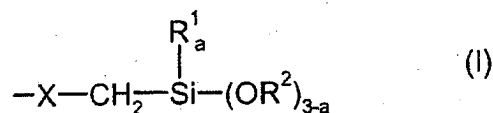
Tabela 1: composição e resultados do teste dos adesivos dos exemplos 2 – 4 e dos exemplos comparativos 1 e 5 – 7.

\* 1. Índice: após 7 dias de armazenamento em clima normal; 2. índice: após 7 dias de armazenamento em clima normal e mais 7 dias de armazenamento em água.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição endurecível por umidade compreendendo:

a) pelo menos um polímero P silano funcional com pelo menos dois grupos terminais da fórmula (I)



5 na qual

R<sup>1</sup> representa um grupo alquila com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila,

R<sup>2</sup> representa um grupo alquila com 1 a 5 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila ou um grupo isopropila,

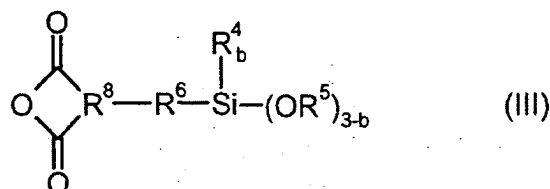
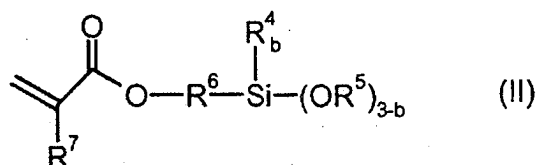
10 a representa 0, 1 ou 2 e

X representa um radical bivalente, o qual é selecionado do grupo consistindo em -NH-CO-N(R<sup>3</sup>)-, -NH-CO-S-, -NH-CO-O-, -O-CO-NH-, -N(R<sup>3</sup>)-CO-NH- e -S-CO-NH-

15 e em que R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto linear ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono, o qual apresenta eventualmente frações cíclicas e o qual apresenta eventualmente pelo menos um grupo funcional, que é selecionado do grupo consistindo em alcoxisilila, éter, sulfona, nitrila, nitro, éster de ácido carboxílico, éster de ácido sulfônico e éster de ácido fosfônico,

20 b) pelo menos um aminossilano AS com pelo menos um grupo amino primário e/ou um secundário e

c) pelo menos um silano S, o qual é selecionado do grupo consistindo em (met)acrilsilanos da fórmula (II) e anidridossilanos da fórmula (III),



em que

$R^4$  representa um grupo alquila com 1 a 8 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila,

$R^5$  representa um grupo alquila com 1 a 5 átomos de carbono, especialmente um grupo metila ou um grupo etila ou um grupo isopropila,

$R^6$  representa um grupo alquilenos linear ou ramificado, eventualmente cíclico com 2 a 20, especialmente 3 átomos de carbono, eventualmente com frações aromáticas e eventualmente com heteroátomos,

$R^7$  representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metila,

$R^8$  representa um radical hidrocarboneto trivalente com 2 a 5, especialmente 2 átomos de carbono e

$b$  representa 0 ou 1, especialmente 0.

2. Composição endurecível por umidade de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o aminosilano AS é selecionado do grupo consistindo em 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriethoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-metildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triisopropoxissilano, especialmente do grupo consistindo em N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-metildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triethoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-triisopropoxissilano.

3. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o silano S é (3-metacriloxipropil)trimetoxissilano, (3-metacriloxipropil)triethoxissilano ou (3-

metacriloxipropil)trioisopropoxissilano.

4. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o silano S é anidrido de ácido 3-(trimetoxissilil)-propilsuccínico ou anidrido de ácido 3-(trietoxissilil)propilsuccínico, especialmente anidrido de ácido 3-(trietoxissilil)propilsuccínico.

5. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a é 1.

6. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o polímero P silano funcional é um polímero P1 silano funcional, no qual X na fórmula (I) representa  $\text{-NH-CO-N(R}^3\text{)-}$  ou  $\text{-NH-CO-S-}$  ou  $\text{-NH-CO-O-}$  e que é obténível a partir da reação de um polímero de poliuretano P11 contendo grupos isocianato, tal como é obtido através da reação de pelo menos um poliisocianato com pelo menos um poliol, com um  $\alpha$ -amino-, um  $\alpha$ -mercapto- ou um  $\alpha$ -hidroxissilano, sendo que o silano é usado estequiometricamente ou levemente super-estequiometricamente em relação aos grupos isocianato do polímero de poliuretano P11.

7. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o polímero P silano funcional é um polímero P2 silano funcional, no qual X na fórmula (I) representa  $\text{-O-CO-NH-}$  ou  $\text{-N(R}^3\text{)-CO-NH-}$  ou  $\text{-S-CO-NH-}$  e que é obténível a partir da reação de um polímero P21 que apresenta pelo menos dois grupos reativos em relação aos isocianatos com pelo menos um  $\alpha$ -isocianatossilano.

8. Composição endurecível por umidade de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o polímero P21 que apresenta pelo menos dois grupos reativos em relação aos isocianatos é um poliol, especialmente um poliol de polioxilalquileno, preferivelmente com um grau de insaturabilidade inferior a 0,02 meq/g e com um peso molecular entre 4.000 e 30.000 g/mol, especialmente entre 8.000 e 30.000 g/mol.

9. Composição endurecível por umidade de acordo com a reivin-

dicação 7 ou 8, caracterizada pelo fato de que o  $\alpha$ -isocianatossilano é (isocianatometil)-metildimetoxissilano ou (isocianatometil)metildietoxissilano.

5 10. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que a é 1 e que o polímero P silano funcional é um polímero P2 silano funcional, o qual é produzido a partir da reação de um  $\alpha$ -isocianatodialcoxissilano com um polialcoialquilenodiol P21, especialmente com um grau de insaturabilidade inferior a 0,02 meq/g e com um peso molecular entre 4.000 e 30.000 g/mol, especialmente entre 8.000 e 30.000 g/mol.

10 11. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a proporção do aminosilano AS na composição é de 0,1 até 5 % em peso, especialmente 0,3 até 3 % em peso.

15 12. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a proporção do silano S na composição é de 0,1 até 5 % em peso, especialmente 0,5 até 4 % em peso.

20 13. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o silano S é usado em uma quantidade de 0,2 até 10 % em peso, em relação ao polímero P silano funcional.

25 14. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o aminosilano AS é usado em uma quantidade de 0,2 até 10 % em peso, em relação ao polímero P silano funcional.

30 15. Composição endurecível por umidade de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição contém adicionalmente pelo menos um plastificante e/ou pelo menos um agente de enchimento, especialmente fuligem e/ou pelo menos um catalisador para as reações dos grupos silano.

16. Uso de uma composição endurecível por umidade como definido em uma das reivindicações 1 a 15 como adesivo, material de vedação

ou como revestimento, especialmente como adesivo ou material de vedação elástico.

5 17. Uso de acordo com a reivindicação 16, para a colagem de elementos de construção na construção de edifícios ou subterrânea e no acabamento ou reparo de artigos industriais ou artigos de consumo, especialmente de meios de transporte.

18. Uso de acordo com a reivindicação 16, para a vedação de juntas, costuras ou espaços ociosos no acabamento ou reparo industrial ou na construção de edifícios ou subterrânea.

10 19. Processo para colar substratos S1 e S2 compreendendo os estágios

- aplicação de uma composição de acordo com uma das reivindicações 1 a 15 sobre um substrato S1 e/ou um substrato S2,

15 - contato dos substratos S1 e S2 através da composição aplicada,

- endurecimento da composição através do contato com umidade, em que os substratos S1 e S2 são iguais ou diferentes uns dos outros.

20. Processo para vedar compreendendo os estágios

20 - aplicação de uma composição como definido em uma das reivindicações 1 a 15 entre um substrato S1 e um substrato S2,

- endurecimento da composição através do contato com umidade, em que os substratos S1 e S2 são iguais ou diferentes uns dos outros.

25 21. Processo de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos substratos S1 ou S2 é vidro, cerâmica de vidro, betão, argamassa, tijolo, telha, gesso, uma pedra natural, tal como granito ou mármore; um metal ou uma liga, tal como alumínio, aço, metal não ferroso, metal zincado; uma madeira, um material plástico, tal como PVC, policarbonato, PMMA, poliéster, resina epóxido; um revestimento em pó, uma tinta ou uma laca, especialmente uma laca automotiva.

30 22. Artigo colado, o qual é produzido por meio de um processo para colar como definido na reivindicação 19 ou 21.

23. Artigo vedado, o qual é produzido por meio de um processo

para vedar como definido em uma das reivindicações 20 ou 21.

24. Artigo colado ou vedado de acordo com a reivindicação 22 ou 23, caracterizado pelo fato de que o artigo é um elemento de construção, um material industrial ou um meio de transporte, especialmente um veículo para água ou terra, preferivelmente um automóvel, um ônibus, um caminhão, um trem ou um navio ou uma parte dos mesmos.
- 5

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÕES ENDURECÍVEIS POR UMIDADE CONTENDO POLÍMEROS SILANO FUNCIONAIS COM BOA ADERÊNCIA**".

- 5                   A presente invenção refere-se a composições endurecíveis por umidade, as quais compreendem pelo menos um polímero P silano funcional com pelo menos dois grupos terminais da fórmula (I), pelo menos um aminosilano AS, bem como pelo menos um (met)acrilasilano ou anidridossilano da fórmula (II). As composições apresentam propriedades de adesão aperfeiçoadas e são especialmente adequadas para a aplicação como adesivos,
- 10                   materiais de vedação ou revestimentos, especialmente como adesivo ou material de vedação elástico.