



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1010608-1

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1010608-1

(22) Data do Depósito: 27/05/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 15/03/2016

(51) Classificação Internacional: C08G 18/28; C09J 175/06; C08G 18/83; C08G 18/10.

(30) Prioridade Unionista: EP 09161264.8 de 27/05/2009.

(54) Título: POLIÉSTER SILANO-FUNCIONAL, USO DO MESMO E COMPOSIÇÃO

(73) Titular: SIKA TECHNOLOGY AG. Endereço: Zugerstrasse 50, CH-6340 Baar, SUIÇA(CH)

(72) Inventor: DANIELE RUTZ; MARCEL OERTLI; BARBARA JUCKER.

(87) Publicação PCT: WO 2010/136511 de 02/12/2010

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 27/05/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 12/11/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

POLIÉSTER SILANO-FUNCIONAL, USO DO MESMO E COMPOSIÇÃO

Campo Técnico

Este campo refere-se aos poliésteres silano-funcionais, que são usados como um componente de composições de cura de umidade como adesivos, selantes ou revestimentos baseados em polímeros silano-terminados.

Estado da Técnica

Para muitas aplicações é desejável usar composições de cura de umidade como adesivos, selantes ou revestimentos tendo alta resistência inicial. Por exemplo, os adesivos com uma baixa resistência inicial têm a desvantagem de que as peças unidas por um adesivo devem ser mantidas em uma posição fixa até o ponto em que uma determinada resistência tenha sido construída de modo que elas permaneçam na posição desejada.

Diferentes abordagens são conhecidas por fornecer composições de cura por umidade com alta resistência inicial. Muito comum é a utilização de composições de dois componentes ou termofundíveis a morno e a quente (*warm-* ou *hot-melt*) reativas, particularmente adesivos termofundíveis a morno e a quente, também chamados de termofundíveis a morno e a quente. Uma combinação de ambas as abordagens também é conhecida.

Neste caso, adesivos termofundíveis a morno e a quente têm a desvantagem de sua viscosidade aumentar drasticamente logo após a aplicação. Devido a isso, por exemplo, correções no alinhamento de dois substratos a serem colados depois de unidos são complicadas. Além disso, para muitas aplicações estes adesivos em geral não são flexíveis o suficiente para compensar a expansão térmica.

Além de adesivos termofundíveis a morno e a quente puros, nos quais os componentes reativos à umidade estão completamente, ou pelo menos em grande parte, presentes como componentes que são sólidos à temperatura ambiente, são conhecidos adesivos termofundíveis a morno e a quente em que apenas uma parte dos componentes reativos à umidade está sólida à temperatura ambiente. Geralmente, contêm um componente fundível reativo ou não reativo além de um componente líquido, reativo. A fim obter composições que tenham as melhores propriedades mecânicas possíveis, são preferidos componentes fundíveis reativos, em que o seu espectro é bem amplo. Para composições de cura por umidade baseadas em polímeros silano-funcionais, de preferência, os produtos de reação de qualquer poliol com poli-isocianatos são usados, os quais

então reagem com o amino- ou os mercaptossilanos. Por exemplo, tal composição é descrita em WO 2004/005420 A1.

Todos os componentes fundíveis reativos conhecidos, entretanto, oferecem um potencial de melhoria em termos de resistência inicial alcançada e em termos de propriedades mecânicas das composições curadas.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

O objetivo da presente invenção é, portanto, prover um polímero silano-funcional, que como um componente em composições de cura por umidade baseadas em polímeros silano-funcionais conduz a composições que podem ser usadas como adesivos, selantes ou revestimentos com resistência inicial aperfeiçoada.

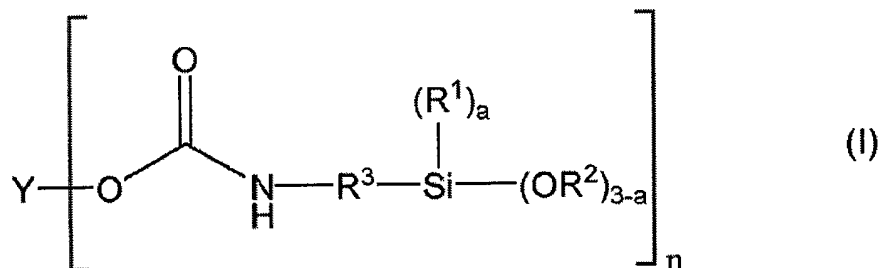
Surpreendentemente, descobriu-se que um poliéster silano-funcional específico de acordo com a reivindicação 1 resolve esta questão.

Do grande número de componentes possíveis que são usados em composições de cura por umidade baseadas em polímeros silano-terminados, não era óbvio de qualquer forma para a pessoa versada na técnica selecionar poliésteres silano-funcionais específicos como os descritos na presente invenção que apresentam um efeito notável positivo sobre a resistência inicial e as propriedades mecânicas da composição.

Outros aspectos da invenção são objeto de reivindicações independentes adicionais. Modalidades particularmente preferidas da invenção são objeto das reivindicações dependentes.

Modalidades da invenção

Em um primeiro aspecto, o objetivo da presente invenção é um poliéster silano-funcional de fórmula (I).



O resíduo Y é um resíduo n-valente de um poliéster P que é sólido na temperatura ambiente e terminado por grupos hidróxi, após a remoção de n grupos hidróxi.

O resíduo R¹ é um resíduo de carbono monovalente, linear ou ramificado tendo 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente com um ou mais múltiplas

ligações C-C e/ou tendo opcionalmente porções cicloalifáticas e/ou aromáticas. Particularmente, R¹ é um grupo metil, etil ou isopropil.

5 O resíduo R² é um resíduo acil ou um resíduo de hidrocarboneto monovalente, linear ou ramificado, com 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente com um ou mais múltiplas ligações C-C e/ou opcionalmente com porções cicloalifáticas e/ou aromáticas. De preferência, o resíduo R² é um grupo acil ou alquil tendo 1 a 5 átomos de carbono, particularmente um grupo metil ou um etil ou um isopropil.

10 O resíduo R³ é um resíduo de hidrocarboneto divalente, linear ou ramificado, com 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente com porções cíclicas e/ou aromáticas e opcionalmente com um ou mais heteroátomos. De preferência, o resíduo R³ é um resíduo de alquilenos tendo 1 a 3 átomos de carbono, particularmente 3 átomos de carbono.

Além disso, o índice a tem um valor de 0, 1 ou 2, particularmente 0 ou 1.

15 O índice n tem um valor de 1 a 3, particularmente 2.

Dentro de um grupo silano no poliéster de fórmula (I), cada R¹ e R² é independente um do outro para os referidos resíduos. Por exemplo, são possíveis poliésteres de fórmula (I) com grupos terminais, que são grupos terminais de etoxidimetoxissilano (R¹ = metil, R² = metil, R³ = etil).

20 No presente documento, nomes de substância que começam com "poli", tal como poliol ou o poli-isocianato, substâncias designadas contendo formalmente por molécula dois ou mais grupos funcionais que são parte de seu nome.

No presente documento, o termo "polímero" compreende, por um lado, um grupo de macromoléculas quimicamente homogêneas que diferem em relação ao grau de polimerização, massa molecular e comprimento da cadeia, que foram preparadas por uma polirreação (polimerização, poliadição policondensação). O referido termo também compreende derivados desse grupo de macromoléculas obtidas a partir de polirreações, ou seja, compostos, obtidos através de reações, como adições ou substituições, de grupos funcionais em macromoléculas existentes, e que podem ser quimicamente uniformes ou quimicamente não uniformes. O termo compreende os também chamados pré-polímeros, isto é, pré-adutos oligoméricos reativos, cujos grupos funcionais estão envolvidos na construção de macromoléculas.

35 O termo "polímero de poliuretano" compreende qualquer polímero que é preparado pelo também chamado processo de poliadição de di-isocianato. Isto inclui também aqueles polímeros que estão virtualmente ou inteiramente livres de

grupos do uretano. Exemplos de polímeros de poliuretano são poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretano, poliéter-poliureias, poliureias, poliéster-poliureias, poli-isocianuratos e policarbodi-imidas.

No presente documento, os termos "silano" ou "organossilano" designa compostos, que, por um lado, têm pelo menos um, geralmente dois ou três grupos alcóxi ou grupos acilóxi, que estão ligados através de ligações Si-O diretamente com o átomo de silício e, por outro lado, têm pelo menos um resíduo orgânico que é ligado através de uma ligação Si-C diretamente com o átomo de silício. Tais Silanos são conhecidos pela pessoa versada na técnica como organoalcóxissilanos ou organoaciloxissilanos.

Consequentemente, o termo "grupo silano" designa o grupo contendo silício que está ligado ao resíduo orgânico do silano que é ligado através da ligação Si-C. Os silanos e seus grupos silano, respectivamente, são caracterizados em que eles sofrem hidrólise em contato com a umidade. Isto leva à formação de organossilanóis, isto é, compostos orgânicos de silício contendo um ou mais grupos silanol (grupos Si-OH), e pela reação de condensação subsequente, à formação de organossiloxanos, isto é, compostos orgânicos de silício contendo um ou mais grupos siloxano (grupos Si-O-Si).

O termo "silano-funcional" designa compostos com grupos silano. Consequentemente, "polímeros silano-funcionais" são polímeros que têm pelo menos um grupo silano.

Organossilanos cujo resíduo orgânico tem um grupo amino ou um grupo mercapto são designados "aminossilanos" ou "mercaptossilanos". Aminossilanos que têm um grupo amino primário, isto é, um grupo NH_2 que seja ligado a um resíduo orgânico, são designados "aminossilanos primários". Aminossilanos que têm um grupo amino secundário, isto é, um grupo NH que seja ligado a dois resíduos orgânicos, são designados "aminossilanos secundários".

No presente documento, o termo "peso molecular" sempre é entendido como o peso molecular médio M_n (número médio).

No presente documento, as substâncias são consideradas "sólidas", se, sem qualquer influência externa, não mudam sua forma ou são difíceis de deformar, especialmente se elas não são de fluxo livre. Consequentemente, são consideradas "líquidas" as substâncias que podem ser deformadas e são de fluxo livre, incluindo substâncias viscosas e pastosas.

No presente documento, "temperatura ambiente" se refere a uma temperatura de 23 °C.

Poliésteres terminados por grupo hidróxi adequados **P** estão nos poliésteres particulares preparados por métodos conhecidos, particularmente pela policondensação de ácidos hidroxicarboxílicos ou policondensação de ácidos policarboxílicos alifáticos e/ou aromáticos que têm álcoois di- ou polivalentes.

5 Particularmente adequados são polióis de poliéster, que são preparados a partir de álcoois di- ou trivalentes, como 1,2-etanodiol, dietileno glicol, 1,2-propanodiol, dipropileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano ou misturas dos referidos álcoois, e ácidos dicarboxílicos orgânicos ou seus anidridos ou ésteres, tais como ácido
10 succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graxo dimérico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido hexa-hidroftálico, ácido trimelítico e anidrido de ácido trimelítico ou misturas dos referidos ácidos, e também polióis de
15 poliéster formados a partir de lactonas, como ϵ -caprolactona.

Particularmente adequados são poliesterdióis, particularmente aqueles preparados a partir de ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido dodecano dicarboxílico, ácido graxo dimérico, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico como o ácido dicarboxílico ou a partir de lactonas, como ϵ -caprolactona
20 e a partir de etileno glicol, dietileno glicol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, álcool graxo dimérico, e 1,4-cicloexano dimetanol como álcool divalente.

Preferencialmente, o poliéster terminado por grupo hidróxi **P** é um poliéster cristalino.

25 Além disso, de preferência, o poliéster **P** tem um peso molecular médio M_n de > 2500 g/mol a 7000 g/mol. O mais preferivelmente, o peso molecular médio M_n do poliéster **P** varia de 3500 g/mol a 6000 g/mol.

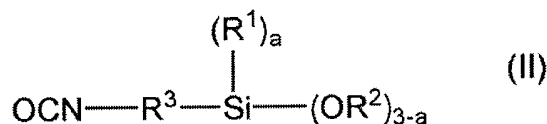
Na faixa de peso molecular preferida, em comparação com poliésteres de cadeia estendida ou poliésteres com uma distribuição não homogênea de peso
30 molecular, o poliéster **P** tem melhores propriedades de cristalização, que, quando usado como componente fundível em uma composição, leva a uma melhora da resistência inicial da referida composição.

Se o poliéster **P** for um poliéster cristalino, preferivelmente, o ponto de cristalização do poliéster **P** será menor que 30°C abaixo do ponto de fusão do
35 poliéster **P**.

As composições que compreendem um componente fundível reativo

inventivo baseado em um poliéster **P**, em que o ponto de cristalização do poliéster **P** é menor que 30 °C abaixo do ponto de fusão do poliéster **P**, são particularmente preferidas, porque então o período pode ser encurtado a partir da aplicação da composição que possui um componente fundível fundido, até ser alcançada uma resistência inicial suficiente causada pela cristalização do componente fundível. Por exemplo, substratos, que são unidos através de um adesivo baseado em composições que compreendem um componente fundível reativo inventivo, não, ou apenas por um curto período de tempo, precisam ser fixos para que eles não mudem em relação uns aos outros até atingir suficiente resistência inicial do adesivo. Isto é particularmente vantajoso para ligações verticais, tais como ao ligar um pára-brisa de um veículo ou de um meio de transporte.

Poliésteres silano-funcionais inventivos de fórmula (I) são tipicamente obtidos pela reação de um isocianato silano **IS** de fórmula (II) com um poliéster **P** descrito acima.



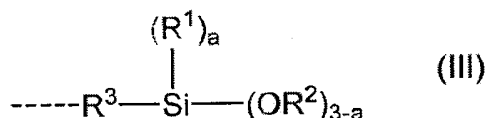
R^1 , R^2 , R^3 e a já foram descritos acima.

Esta reação ocorre em uma relação estequiométrica de 1:1 de grupos de isocianato para os grupos hidróxi do poliéster **P**, ou com um ligeiro excesso de grupos hidróxi, por exemplo, a temperaturas de 20 °C a 100 °C, opcionalmente, na presença de catalisadores.

Exemplos de isocianatossilanos adequados **IS** de fórmula (II) são 3-isocianatopropiltrimetoxissilano, 3-isocianatopropildimetoximetilsilano, e seus análogos que possuem grupos de silício etóxi ou isopropóxi em vez de grupos metóxi.

Em um segundo aspecto, a invenção atual se refere ao uso de um poliéster silano-funcional de acordo com a descrição acima como um componente em adesivos, selantes ou revestimentos de cura por umidade baseados em polímeros silano-terminados, particularmente em adesivos de cura por umidade.

Adesivos, selantes ou revestimento de cura por umidade adequados baseados em polímeros silano-terminados são particularmente composições de cura por umidade compreendendo pelo menos um polímero silano-funcional **STP**, particularmente tendo grupos terminais de fórmula (III).

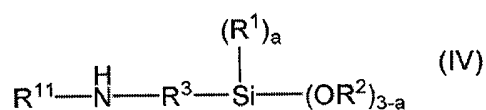


R^1 , R^2 , R^3 e a já foram descritos acima.

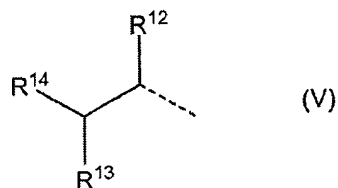
Em uma primeira modalidade, o polímero silano-funcional **STP** é um polímero de poliuretano silano-funcional **STP1**, que pode ser obtido pela reação de um silano tendo pelo menos um grupo reativo a isocianato, com um polímero de poliuretano contendo grupos isocianato. De preferência, esta reação é realizada em uma relação estequiométrica de 1:1 de grupos reativos a isocianato para grupos isocianato ou com um ligeiro excesso de grupos reativos a isocianato, de modo que o polímero de poliuretano silano-funcional resultante **STP1** seja inteiramente livre de grupos isocianato.

Particularmente, o silano que tem pelo menos um grupo reativo a isocianato é um mercaptossilano ou um aminossilano, preferivelmente um aminossilano.

Preferivelmente, o aminossilano **AS** é um aminossilano de fórmula (IV),



onde R^1 , R^2 , R^3 e a já foram descritos acima, e R^{11} é um átomo de hidrogênio ou um resíduo hidrocarboneto linear ou ramificado com 1 a 20 átomos de carbono, que opcionalmente contém porções cíclicas, ou é um resíduo de fórmula (V).



Aqui, os resíduos R^{12} e R^{13} são, cada um, independentemente um átomo de hidrogênio ou um resíduo selecionado do grupo que consiste em $-\text{R}^{15}$, $-\text{CN}$ e $-\text{COOR}^{15}$.

O resíduo R^{14} é um átomo de hidrogênio ou um resíduo selecionado do grupo que consiste em $-\text{CH}_2\text{---COOR}^{15}$, $-\text{COOR}^{15}$, CONHR^{15} -, $-\text{CON}(\text{R}^{15})_2$ -, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{PO}(\text{OR}^{15})_2$, $-\text{SO}_2\text{R}^{15}$, e $\text{SO}_2\text{OR}^{15}$.

O resíduo R^{15} é um resíduo de hidrocarboneto que tem 1 a 20 átomos de carbono, contendo opcionalmente pelo menos um heteroátomo.

Exemplos de aminossilanos adequados **AS** de fórmula (IV) incluem

aminossilanos primários, tais como 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropildimetoximetilsilano; aminossilanos secundários, tais como N-butil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxissilano, os produtos da adição de Michael de aminossilanos primários, tais como 3-aminopropiltrimetoxissilano ou 3-aminopropildimetoximetilsilano a aceptores de Michael tais como acrilonitrila, acrilatos e metacrilatos, amidas acrílicas ou metacrílicas, diésteres de ácido maleico e ácido fumárico, diésteres citracônicos e diésteres itacônicos, tais como dimetil- e dietil N-(3-trimetoxisililpropil)-amino-succinatos, e análogos dos referidos aminossilanos que têm grupos de silício etóxi ou isopropóxi em vez de grupos metóxi. Particularmente adequados como aminossilanos **AS** são aminossilanos secundários, particularmente aminossilanos **AS**, em que R¹¹ na fórmula (IV) não é H. Preferenciais são adutos de Michael, particularmente N-(3-trimetoxisililpropil)-amino-succinato de dietila.

No presente documento, o termo "aceptor de Michael" designa compostos que, devido às ligações duplas que contêm que são ativadas por resíduos aceptores de elétrons, são capazes de sofrer reações de adição nucleofílica com grupos aminos primários (NH₂) de uma maneira análoga à adição de Michael (adição hetero-Michael).

Polímeros adequados como polímero de poliuretano contendo grupo isocianato para a preparação de um polímero de poliuretano silano-funcional **SPT1** são aqueles, por exemplo, que podem ser obtidos por reação de pelo menos um poliol com pelo menos um poli-isocianato, em particular um di-isocianato. Esta reação pode ocorrer pela reação do poliol e do poli-isocianato usando métodos padrões, por exemplo, em temperaturas de 50 °C a 100 °C, opcionalmente na presença de catalisadores apropriados, com o poli-isocianato sendo adicionado em uma quantidade tal que seus grupos isocianato em relação aos grupos hidróxi do poliol estejam presentes em um excesso estequiométrico.

Em particular, o excesso de poli-isocianato é escolhido tal que, uma vez que todos os grupos hidróxi do poliol tenham reagido, no polímero de poliuretano resultante, reste um teor de grupos isocianatos livres de 0,1 a 5% em peso, de preferência 0,1 a 2,5% em peso, de maior preferência 0,2 a 1% em peso, com base no total de polímero.

Opcionalmente, o polímero de poliuretano podem ser preparado na presença de plastificantes, em que os plastificantes utilizados não contêm qualquer grupo reativo a isocianato.

São preferidos os polímeros de poliuretano com o teor acima mencionado

de grupos isocianatos livres, que são obtidos a partir da reação de di-isocianatos com dióis de alto peso molecular em uma proporção de NCO:OH que varia de 1,5:1 a 2:1.

5 Polióis adequados são, em particular, polióis de poliéter, polióis de poliéster e polióis de policarbonato, e misturas dos referidos polióis.

10 Polióis de poliéter adequados, também chamados de polióis de polioxialquilenos ou oligoeteróis, em particular, são aqueles que são produtos de polimerização de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno ou óxido de 2,3-butileno, oxetano, tetraidrofurano, ou suas misturas, opcionalmente polimerizados com o
15 auxílio de uma molécula iniciadora com dois ou mais átomos de hidrogênio ativo, tais como, por exemplo, água, amônia ou compostos tendo dois ou mais grupos OH ou NH, tais como 1,2-etanodiol, 1,2 - e 1,3-propanodiol, neopentil glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, os tripropileno glicóis e dipropileno glicóis isoméricos, os butano dióis isoméricos, pentano dióis, hexano dióis, heptano dióis,
20 octano dióis, nonano dióis, decano dióis, undecano dióis, 1,3- e 1,4-cicloexano dimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetilol etano, 1,1,1-trimetilol propano, glicerol, anilina, e misturas dos referidos compostos. Também adequados são tanto polioxialquilenos polióis com um baixo grau de insaturação (medido de acordo com ASTM D-2849-69 e expresso em miliequivalentes de
25 insaturação por grama de poliálcool (meq/g)), preparados, por exemplo, com o auxílio dos também chamados catalisadores de complexo de cianeto bimetálico (catalisadores DMC), e polioxialquilenos polióis com um maior grau de insaturação, preparados, por exemplo, com o auxílio de catalisadores aniônicos, como NaOH, KOH, CsOH ou alcoolatos alcalinos.

30 Particularmente adequados são polioxietileno polióis e polioxipropileno polióis e, em particular, polioxietileno dióis, polioxipropileno dióis, polioxietileno trióis e polioxipropileno trióis.

35 Particularmente adequados são polioxialquilenos dióis ou polioxialquilenos trióis com um grau de insaturação de menos de 0,02 meq/g e com um peso molecular variando de 1.000 a 30.000 g/mol, e polioxietileno dióis, polioxietileno trióis, polioxipropileno dióis e polioxipropileno trióis com um peso molecular de 400 a 8000 g/mol.

40 Da mesma forma, particularmente adequados são os também chamados polioxipropileno polióis terminados com óxido de etileno ("EO-terminados", óxido de etileno-terminados). Estes últimos são polioxipropileno polioxietileno polióis especiais, que são obtidos, por exemplo, pela alcoxilação adicional de

polioxipropileno polióis puros, principalmente polioxipropileno dióis após a conclusão da reação de polipropoxilação com óxido de etileno e, portanto, tendo grupos hidroxila primários. Neste caso, preferenciais são polioxipropileno polioxietileno dióis e polioxipropileno polioxietileno trióis.

5 Também adequados são polióis de poliéter graftizados com estireno-acrilonitrila, disponíveis comercialmente, por exemplo, na Elastogran GmbH, Alemanha, sob o nome comercial Lupranol®.

Adequados como polióis de poliéster são, em particular, poliésteres, como os descritos acima como o poliéster **P**, onde o peso molecular destes polióis de
10 poliéster, que são utilizados para a preparação do polímero silano-funcional **P**, é escolhido tal que os polióis de poliéster sejam líquidos à temperatura ambiente.

Adequados como polióis de policarbonato são, em particular, aqueles que são obtidos pela reação, por exemplo, dos referidos álcoois mencionados acima, utilizados para a construção dos polióis de poliéster, com carbonatos de dialquila,
15 tais como carbonato de dimetila, carbonatos de diarila tais como carbonato de difenila, ou fosgênio. Particularmente adequados são dióis de policarbonato, particularmente dióis de policarbonato amorfo.

Outros polióis adequados são polióis de poli(met)acrilato.

Também adequados são as gorduras e óleos poli-hidroxifuncionais, por
20 exemplo, gorduras e óleos naturais, particularmente óleo de rícino, ou os também chamados polióis oleoquímicos que são obtidas por modificação química de gorduras ou óleos naturais, por exemplo, poliéster de epóxi ou poliéter de epóxi que são obtidos pela epoxidação de óleos insaturados e subsequente abertura do anel utilizando álcoois ou ácidos carboxílicos, ou polióis obtidos pela
25 hidroformilação e hidrogenação de óleos insaturados. Além disso, inclui polióis, que são obtidos a partir de gorduras e óleos naturais por processos de degradação, tais como alcoólise ou ozonólise e subsequente ligação química, por exemplo, por transesterificação ou dimerização dos produtos de degradação resultantes ou seus derivados. Produtos de degradação adequados de gorduras e
30 óleos naturais são, em especial os ácidos graxos e álcoois graxos e ésteres de ácidos graxos, especialmente ésteres metílicos (FAME), que, por exemplo, podem ser derivados por hidroformilação e hidrogenação para formar ésteres de ácido hidróxi graxo.

Também são úteis, além disso, poli-hidrocarbonpolióis, também chamados
35 oligo-hidrocarbonóis, por exemplo, copolímeros de etileno-propileno, etileno-butileno ou etileno-propileno-dieno poli-hidróxi-funcionais, tais como os

produzidas, por exemplo, pela Kraton Polymers, EUA, ou copolímeros de dienos poli-hidróxi-funcionais, tais como 1,3-butadieno ou misturas de dieno e monômeros de vinil, como estireno, acrilonitrila ou isobutileno, ou polióis de polibutadieno poli-hidróxi-funcionais, tais como os obtidos por copolimerização de 1,3-butadieno e álcool alílico ou por oxidação de polibutadieno, e que também podem ser hidrogenados.

Também são adequados copolímeros de acrilonitrila/butadieno poli-hidróxi-funcional, que podem ser preparados, por exemplo, a partir de epóxidos ou amino álcoois e copolímeros de acrilonitrila/butadieno carbóxi-terminados (disponível comercialmente na Emerald Performance Materials, LLC EUA, sob o nome Hypro[®] CTBN).

Os referidos polióis de preferência têm um peso molecular médio de 250 a 30.000 g/mol, particularmente de 1.000 a 30.000 g/mol, e uma funcionalidade OH média na faixa de 1,6 a 3.

Polióis particularmente adequados são polióis de poliéter, particularmente polioxietileno poliálcool, polioxipropileno poliálcool e polioxipropileno polioxietileno polióis, de preferência polioxietileno diálcool, polioxipropileno diálcool, polioxietileno triálcool, polioxipropileno triálcool, polioxipropileno polioxietileno diálcool e polioxipropileno polioxietileno triálcool.

Além dos referidos polióis, pequenas quantidades de álcoois di- ou polivalentes de baixo peso molecular, tais como 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentil glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicóis isoméricos e tripropileno glicóis, os butano dióis isoméricos, pentano dióis, hexano dióis, heptano dióis, octano dióis, nonano dióis, decano dióis, undecano dióis, 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, bisfenol A hidrogenado, álcoois graxos diméricos, 1,1,1-trimetilol etano, 1,1,1-trimetilol propano, glicerol, pentaeritritol, álcoois de açúcar como xilitol, sorbitol ou manitol, açúcares como a sacarose, outros álcoois de maior valência, produtos de alcoilação de baixo peso molecular dos referidos álcoois di- e polivalentes, e misturas dos referidos álcoois também podem ser utilizadas na preparação do polímero de poliuretano contendo grupo isocianato.

Poli-isocianatos comercialmente disponíveis, particularmente di-isocianatos podem ser usados como poli-isocianatos adequados para a preparação do polímero de poliuretano.

Di-isocianatos adequados são, por exemplo, di-isocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 2-metilpentametileno-1,5-di-isocianato, di-isocianato de 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), di-isocianato de 1,12-

dodecametileno, lisina- e lisina éster di-isocianato, cicloexano-1,3-di-isocianato, cicloexano-1,4-di-isocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil cicloexani (di-isocianato de isoforona ou IPDI), di-isocianato de peridro-2,4'-difenilmetano e di-isocianato de peridro-4,4'-difenilmetano, 1,4-di-isocianato-2,2,6-trimetilcicloexano (TMCDI), 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil) cicloexano, di-isocianato de m- e p-xilileno (m- e p-XDI), di-isocianato de m- e p-tetrametil-1,3-xilileno, di-isocianato de m- e p-tetrametil-1,4-xilileno, bis(1-isocianato-1-metiletil)-naftaleno, di-isocianato de 2,4- e 2,6-tolueno (TDI), di-isocianato de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difenilmetano (MDI), di-isocianato de 1,3- e 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-di-isocianatobenzeno, naftaleno-1,5-di-isocianato (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-di-isocianatodifenil (TODI), oligômeros e polímeros dos referidos isocianatos, e qualquer mistura dos referidos isocianatos.

Por exemplo, polímeros silano-funcionais adequados **STP1** estão comercialmente disponíveis na Hanse Chemie AG, Alemanha, sob o nome comercial Polymer ST50 e na Bayer MaterialScience AG, Alemanha, sob o nome comercial Desmoseal®.

Em uma segunda modalidade, o polímero silano-funcional **STP** é um polímero de poliuretano silano-funcional **STP2** obtido por reação de um isocianatossilano **IS** de fórmula (II), como descrito acima, com um polímero tendo grupos terminais funcionais reativos a isocianato, nomeadamente, grupos, hidróxi, grupos mercapto e/ou grupos amino. Esta reação ocorre em uma relação estequiométrica de 1:1 de grupos isocianato para grupos terminais funcionais reativos a isocianato, ou, em um ligeiro excesso de grupos terminais funcionais reativos a isocianato, por exemplo, a temperaturas de 20 °C a 100 °C, opcionalmente na presença de catalisadores.

De preferência, o polímero tem grupos hidróxi como grupos terminais funcionais reativos a isocianato.

Polímeros contendo grupo hidróxi adequados, por um lado, são polioxialquileno polióis de alto peso molecular, de preferência polioxipropileno dióis com um grau de insaturação menor que 0,02 meq/g e com um peso molecular variando de 4.000 a 30.000 g/mol, particularmente aqueles que têm um peso molecular variando de 8.000 a 30.000 g/mol.

Por outro lado, polímeros de poliuretano com grupos hidróxi, particularmente grupos hidróxi terminais, também são adequados para reação com isocianatossilanos **IS**. Tais polímeros de poliuretano podem ser obtidos pela reação de pelo menos um poli-isocianato com pelo menos um poliálcool. Esta reação

pode ocorrer pela reação do poliol e do poli-isocianato usando métodos padrões, por exemplo, em temperaturas de 50 °C a 100 °C, opcionalmente na presença de catalisadores apropriados, com o poliol sendo adicionado em uma quantidade tal que seus grupos hidróxi em relação aos grupos hidróxi isocianato do poli-isocianato estejam presentes em excesso estequiométrico. É preferida uma proporção de grupos hidróxi para grupos isocianato de 1,3:1 a 4:1, particularmente de 1,8:1 a 3:1. Opcionalmente, o polímero de poliuretano podem ser preparado na presença de plastificantes, em que os plastificantes utilizados não contêm qualquer grupo reativo a isocianato. São adequados para esta reação os mesmos polióis e poli-isocianatos que já foram mencionados como adequados para a preparação de um polímero de poliuretano contendo grupo isocianato, que é usado para preparar um polímero de poliuretano silano-funcional **STP1**.

Por exemplo, polímeros silano-funcionais apropriados **STP2** estão comercialmente disponíveis na Momentive Performance Materials Inc., EUA, sob o nome comercial SPUR[®] 1010LM, 1015LM e 1050MM, e na Wacker Chemie AG, Alemanha, sob o nome comercial Geniosil[®] STP-E15, STP 10 e STP-E35.

Em uma terceira modalidade, o polímero silano-funcional **STP** é um polímero silano-funcional **STP3** que pode ser obtido por uma reação de hidrosililação de polímeros que têm duplas ligações terminais como polímeros de poli(met)acrilato ou polímeros de poliéter, particularmente de polímeros de polioxialquileno alil-terminados, como descrito, por exemplo, em US 3.971.751 e US 6.207.766, a divulgação dos quais é incorporada neste documento por referência.

Por exemplo, polímeros silano-funcionais adequados **STP3** estão comercialmente disponíveis em Kaneka Corp., Japão, sob o nome comercial MS Polymer[®], particularmente MS-Polymer[®] S203H, S303H, S227, S810, MA903 e S943, Silyl[®] SAX220, SAX350, SAX400 e SAX725, Silyl[®] SAT350 e SAT400, e XMAP[®], SA100S e SA310S, da Asahi Glass Co., Ltd., Japão, sob o nome comercial Excestar[®] S2410, S2420, S3430, S3630, W2450 e MSX931.

Tipicamente, o polímero silano-funcional **STP** está presente em uma quantidade de 10 a 80% em peso, preferivelmente em uma quantidade de 15 a 60% em peso, com base no total de composição.

Mais preferido é o uso de um poliéster silano-funcional de acordo com a descrição acima em materiais de polímero de adesivos, selantes ou revestimentos de cura por umidade baseados em polímeros de poliuretano silano-funcionais, particularmente em polímero de poliuretano silano-funcional do tipo **STP1**.

Em outro aspecto, a invenção refere-se ao uso de um poliéster silano-funcional de acordo com a descrição acima como um componente em um adesivo de cura por umidade, em que o referido adesivo é um adesivo de cura por umidade de dois que consiste em um componente **A** compreendendo pelo menos um poliéster silano-funcional de fórmula (I), como descrito acima, e pelo menos um polímero silano-terminado **STP**, e um componente **B** compreendendo água.

Em particular, o componente **A** do adesivo de cura por umidade, de dois componentes corresponde a uma composição de cura por umidade como descrito acima e, conseqüentemente, tem uma composição tal que pode sofrer cura completamente por si só pela umidade. Esse adesivo curado provê valores de resistência final comparáveis aos da mistura de componentes **A** e **B** após a cura.

O componente **B** é em particular uma pasta contendo água, em que a água contida nele é engrossada pelo menos por um material carreador, que é selecionado tipicamente do grupo que consiste em um plastificante, um agente espessante e em um enchimento.

O teor de água no componente **B** pode ser variado dependendo da modalidade do componente **A**. É óbvio para um pessoa versada na técnica que a quantidade do componente **B** é dependente da quantidade de água contida nele. Se, por exemplo, o componente **B** contiver um elevado teor de água, de > de 50% em peso, o componente **B** é tipicamente usado em uma quantidade de 1 a 10% em peso, baseado na quantidade do componente **A**. Se o componente **B**, entretanto, contiver, por exemplo, somente cerca de 5% em peso de água, o componente **B** pode ser usado também em uma quantidade de cerca de 50% em peso, baseado na quantidade do componente **A**.

De preferência, o teor de água de toda composição de dois componentes encontra-se em um intervalo tal que a água presente é suficiente para reagir com 50 a 100% de todos os grupos reativos na composição.

Em particular, a composição de dois componentes descrita é usada tal que a proporção de peso do componente **A** para o componente **B** $\geq$ 1:1, particularmente 3:1 a 70:1, de preferência 10:1 a 20:1.

No caso de um adesivo de dois componentes, de cura por umidade, os componentes **A** e **B** são tipicamente armazenados em embalagens separadas ou em uma embalagem única, que possui dois compartimentos separados uns dos outros. Neste caso, o componente **A** está presente em um compartimento e o componente **B** está presente no outro compartimento da embalagem. Embalagens adequadas incluem, por exemplo, cartuchos duplos, como cartuchos

germinados ou coaxiais, ou bolsas de tubo de multicompartimentos com adaptador. De preferência, a mistura dos dois componentes **A** e **B** é realizada através de um misturador estático, que pode ser colocado na embalagem com dois compartimentos.

5 Essa embalagem adequada é descrita, por exemplo, em US 2006/0155045 A1, WO 2007/096355 A1 e US 2003/0051610 A1, a divulgação inteira das quais é incorporada neste documento por referência.

10 Em uma fábrica em grande escala, os dois componentes **A** e **B** são tipicamente armazenados separadamente em tambores e baldes, e quando aplicadas eles são espremidos para fora e misturados, por exemplo, por meio de bombas de engrenagem. A composição pode ser aplicada em um substrato à mão ou em um processo automatizado através de robô.

15 Em um aspecto preferido adicional, a invenção refere-se ao uso de um poliéster silano-funcional de acordo com a descrição acima como um componente fundível reativo em adesivos termofundíveis a morno e a quente de cura por umidade baseados em polímeros silano-terminados, como descrito acima. Aqui, os poliésteres silano-funcionais inventivos de fórmula (I) são sólidos na temperatura ambiente e são fundidos por aquecimento do adesivo termofundível a morno e a quente de cura por umidade. Após ter aplicado o adesivo em um estado aquecido, por um lado, ele se solidifica no resfriamento por cristalização do componente fundível, e por outro lado, reticula-se através de uma reação com água. A água pode vir do ar (umidade), ou pode ser adicionada ao adesivo, por exemplo, na forma de um componente contendo água, tal como descrito acima.

20 Adesivos termofundíveis a morno são tipicamente aplicados em temperaturas de cerca de 40 °C a 80 °C. A temperatura de aplicação de adesivos termofundíveis a quente é tipicamente de cerca de 80 °C. Evidentemente, é óbvio para uma pessoa versada na técnica que estes intervalos se sobrepõem e não há nenhuma separação nítida entre adesivos termofundíveis a morno e a quente.

30 Aqui, adesivos termofundíveis a morno e a quente não são apenas adesivos que são completamente sólidos à temperatura ambiente, mas também aqueles que são líquidos à temperatura ambiente, entretanto, que contêm um componente fundível que é sólido à temperatura ambiente.

35 Comparado com um adesivo termofundível a morno e a quente puramente reativo, onde todo o componente de polímero reativo é usado como componente fundível, esse adesivo tem a vantagem de que mesmo após a aplicação ele ainda tem certa deformabilidade, permitindo pequenas correções na ligação de uma

superfície grande. Comparado com adesivos de cura por umidade, que não têm componente fundível, tal adesivo tem a vantagem de ter uma resistência inicial significativamente aperfeiçoada.

Em outro aspecto, a invenção refere-se a uma composição que

compreende

- pelo menos um poliéster silano-funcional de fórmula (I) de acordo com a descrição acima, e

- pelo menos um polímero silano-terminado **STP**, como descrito acima como um componente do adesivo, selante ou revestimento de cura por umidade.

Da maior preferência, o polímero silano-funcional **STP** é um polímero de poliuretano silano-funcional, particularmente um polímero de poliuretano silano-funcional do tipo **STP1**.

Preferivelmente, a composição ainda compreende pelo menos um enchimento. O enchimento impacta tanto as propriedades reológicas da composição não curada como as propriedades mecânicas e propriedades de superfície da composição curada. Os enchimentos adequados incluem enchimentos inorgânicos e orgânicos, tais como os carbonatos de cálcio naturais, moídos ou precipitados, que são opcionalmente revestidos com ácidos graxos, particularmente ácido esteárico, sulfato de bário (BaSO_4 , chamado também de barita), e caulim calcinado, óxido de alumínio, hidróxido de alumínio, ácidos silícicos, particularmente ácidos silícicos de alta dispersão a partir de pirólise, negros de fumo, particularmente o negro de fumo produzido industrialmente (negro de fumo, doravante referido como "negro de fumo"), pós de PVC ou microesferas ocas. Enchimentos preferidos são carbonato de cálcio, caulim calcinado, negro de fumo, ácidos silícicos de alta dispersão e enchimentos retardantes de chama, tais como hidróxidos ou hidratos, particularmente hidróxidos ou hidratos de alumínio, de preferência hidróxido de alumínio.

É perfeitamente possível e pode até ser vantajoso usar uma mistura de diferentes enchimentos.

Uma quantidade apropriada de enchimento encontra-se, por exemplo, na faixa de 20 a 60% em peso, preferivelmente de 30 a 60% em peso, baseado no total de composição.

Além disso, a composição inventiva contém, em particular, pelo menos um catalisador para a reticulação dos referidos polímeros silano-funcionais por meio de umidade. Particularmente, tais catalisadores incluem catalisadores metálicos na forma de compostos de organo-estanho como dilaurato de dibutilestanho e

diacetilacetato de dibutilestano, catalisadores de titânio, compostos contendo grupo amino, por exemplo, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano e 2,2'-dimorfolinodietiléter, aminossilanos, e misturas dos referidos catalisadores.

Além disso, a composição inventiva adicionalmente pode conter outros
5 ingredientes. Esses ingredientes são, por exemplo, plastificantes, como ésteres de ácidos carboxílicos orgânicos ou seus anidridos, por exemplo ftalatos como ftalato de dioctila, ftalato de di-isononila ou ftalato de di-isodecila, adipatos como adipato de dioctila, azelatos e sebacatos, polióis, como polioxiálquilenos polióis ou polióis de poliéster, polibutenos ou ésteres de ácido sulfônico ou fosfórico
10 orgânico; solventes; fibras como aquelas feitas de polietileno; corantes; pigmentos, modificadores de reologia, tais como espessantes ou agentes que proporcionam tixotropia, tais como compostos de ureia do tipo descrito como agentes que proporcionam tixotropia ("agentes que proporcionam tixotropia") em WO 02/48228 A2 nas páginas 9 a 11; ceras de poliamida, bentonitas ou ácidos
15 silícicos pirogênicos, promotores de adesão, como epóxi silanos, (met)acrilossilanos, anidridossilanos ou adutos dos referidos silanos com aminossilanos primários, e aminossilanos ou ureiassilanos; reticuladores como oligômeros silano-funcionais e polímeros, agentes de secagem, como viniltrimetoxissilano, silano α -funcionais como carbamatos de N-(sililmetil)-O-metila, particularmente carbamato de N-(metildimetoxissililmetil)-O-metila,
20 (metacriloximetil)silanos, metoximetilsilanos, N-fenil-, N-cicloexil- e N-álquil silanos, ésteres de ácido orto fórmico, óxido de cálcio ou peneiras moleculares, estabilizadores, por exemplo, que protegem do calor, luz e radiação UV; substâncias retardantes de chama; substâncias tensoativas tais como agentes
25 umidificantes, agentes niveladores, agentes liberadores de ar ou antiespumantes; biocidas tais como algicidas, fungicidas ou inibidores do crescimento fúngico, e outras substâncias usadas tipicamente em composições de cura por umidade.

Além disso, opcionalmente, os também chamados diluentes reativos, que são incorporados na matriz de polímero durante a cura da composição,
30 particularmente pela reação com os grupos silano, podem ser usados.

É vantajoso selecionar todos os componentes mencionados acima que opcionalmente possam estar presentes na composição, em especial enchimento e catalisador, tal que a estabilidade do armazenamento não seja afetada adversamente pela presença de tal componente, isto é, que a composição com
35 respeito a suas propriedades, particularmente propriedades de aplicação e cura, não mude ou mude apenas ligeiramente no armazenamento. Isto requer que as

reações que conduzem à cura química da composição descrita, particularmente de grupos silano, não ocorram em qualquer extensão significativa no armazenamento. Por conseguinte, é particularmente vantajoso que os referidos componentes não contenham ou liberem no armazenamento, água ou apenas quantidades traço de água. Portanto, pode ser útil secar certos ingredientes quimicamente ou fisicamente antes de misturá-los com a composição.

A composição descrita acima preferivelmente é preparada e armazenada sob a exclusão da umidade. Tipicamente, a composição é de armazenamento estável, ou seja, sob a exclusão de umidade em uma embalagem ou arranjo adequado, como um tambor, uma bolsa ou um cartucho, ela pode ser armazenada durante um período de vários meses a um ano e mais longo sem alterar de forma relevante para seu uso com relação a suas propriedades de aplicação ou suas propriedades após a cura.

Ao aplicar a composição descrita a pelo menos um objeto ou item sólido, os grupos silano do polímero entram em contato com a umidade. Os grupos silano são caracterizados em que eles sofrem hidrólise em contato com a umidade. Isto conduz à formação de organossilanóis e, por reações subsequentes de condensação aos organossiloxanos. Em consequência destas reações, que podem ser aceleradas pelo uso dos catalisadores, ocorre a cura da composição. Esse processo denomina-se reticulação.

A água necessária para a cura pode se originar do ar (umidade), ou a composição descrita acima pode ser levada ao contato com um componente que contém água, por exemplo, pelo revestimento, por exemplo, com um agente de suavização, ou por pulverização; ou um componente que contém água pode ser adicionado à composição durante a aplicação, por exemplo, na forma de uma pasta que contenha água que é misturada, por exemplo, através de um misturador estático. Quando a cura é causada pela umidade, a composição sofre cura de fora para dentro. A taxa do processo de cura é determinada por vários fatores, tais como a taxa de difusão de água, a temperatura, a umidade ambiente e a geometria de ligação, e geralmente diminui durante a progressão da cura.

A composição inventiva particularmente é usada em um método de ligação de dois substratos **S1** e **S2**, compreendendo as etapas de

- i) aplicar uma composição de acordo com a descrição acima a um substrato **S1** e/ou um substrato **S2**;
- ii) por em contato os substratos **S1** e **S2** através da composição aplicada dentro do tempo de abertura da composição;

iii) curar a composição por meio de água;

onde os substratos **S1** e **S2** são iguais ou diferentes entre si.

Ademais, a composição inventiva pode também ser usada em um processo de selagem ou revestimento, compreendendo as etapas de

5 i') aplicar uma composição de acordo com a descrição acima a um substrato **S1** e/ou entre dois substratos **S1** e **S2**;

ii') curar a composição por meio de água, particularmente sob a forma de umidade;

onde os substratos **S1** e **S2** são iguais ou diferentes entre si.

10 Se a composição inventiva for um adesivo termofundível a morno ou a quente, a etapa i) ou i') da aplicação da composição é precedida por uma etapa de aquecimento do adesivo, em que o poliéster inventivo de fórmula (I) é fundido como um componente fundível.

Se a composição inventiva for uma composição do dois componentes, a etapa i) ou i') da aplicação da composição é precedida por uma etapa de mistura dos dois componentes **A** e **B**.

Se a composição inventiva for um adesivo termofundível a morno ou a quente de dois componentes, a etapa i) ou i') da aplicação da composição é precedida por uma etapa de aquecimento do adesivo, particularmente o componente **A**, e a mistura subsequente dos dois componentes **A** e **B**.

Os substratos adequados, **S1** e/ou **S2** são, em particular, substratos que são selecionados do grupo que consiste em concreto, argamassa, tijolo, telha, gesso calcinado, uma pedra natural como granito ou mármore, vidro, cerâmica, metal ou liga metálica, madeira, plástico, madeira e tinta.

25 Tipicamente, a composição inventiva é aplicada ao substrato utilizando um dispositivo adequado, de preferência na forma de uma microesfera que possui vantajosamente uma área transversal essencialmente circular ou triangular. Métodos adequados para aplicar a composição incluem, por exemplo, a aplicação a partir de cartuchos comerciais, que são operados manualmente, ou por meio de ar comprimido, ou a partir de um tambor ou balde utilizando uma bomba ou uma extrusora, opcionalmente, por meio de um robô de aplicação. Uma composição inventiva com boas propriedades de aplicação tem alta estabilidade e formação de fio (*stringing*) curto. Isso significa que, após a aplicação continua a estar na forma aplicada, ou seja, não se espalha para fora, e, após a remoção do dispositivo de aplicação, não forma fio ou apenas um muito curto, de modo que o substrato não fique sujo.

A invenção refere-se adicionalmente a uma composição curada que pode ser obtida pela reação de uma composição descrita acima com água, particularmente na forma de umidade.

Os artigos, que são ligados, selados ou revestidos com uma composição inventiva, são, em particular, um bem de fabricação industrial ou um produto de consumo, em particular uma janela, um aparelho doméstico, ou um meio de transporte, em particular um veículo, ou uma peça anexa de um veículo.

Exemplos

Doravante, são mostradas modalidades exemplares que ilustram a invenção descrita em mais detalhes. Obviamente, a invenção não se limita às modalidades descritas neste documento.

Métodos de ensaio

O **ponto de fusão** ("pf") e o **ponto de cristalização** ("pc") foram determinados por DSC (calorimetria diferencial exploratória) em um instrumento DSC822e da Mettler Toledo, Suíça, com um dispositivo de amostragem automático (Mettler Toledo Sample Robot TS0801 RO). As amostras foram submetidas ao seguinte ciclo: 1) 1 minuto a 15 °C (temperatura constante); 2) aquecimento de 15 °C a 100 °C (gradiente de temperatura de +10 °C/min); 3) 1 minuto a 100 °C (temperatura constante); 4) resfriamento de 100 °C a 15 °C (gradiente de temperatura de -10 °C/min), 5) 5 minutos a 15 °C (temperatura constante), 6) aquecimento de 15 °C a 100 °C (gradiente de temperatura +10 °C/min).

Componentes fundíveis com um ponto de cristalização abaixo de temperaturas na faixa da temperatura ambiente (23 °C) são apenas condicionalmente adequados e não preferenciais já que supõe-se que a cristalização do componente fundível ocorra em temperatura ambiente. Também não preferenciais são componentes fundíveis cujo ponto de cristalização esteja mais de 30 °C abaixo de seu ponto de fusão, porque neste caso leva um tempo relativamente longo até que uma resistência inicial suficiente seja alcançada.

O **módulo E** em 0 a 5% de deformação foi determinado de acordo com a norma DIN EN 53504 (velocidade de tração: 200 mm/min) em filmes com uma espessura de 2 mm, curados durante 7 dias a 23 °C e 50% de umidade relativa.

A **dureza do Suporte A** foi determinada de acordo com DIN 53505 nos amostras que tinham uma espessura de 6 mm, curadas durante 7 dias a 23 °C e 50% de umidade relativa.

Para a determinação da **força de extrusão** ("APK") cada composição foi

preenchida em um cartucho. Em seguida, os cartuchos foram abertos e foi montado um bocal de 5 mm de diâmetro interno. Com um instrumento de extrusão "Zwick 1120" foi determinada a força necessária para extrair a composição a uma velocidade de extrusão de 60 mm/min. O valor especificado é uma média das forças medidas após 22 mm, 24 mm, 26 mm e 28 mm. Após a extrusão para 30 mm foi interrompido. Da mesma forma, a força de extrusão a 70 °C foi determinada. Aqui, os cartuchos foram aquecidos a uma temperatura de 70 °C antes da determinação da força de extrusão.

A resistência inicial das composições foi determinada utilizando o comportamento de deslizamento do adesivo sob carga estática. Aqui, uma microesfera de adesivo em formato triangular (largura: 10 mm, altura: 12 mm) foi aplicada horizontalmente em um painel de vidro posicionado verticalmente a uma temperatura de 70 °C, após 30 segundos comprimida a 5 mm ao longo de toda a largura de 40 mm da maior área de uma amostra controle de vidro (equivalente a 30 g/cm), utilizando uma amostra controle de vidro (100 x 40 x 6 mm) com uma massa de 120 g, e fixada por 30 segundos. Em seguida, a contenção foi removida e a distância do deslizamento para baixo ("deslizamento para baixo") da amostra controle de vidro foi medido após 2 minutos. Composições com uma distância de deslizamento para baixo de 0,5 mm ou superior têm resistência inicial inadequada.

Preparações dos componentes fundíveis

SKomp.1: 3600 g de Dynacoll® 7381 (Evonik Degussa GmbH, Alemanha, poliéster cristalino, $M_n = 3500$ g/mol, número de OH 29,6) e 400 g de ftalato de diisodecila (DIDP, Palatinol® Z, BASF SE, Alemanha) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 390,66 g de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (Geniosil® GF-40, Wacker Chemie AG, Alemanha) e 5,28 g de dilaurato de di-n-butilestano (Metatin® K 712, Acima AG, Suíça) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que nenhum grupo isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

SKomp.2: 250 g de Dynacoll® 7365 (Evonik Degussa GmbH, poliéster cristalino, $M_n = 6500$ g/mol, número de OH 17,9) e 27,78 g de ftalato de diisodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 16,41 g de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (Geniosil® GF-40) e 0,35 g de dilaurato de di-n-

butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que um teor constante de grupos de isocianato livre de 0,09% em peso pudesse ser detectado por titulação. Como uma correção, 20,34 g de Dynacoll® 7365 foram misturados à mistura até que nenhum grupo de isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

SKomp.3: 250 g de Dynacoll® 7362 (Evonik Degussa GmbH, poliéster cristalino, $M_n = 2000$ g/mol, número de OH 60,0) e 27,78 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 54,99 g de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (Geniosil® GF-40) e 0,45 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que um teor constante de grupos de isocianato livre de 0,26% em peso pudesse ser detectado por titulação. Como uma correção, 19,52 g de Dynacoll® 7362 foram misturados à mistura até que nenhum grupo de isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

SKomp.4: 250 g de Dynacoll® 7350 (Evonik Degussa GmbH, poliéster líquido, $M_n = 5500$ g/mol, número de OH 22,5) e 27,78 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 20,62 g de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (Geniosil® GF-40) e 0,36 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que um teor constante de grupos de isocianato livre de 0,28% em peso pudesse ser detectado por titulação. Como uma correção, 48,99 g de Dynacoll® 7250 foram misturados à mistura até que um teor de grupos de isocianato livre de 0,09% em peso fosse atingido.

SKomp.5: 250 g de Dynacoll® PEG 4000 (polietileno glicol 4000, Fluka Chemie GmbH, Suíça, $M_n = 4000$ g/mol, número de OH 32,0) e 27,78 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 29,33 g de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (Geniosil® GF-40) e 0,37 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que nenhum grupo de isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

SKomp.6: 352 g de Dynacoll® 7362 e 27,78 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água.

A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 64,41 g de di-isocianato de isoforona (Vestanat® IPDI, Evonik Degussa GmbH) e 0,27 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que um teor constante de grupos de isocianato livre de 2,71% em peso pudesse ser detectado por titulação. Em seguida, 100,3 g de N-(3-trimetoxisililpropil)-amino-succinato de dietila foram adicionados e agitados até que nenhum grupo de isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

O dietil-N-(3-trimetoxisilil propil)-amino-succinato foi preparado como se segue: foi apresentado. À temperatura ambiente, com agitação vigorosa, 12,87 g de éster etílico do ácido maleico (Fluka Chemie GmbH, Suíça) foram adicionados lentamente a 13,4 g de 3-aminopropiltrimetoxissilano (Silquest® A-1110, Momentive Performance Materials Inc., EUA) e a mistura foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente.

SKomp.7: 266 g de Dynacoll® 7365 e 27,78 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) foram agitados sob vácuo por 1 hora a 120 °C para remover a água. A mistura foi então resfriada a 90 °C e o vácuo foi quebrado usando nitrogênio. Sob uma atmosfera de nitrogênio, 19,21 g de di-isocianato de isoforona (Vestanat® IPDI) e 0,24 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram misturados à mistura, que foi agitada a 90 °C até que um teor constante de grupos de isocianato livre de 1,0% em peso pudesse ser detectado por titulação. Em seguida, 24,46 g de N-(3-trimetoxisililpropil)-amino-succinato de dietila foram adicionados e agitados até que nenhum grupo de isocianato livre pudesse ser detectado por titulação.

Preparação de polímero de poliuretano silano-funcional SH

Sob uma atmosfera de nitrogênio, 1000 g de poliol Acclaim® 12200 (Bayer MaterialScience AG, Alemanha; polioxipropileno diol de monol baixo, número de OH 11,0 mg de KOH/g, teor de água de cerca de 0,02% em peso), 46,17 g de di-isocianato de isoforona (Vestanat® IPDI), 261,72 g de ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) e 0,14 g de dilaurato de di-n-butilestanho (Metatin® K 712) foram aquecidos sob agitação contínua a 90 °C e mantidos nesta temperatura. Depois de um tempo de reação de uma hora, um teor de grupo isocianato livre de 0,70% em peso por titulação foi alcançado. Em seguida, 69,88 g de N-(3-trimetoxisililpropil)-amino-succinato de dietila foram adicionados, e a agitação foi continuada por 2 a 3 horas adicionais a 90 °C. A reação foi interrompida após nenhum isocianato livre ser detectado por espectroscopia IR (2275 - 2230 cm⁻¹). O

produto foi resfriado a temperatura ambiente (23 °C) e armazenado sob exclusão de umidade (teor de polímero teórico = 90%).

Preparação de adesivos

De acordo com as proporções em peso mostradas na Tabela 1, o polímero de poliuretano silano-funcional **SH**, ftalato de di-isodecila (Palatinol® Z) e viniltrimetoxissilano (Silquest® A-171 da Momentive Performance Materials Inc., EUA) foram completamente misturados em um misturador a vácuo por 5 minutos. Então, greda seca, precipitada (Socal® U1S2, Solvay SA, Bélgica), negro de fumo seco (Monarch® 570 da Cabot Corporation, EUA), e o componente fundível (**SKomp.1 - SKomp.7**), que havia sido fundido por 2 dias em forno a 70 °C, foi amassado por 15 minutos a 60 °C. Então, com o aquecimento desligado, sob vácuo, N-(2-aminoetil)-(3-aminopropil)-trimetoxissilano (Silquest® A-1120 da Momentive Performance Materials Inc.) e dilaurato de di-n-butiltestanho (Metatin® K712) como uma solução a 10% em DIDP foram processados em uma pasta homogênea ao longo de um período de 10 min. Os mesmos em seguida foram usados para encher cartuchos de pistão de alumínio pintados por dentro.

	1	2	Ref1	Ref2	Ref3	Ref4	Ref4	Ref6
SH	50	50	50	50	50	50	50	50
Palatinol® Z	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Silquest® A-171	1	1	1	1	1	1	1	1
Socal® U1S2	20	20	20	20	20	20	20	20
Monarch® 570	17	17	17	17	17	17	17	17
SKomp.1	4							
SKomp.2		4						
SKomp.3			4					
SKomp.4				4				
SKomp.5					4			
SKomp.6						4		
SKomp.7							4	
Silquest® A-1120	1	1	1	1	1	1	1	1
Metatin® K712 a)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pf [°C] b)	65	55	51	n.d. c)	62	49	55	-
Ponto de crist. [°C] b)	42	30	25	n.d. c)	30	15	24	-
Módulo E [MPa]	14,0	10,5	11,5	5,3	7,5	11	9	4,5
Suporte A	72	70	72	64	72	73	69	61
APK 23 °C [N]	>2000	>2000	>2000	1402	>2000	>2000	>2000	865
APK 70 °C [N]	879	1251	997	891	563	595	987	442
Deslizamento para baixo [mm]	0	0	1	1,5	0	1	0,5	4

Tabela 1 Composições dos adesivos inventivos 1 e 2 e dos exemplos

de referência **Ref1** a **Ref6** em % em peso e os resultados das medições; **Ref6** não contém qualquer componente fundível;

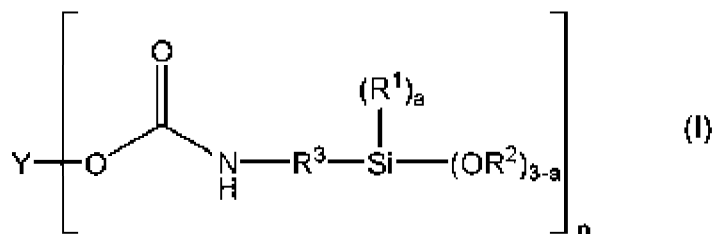
a) solução a 10% em DIDP;

b) os pontos de fusão e de cristalização foram determinados para os
5 respectivos componentes fundíveis isolados;

c) O componente fundível **SKomp.4** é líquido à temperatura ambiente, para que os pontos de fusão e cristalização não foram determinados.

REIVINDICAÇÕES

1. Poliéster silano-funcional de fórmula (I):



caracterizado pelo fato de que:

Y é um resíduo n-valente de um poliéster P que é sólido em temperatura ambiente, cristalino e terminado por grupos hidróxi, com um peso molecular médio M_n de > 2500 g/mol a 7000 g/mol, após a remoção de grupos n-hidróxi;

R^1 é um resíduo de hidrocarboneto monovalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo uma ou mais ligações C-C múltiplas e/ou tendo porções opcionalmente cicloalifáticas e/ou aromáticas;

R^2 é um resíduo acil ou um resíduo de hidrocarboneto monovalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo uma ou mais ligações C-C múltiplas e/ou tendo opcionalmente porções cicloalifáticas e/ou aromáticas;

R^3 é um resíduo de hidrocarboneto bivalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo porções cíclicas e/ou aromáticas e, opcionalmente, tendo um ou mais heteroátomos;

o índice a tem um valor de 0, 1 ou 2; e

o índice n tem um valor de 1 a 3.

2. Poliéster silano-funcional, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o poliéster P tem um peso molecular médio M_n de 3.500 g/mol a 6.000 g/mol.

3. Poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado** pelo fato de que compreende um valor de 0 ou 1.

4. Poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que n compreende um valor de 2.

5. Poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que R^2 é um grupo acil ou alquil com 1 a 5 átomos de carbono.

6. Poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que R^3 é um resíduo de alquilenos com 1 a 3 átomos de carbono.

7. Poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pelo fato de que o ponto de cristalização do poliéster P é inferior a 30 °C abaixo do ponto de fusão do poliéster P.

8. Uso de um poliéster silano-funcional, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, **caracterizado** pelo fato de ser como componente em adesivos, selantes ou revestimentos de cura por umidade, com base em polímeros silano-terminados.

9. Uso, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de ser como um componente fundível reativo em adesivos fundíveis a morno ou a quente de cura por umidade baseados em polímeros silano-terminados.

10. Uso, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o adesivo de cura por umidade é um adesivo de cura por umidade de dois componentes que consiste em:

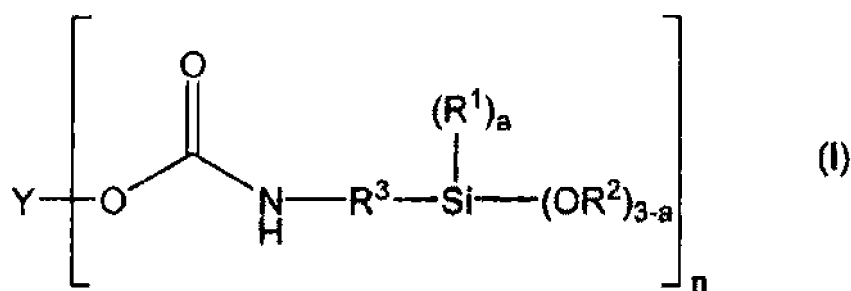
um componente A que compreende pelo menos um poliéster silano-funcional, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, e pelo menos um polímero silano-terminado; e

um componente B que compreende água.

11. Uso, de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 a 10, **caracterizado** pelo fato de que o polímero silano-terminado é um polímero STP1 de poliuretano silano-terminado, o qual pode ser obtido pela reação de um silano tendo pelo menos um grupo reativo a isocianato, com um polímero de poliuretano contendo grupos isocianato.

12. Composição, **caracterizada** pelo fato de que compreende:

- pelo menos um poliéster silano-funcional de fórmula (I):



em que

Y é um resíduo n-valente de um poliéster P que é sólido em temperatura ambiente e terminado por grupos hidróxi, após a remoção de grupos n-hidróxi;

R¹ é um resíduo de hidrocarboneto monovalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo uma ou mais ligações C-C múltiplas e/ou tendo porções opcionalmente cicloalifáticas e/ou aromáticas;

R² é um resíduo acil ou um resíduo de hidrocarboneto monovalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo uma ou mais ligações C-C múltiplas e/ou tendo opcionalmente porções cicloalifáticas e/ou aromáticas;

R³ é um resíduo de hidrocarboneto bivalente linear ou ramificado tendo de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente tendo porções cíclicas e/ou aromáticas e, opcionalmente, tendo um ou mais heteroátomos;

o índice a tem um valor de 0, 1 ou 2; e

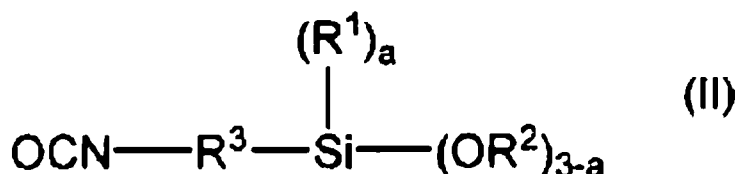
o índice n tem um valor de 1 a 3; e

- pelo menos um polímero STP silano-funcional, o polímero STP silano-funcional sendo

um polímero STP1 de poliuretano silano-funcional, o qual pode ser obtido pela reação de um silano tendo pelo menos um grupo reativo a isocianato, com um polímero de poliuretano contendo grupos isocianato,

ou

um polímero STP2 de poliuretano silano-funcional obtido pela reação de um isocianatossilano IS de fórmula (II):



com um polímero que tem grupos hidróxi, grupos mercapto e/ou grupos amino, um polímero tendo grupos hidróxi sendo

- um polioxialquileno polioliol de alto peso molecular tendo um grau de insaturação de menos de 0,02 meq/g e com um peso molecular variando de 4000 a 30000 g/mol, ou

- um polímero de poliuretano tendo grupos hidróxi e obtido pela reação de pelo menos um poli-isocianato com pelo menos um polioliol onde dito polioliol é selecionado a partir de polioxialquileno polioliol, polioliol de poliéster, caso em que o peso molecular é selecionado de tal modo que o polioliol de poliéster é líquido em temperatura ambiente, polioliol de policarbonato, polioliol de poli(met)acrilato, gorduras e óleos poli-hidroxifuncionais, polioliol de poli-hidrocarboneto e copolímero de acrilonitrila/butadieno poli-hidroxifuncional,

ou

um polímero STP3 silano-funcional que é obtido por uma reação de hidrosililação de polímeros tendo duplas ligações terminais.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** pelo
5 fato de que o polímero silano-terminado é um polímero STP1 de poliuretano silano-terminado.