



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

(21) PI 0719063-8 A2



* B R P I 0 7 1 9 0 6 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 16/11/2007

(43) Data da Publicação: 26/11/2013

(RPI 2238)

(51) *Int.Cl.:*

C09J 175/00

C08G 18/12

C08G 18/42

C08G 18/76

(54) Título: COMPOSTO ADESIVO TERMOPLÁSTICO **(57) Resumo:**
CURADO ATRAVÉS DE UMIDADE CONTENDO
POLIALDIMINA

(30) Prioridade Unionista: 17/11/2006 EP 06 124348.1

(73) Titular(es): Sika Technology AG

(72) Inventor(es): Kai Paschkowski, Martin Linnenbrink, Sven
Rosenau, Urs Burckhardt

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007062468 de
16/11/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/059056de
22/05/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSTO ADESIVO TERMOPLÁSTICO CURADO ATRAVÉS DE UMIDADE CONTENDO POLIALDIMINA"**.

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se ao campo de adesivos termoplásticos curado por umidade.

Descrição da Técnica Anterior

Adesivos termoplásticos ("hotmelts") são adesivos que são baseados em polímeros termoplásticos. Estes polímeros, que são sólidos em
10 temperatura ambiente, amolecem em aquecimento para formar líquidos viscosos e podem, portanto, ser aplicados como uma fusão. Ao contrário dos assim chamados adesivos termoplásticos ("warmmelts"), que têm uma consistência tipo pasta e são aplicados em temperaturas levemente elevadas, tipicamente na faixa de 40 a 80°C, os adesivos termoplásticos são aplicados
15 em temperaturas acima de 80°C, tipicamente acima de 85°C. Sob resfriamento para temperatura ambiente, eles solidificam-se, e o comprimento de ligação é desenvolvido ao mesmo tempo. Adesivos termoplásticos convencionais são adesivos não-reativos. Sob aquecimento eles amolecem ou derretem novamente, tornando-os inadequados para uso em temperatura elevada. Entretanto, adesivos termoplásticos convencionais tendem frequentemente a exibir deformação (fluxo frio) ainda em temperaturas bem abaixo do ponto de amaciamento.

No caso dos assim chamados adesivos termoplásticos reativos, estas desvantagens foram grandemente eliminadas através da introdução na
25 estrutura polímera de grupos reativos que induzem à reticulação. Particularmente adesivos termoplásticos reativos adequados são composições de poliuretano, também referidos abreviados como PUR-RHM. Eles são tipicamente compostos de polímeros de poliuretano que contêm grupos isocianato e que são obtidos reagindo polióis adequados com um excesso de
30 di-isocianatos. Seguindo a aplicação, eles rapidamente desenvolvem uma alta intensidade de ligação, por resfriamento, e adquirem suas propriedades finais, mais particularmente estabilidade térmica e resistência aos efeitos

ambientais, pela pós-reticulação do polímero de poliuretano como um resultado de uma reação dos grupos isocianato com umidade. Por causa do gás de dióxido de carbono formado na reação de reticulação, entretanto, existe um risco de formação de bolhas no adesivo, que podem reduzir a intensidade final e a adesão de substrato e também, no caso de ligações visíveis, como no segmento de embalamento, por exemplo, pode adversamente afetar os estéticos. Particularmente propensos a formar bolhas são PUR-RHM amorfos, visto que a pele adesiva curada que forma a superfície é altamente impenetrável ao dióxido de carbono. Ao mesmo tempo, a pele dificilmente permite qualquer umidade penetrar as camadas mais profundas do adesivo que não se curaram ainda, e assim, nos adesivos desta espécie, particularmente quando aplicados em espessuras de camada de 500 micrômetros ou mais, a reticulação completa toma um tempo muito grande ou não acontece de modo algum.

No campo de poliuretanos de um componente que são aplicados em temperatura ambiente, sistemas que curam sem bolhas são conhecidos. Eles tipicamente incluem agentes de cura latente, mais particularmente polialdiminas. WO 2004/013200 A1 descreve as composições que podem ser aplicadas em temperatura ambiente, compreendem polialdiminas, e curam-se sem um odor inconveniente.

Sumário da Invenção

É um objetivo da invenção fornecer uma composição de poliuretano que pode ser usada como um adesivo termoplástico reativo, que é estável em armazenagem, e que ainda em aplicação de camada fina cura-se sem formar bolhas. O objetivo, entretanto, é que a reticulação deve ocorrer rapidamente e completamente e que o adesivo deve ter uma boa intensidade final.

Surpreendentemente descobriu-se que este objetivo pode ser obtido através da composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade de acordo com a reivindicação 1. Descobriu-se que a taxa de reticulação que ocorre substancialmente no estado resfriado, isto é, sólido, é significativamente aumentada quando comparada com composições que não contém

nenhuma polialdimina. Isto é muito surpreendente porque a reticulação de grupos isocianato por polialdiminas de fato requer mais água do que os grupos isocianato por meio de água apenas. Em particular emergiu-se que a taxa de reticulação é aumentada para uma extensão particularmente grande no caso de composições adesivas de fusão térmica amorfas. Entretanto tornou-se aparente, muito surpreendentemente, que, a despeito de temperaturas elevadas que prevalecem durante sua aplicação e a despeito das polialdiminas que estão presentes na composição, e/ou os aldeídos que são formados deles na hidrólise, as composições adesivas de fusão térmica são em grande parte inodoras ou pelo menos de pouco odor. Os adesivos reticulados têm as vantagens de ausência de bolhas e boa intensidade final.

Em outros aspectos a invenção refere-se a um método de ligação adesiva de acordo com a reivindicação 17, os artigos resultantes de acordo com a reivindicação 22, e um método de redução de formação de bolha e de aceleração da reticulação química de composições adesivas de fusão térmica amorfas, reativas à umidade de acordo com a reivindicação 24.

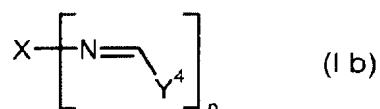
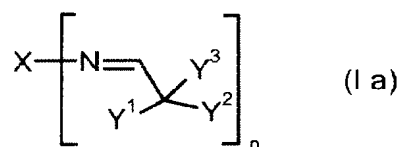
Modalidades preferidas são o assunto das reivindicações dependentes.

Descrição das Modalidades Preferidas

A presente invenção fornece composições adesivas de fusão térmica reativas à umidade compreendendo

a) pelo menos um polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato,

b) pelo menos uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b),



em que na Fórmula (I a) ou (I b)

X é o radical orgânico de uma poliamina primária n-funcional se-

guindo a remoção de grupos amino primários n-alifáticos, este radical orgânico não contendo nenhuma porção que na ausência de água é reativa com grupos isocianato, em particular nenhum grupo hidroxila, nenhum grupo amino secundário, nenhum grupo ureia, e nenhum outro grupo com hidrogênio ativo;

n é 2 ou 3 ou 4,

Y^1 e Y^2 independentemente um do outro são cada qual um radical hidrocarboneto monovalente tendo 1 a 12 átomos de C, ou juntamente são um radical de hidrocarboneto divalente tendo 4 a 20 átomos de C que é parte de um anel carbocíclico opcionalmente substituído tendo 5 a 8, preferivelmente 6, átomos de C;

Y^3 é um radical hidrocarboneto monovalente que opcionalmente contém pelo menos um heteroátomo, mais particularmente oxigênio na forma de grupos éster, carbonila ou éter;

Y^4 alternativamente é um grupo arila ou heteroarila substituída ou não-substituída que tem um tamanho de anel dentre 5 e 8, preferivelmente 6, átomos

ou é $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}^2 \end{array}$, em que R^2 é um átomo de hidrogênio ou é um grupo alcóxi,

ou é um grupo alquenila ou arilalquenila substituída ou não-substituída tendo pelo menos 6 átomos de C;

c) pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou ácido dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou ácido dissulfônico orgânico, ou de um composto que pode ser hidrolizado em um destes ácidos.

O termo "polímero" no presente documento abrange por um lado o coletivo de macromoléculas quimicamente uniformes que apesar disso diferem com respeito ao grau de polimerização, massa molar, e comprimento de cadeia e foram preparadas por uma reação de polimerização (polimerização de adição, poliadição, policondensação). Por outro lado, o termo também abrange derivados de um tal coletivo de macromoléculas de reações de polimerização, em outras palavras compostos que foram obtidos por rea-

ções, tais como adições ou substituições, de grupos funcionais em macromoléculas existentes e que podem ser quimicamente uniformes ou quimicamente não-uniformes. O termo, além disso, também abrange os que são chamados prepolímeros, em outras palavras preaduzidos oligoméricos reativos cujos grupos funcionais têm participado na síntese de macromoléculas.

O termo "polímero de poliuretano" abrange todos os polímeros que são preparados pelo processo de poliadição de di-isocianato. Isto também inclui aqueles polímeros que são virtualmente ou inteiramente livres de grupos uretano. Exemplos de polímeros de poliuretano são poliéter-poliuretanos, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliureias, poliureias, poliéster-poliureias, poli-isocianuratos, e policarbodi-imidas.

"Temperatura ambiente" refere-se a uma temperatura de 25°C.

Nomes de substâncias iniciando com "poli", tais como polialdimina, poli-isocianato, poliol ou poliamina, no presente documento identificam substâncias que formalmente contêm dois ou mais por molécula dos grupos funcionais que ocorrem em seu nome.

O termo "grupo amino primário" no presente documento identifica um grupo NH_2 , que é ligado a um radical orgânico, enquanto o termo "grupo amino secundário" identifica um grupo NH , que é ligado a dois radicais orgânicos, que podem também juntamente ser partes de um anel.

Um "grupo amino alifático" é um grupo amino que é ligado a um radical alifático, cicloalifático ou arilalifático. E, portanto, difere-se de um grupo "grupo amino aromático", que é ligado diretamente a um radical aromático ou heteroaromático, tal como em anilina ou 2-aminopiridina, por exemplo.

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade compreende pelo menos um polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato.

Um polímero de poliuretano adequado **P** é obtenível através da reação de pelo menos um poliol com pelo menos um poli-isocianato.

Polióis adequados são mais particularmente polióis de poliéter, polióis de poliéster, e polióis de policarbonato, e também misturas destes polióis.

Mais particularmente adequado como polióis de poliéter, também chamados polióis de polioxialquileno, são aqueles que são produtos de polimerização de óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2- ou 2,3-butileno, tetra-hidrofurano ou misturas dos mesmos, opcionalmente polimerizados com o auxílio de uma molécula iniciadora tendo dois ou mais átomos de hidrogênio ativos tais como, por exemplo, água, amônia ou compostos tendo dois ou mais grupos OH ou NH tais como, por exemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, neopentilglicol, dietileno glicol, trietileno glicol, os dipropileno glicóis e tripropileno glicóis isoméricos, os butanodióis isoméricos, pentanodióis, hexanodióis, heptanodióis, octanodióis, nonanodióis, decanodióis, undecanodióis, 1,3- e 1,4-ciclo-hexanodimetanol, bisfenol A, bisfenol A hidrogenado, 1,1,1-trimetiloletano, 1,1,1-trimetilolpropano, glicerol, anilina, e misturas dos compostos anteriormente mencionados. O uso pode ser feito não apenas de polióis de polioxialquileno que têm um grau menor de insaturação (medido de acordo com ASTM D-2849-69 e reportado em miliequivalentes de insaturação por grama de polioliol (meq/g)), preparados com o auxílio, por exemplo, dos que são conhecidos como catalisadores de complexo de cianeto de metal duplo (catalisadores DMC), porém também de polióis de polioxialquileno tendo um grau maior de insaturação, preparados com o auxílio, por exemplo, de catalisadores aniônicos tais como NaOH, KOH ou alcóxidos de metal de álcali.

Particularmente polióis de poliéter adequados são dióis e trióis de polioxialquileno, especialmente dióis de polioxialquileno. Particularmente dióis e trióis de polioxialquileno adequados são dióis e trióis de polioxietileno e também dióis e trióis de polioxipropileno.

Particularmente dióis e trióis de polioxipropileno adequados são aqueles tendo um grau de insaturação menor do que 0,02 meq/g e um peso molecular na faixa de 1000 a 30 000 g/mol, e também dióis e trióis de polioxipropileno tendo um peso molecular de 400 a 8000 g/mol. Por "peso molecular" ou "peso molar", no presente documento denota-se sempre a média de peso molecular M_n . Especialmente dióis de polioxipropileno adequados são aqueles tendo um grau de insaturação menor do que 0,02 meq/g e um

peso molecular na faixa de 1000 a 12 000, mais particularmente entre 1000 e 8000 g/mol. Polióis de poliéter desta espécie são vendidos, por exemplo, sob o nome comercial Acclaim[®] pela Bayer.

5 Igualmente particularmente adequados são os que são chamados dióis e trióis "de extremidade capeada por EO" de polióxi-propileno (extremidade capeada por óxido de etileno). Os últimos são polióis de polioxi-propileno-polioxietileno especiais que são obtidos, por exemplo, alcoxilando os polióis de polioxipropileno puros com óxido de etileno após o término da polipropoxilação, e que como um resultado contêm grupos hidroxila primários.
10

Polióis de poliéster adequados são poliésteres que transportam pelo menos dois grupos hidroxila e são preparados por processos conhecidos, mais particularmente pela policondensação de ácidos hidroxicarboxílicos ou pela policondensação de ácidos policarboxílicos alifáticos e/ou aromáticos com álcoois tendo uma funcionalidade de dois ou mais.
15

Polióis de poliéster são particularmente adequados, os quais são preparados de álcoois di-hídricos a tri-hídricos, especialmente di-hídricos, tais como, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-
20 hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, álcool de 1,12-hidroxistearila, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, diol de ácido graxo de dímero (dimerdiol), glicerol éster glicol neopentila de ácido hidroxipiválico, 1,1,1-trimetilolpropano ou misturas dos álcoois anteriormente mencionados, com ácidos dicarboxílicos ou tricarboxílicos orgânicos, especialmente ácidos dicarboxílicos, ou seus anidridos ou ésteres, tais como, por
25 exemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido trimetiladípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido graxo de dímero, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetila, ácido
30 hexa-hidroftálico, ácido trimelítico, e anidrido trimelítico, ou misturas dos ácidos anteriormente mencionados, e também polióis de poliéster formados de lactonas tais como, por exemplo, de ϵ -caprolactona e iniciadores tais como

os álcoois di-hídricos ou tri-hídricos anteriormente mencionados.

Polióis de poliéster particularmente adequados são dióis de poliéster. Dióis de poliéster especialmente adequados são aqueles preparados de ácido adípico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido graxo de dímero, ácido ftálico, ácido isoftálico, e ácido tereftálico como ácidos dicarboxílico e de etileno glicol, dietileno glicol, neopentil glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, diol de ácido graxo dímero, e 1,4-ciclohexanodimetanol como álcool di-hídrico. Também especialmente adequados são polióis de poliéster preparados de ϵ -caprolactona e um dos álcoois di-hídricos anteriormente mencionados como iniciadores.

Os polióis de poliéster vantajosamente têm um peso molecular de 1000 a 15 000 g/mol, mais particularmente de 1500 a 8000 g/mol, mais particularmente de 1700 a 5500 g/mol.

Especialmente adequados são dióis e trióis de poliéster, especialmente dióis de poliéster, que são cristalinos, parcialmente cristalinos, amorfos, e líquidos em temperatura ambiente. Polióis de poliéster adequados que são líquidos em temperatura ambiente são sólidos não muito abaixo da temperatura ambiente, em temperaturas entre 0°C e 25°C, por exemplo, e são usados preferivelmente em combinação com pelo menos um poliálcool de poliéster amorfo, parcialmente cristalino ou cristalino. Adequabilidade particular é possuída por dióis de poliéster amorfos, e também por misturas de dióis de poliéster amorfos e dióis de poliéster que são líquidos em temperatura ambiente.

Polióis de policarbonato adequados são aqueles da espécie obtível por policondensação, por exemplo, álcoois di-hídricos ou tri-hídricos acima mencionados – aqueles usados para sintetizar os polióis de poliéster – com carbonatos de dialquila, tais como carbonato de dimetila, carbonatos de diarila, tais como carbonato de difenila, ou fosgênio.

Adequabilidade particular é possuída por dióis de policarbonato, especialmente dióis de policarbonato amorfos.

Igualmente adequados como polióis são copolímeros de bloco que transportam pelo menos dois grupos hidroxila e contêm pelo menos dois

blocos diferentes com estrutura de poliéter, poliéster e/ou policarbonato do tipo acima descrito.

Polióis preferidos são polióis de poliéster e polióis de policarbonato, especialmente dióis de poliéster e dióis de policarbonato.

- 5 Preferência particular é dada aos dióis de poliéster amorfos e dióis de policarbonato amorfos, e também às misturas de ou poliéster amorfos ou dióis de policarbonato e dióis de policarbonato ou poliéster que são líquidos em temperatura ambiente.

- 10 Os mais preferidos são dióis de poliéster, especialmente dióis de poliéster amorfos, e também misturas de dióis de poliéster amorfos e dióis de poliéster que são líquidos em temperatura ambiente.

- 15 Como os poli-isocianatos para a preparação de um polímero de poliuretano **P** é possível usar poli-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos comerciais, especialmente di-isocianatos, exemplos sendo os seguintes:

- di-isocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1,5-di-isocianato de 2-metilpentametileno, di-isocianato de 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), di-isocianato de 1,10-decametileno, di-isocianato de 1,12-dodecametileno, di-isocianato de lisina e di-isocianato de éster de lisina, 1,3- e 1,4-di-isocianato de ciclo-hexano e quaisquer misturas desejadas destes isômeros, 1-metil-2,4- e -2,6-di-isocianatociclo-hexano e quaisquer misturas desejadas destes isômeros (HTDI ou H₆TDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (isto é, di-isocianato de isoforona ou IPDI), di-isocianato de perhidro-2,4'- e -4,4'-difenilmetano (HMDI ou H₁₂MDI), 1,4-di-isocianato-2,2,6-trimetilciclo-hexano (TMCDI), 1,3- e 1,4-bis(isocianatometil)ciclo-hexano, di-isocianato de m- e p-xilileno (m- e p-XDI), di-isocianato de m- e p-tetrametil-1,3- e -1,4-xilileno (m- e p-TMXDI), bis(1-isocianato-1-metiletil)naftaleno, di-isocianato de 2,4- e 2,6-tolileno e quaisquer misturas desejadas destes isômeros (TDI), di-isocianato de 4,4'-, 2,4'-, e 2,2'-difenilmetano e quaisquer misturas desejadas destes isômeros (MDI), di-isocianato de 1,3- e 1,4-fenileno, 2,3,5,6-tetrametil-1,4-di-isocianatobenzeno, 1,5-di-isocianato de naftaleno (NDI), 3,3'-dimetil-4,4'-di-isocianatobifenila
- 20
- 25
- 30

(TODI), di-isocianato de dianisidina (DADI), oligômeros e polímeros dos isocianatos anteriormente mencionados, e também quaisquer misturas desejadas dos isocianatos de anteriormente mencionados. Preferência é dada ao MDI, TDI, HDI, e IPDI. MDI e IPDI são particularmente preferidos.

5 O polímero de poliuretano **P** é preparado de uma maneira conhecida diretamente dos poli-isocianatos e dos polióis, ou por processos de adução gradativa, das espécies também como reações de extensão de cadeia.

Em uma modalidade preferida, o polímero de poliuretano **P** é
10 preparado por meio de uma reação de pelo menos um poli-isocianato e pelo menos um polioliol, os grupos isocianato estando presentes em um excesso estequiométrico sobre os grupos hidroxila. Vantajosamente, a relação entre grupos isocianato e grupos hidroxila é 1,3 para 2,5, mais particularmente 1,5 para 2,2.

15 O polímero de poliuretano **P** é sólido em temperatura ambiente. Neste contexto, ele pode ser cristalino, parcialmente cristalino ou amorfo. Para um polímero de poliuretano **P** parcialmente cristalino ou amorfo é o caso que ele não é fluído, ou tem apenas pouca fluidez, em temperatura ambiente – isto significa, em particular, que ele tem uma viscosidade maior do
20 que 5000 Pa·s a 20°C.

O polímero de poliuretano **P** tem um peso molecular de preferivelmente acima de 1000 g/mol, mais particularmente um peso molecular dentre 1200 e 50 000 g/mol, preferivelmente um dentre 2000 e 30 000 g/mol.

O polímero de poliuretano **P** adicionalmente tem preferivelmente
25 uma funcionalidade média na faixa de 1,8 a 2,2.

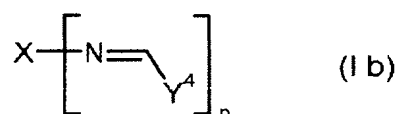
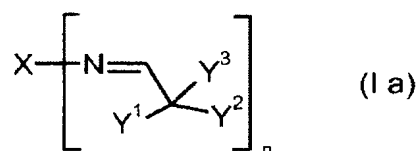
O polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente é preferivelmente transparente. Um prepolímero de poliuretano transparente que é sólido em temperatura ambiente é tipicamente preparado usando polióis amorfos ou uma mistura de polióis que são amorfos e polióis que
30 são líquidos em temperatura ambiente.

Preferivelmente o polímero de poliuretano **P** é amorfo. Entretanto, o polímero de poliuretano **P** é preferivelmente transparente, tanto antes

quanto depois da reticulação química com umidade.

Habitualmente o polímero de poliuretano **P** está presente em uma quantidade de 40% a 100% em peso, mais particularmente de 75% a 100% em peso, preferivelmente de 80% a 100% em peso, com base na
5 composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade total.

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade não compreende apenas o polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato, porém também a polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b),



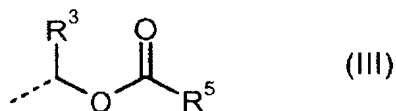
10 em que X, n, Y¹, Y², Y³, e Y⁴ têm as definições anteriormente mencionadas.

Preferivelmente X é um radical hidrocarboneto que é opcionalmente substituído e que opcionalmente contém heteroátomos, mais particularmente na forma de oxigênio de éter, nitrogênio de amina terciária ou enxofre de tioéter.

15 Preferivelmente n é 2 ou 3, mais particularmente 2.

Preferivelmente Y¹ e Y² são cada qual um grupo metila.

Preferivelmente Y³ é um radical da fórmula (II) ou (III)



em que R³ é um átomo de hidrogênio ou é um grupo alquila ou arilalquila, preferivelmente um átomo de carbono;

R^4 é um radical hidrocarboneto tendo 1 a 30, mais particularmente 12 a 30, átomos de C, que opcionalmente contém heteroátomos; e

R^5 alternativamente é um átomo de hidrogênio,

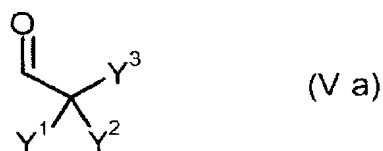
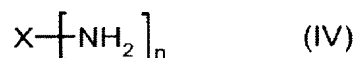
ou é um radical alquila linear ou ramificado tendo 1 a 30, mais particularmente 11 a 30, átomos de C, opcionalmente com frações cíclicas e opcionalmente com pelo menos um heteroátomo,

ou é um radical hidrocarboneto singularmente ou multiplamente insaturado, linear ou ramificado tendo 5 a 30 átomos de C,

ou é um anel de 5 ou 6 membros aromático ou heteroaromático opcionalmente substituído.

As linhas tracejadas nas fórmulas neste documento representam em cada caso a ligação entre um substituinte e o resíduo associado da molécula.

Uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b) é obtenível por uma reação de condensação, com eliminação de água, entre a poliamina da fórmula (IV) e um aldeído da fórmula (V a) ou (V b). O aldeído da fórmula (V a) ou (V b) é usado aqui, em relação aos grupos amino da poliamina da fórmula (IV), estequiometricamente ou em um excesso estequiométrico.



Nas fórmulas (IV), (V a), e (V b), X, n e Y^1 , Y^2 , Y^3 , e Y^4 têm as definições anteriormente mencionadas.

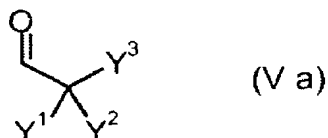
Poliaminas adequadas da fórmula (IV) são poliaminas tendo grupos amino primários alifáticos, exemplos sendo os seguintes: poliaminas alifáticas tais como etilenodiamina, 1,2- e 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- e 1,4-butanodiamina,

1,3- e 1,5-pentanodiamina, 1,6-hexametilenodiamina, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-hexametilenodiamina e misturas dos mesmos, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,9-nonanediamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, metil-bis(3-aminopropil)amina, 1,5-diamino-2-metilpentano (MPMD), 1,3-diaminopentano (DAMP), 2,5-dimetil-1,6-hexametilenodiamina, poliaminas cicloalifáticas tais como 1,3- e 1,4-diaminociclo-hexano, bis(4-aminociclo-hexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclo-hexil)metano, bis(4-amino-3-etilciclo-hexil)metano, bis(4-amino-3,5-dimetilciclo-hexil)metano, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclo-hexano (isto é, isoforonodiamina ou IPDA), 2- e 4-metil-1,3-diaminociclo-hexano e misturas dos mesmos, 1,3- e 1,4-bis(aminometil)ciclo-hexano, 1-ciclo-hexilamino-3-aminopropano, 2,5(2,6)-bis(aminometil)biciclo[2,2,1]-heptano (NBDA, produzido por Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-bis(aminometil)triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclo-hexano (TMC-DA), 3,9-bis(3-aminopropil)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano, 1,3- e 1,4-xililenodiamina, poliaminas alifáticas contendo grupos éter, tais como bis(2-aminoetil)éter, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, e oligômeros superiores dos mesmos, polioxialquileno-poliaminas tendo dois ou três grupos amino, obteníveis, por exemplo, sob o nome Jeffamine[®] (de Huntsman Chemicals), sob o nome Polietheramin (de BASF) ou sob o nome PC Amine[®] (de Nitroil), e também misturas das poliaminas anteriormente mencionados.

Poliaminas preferidas da fórmula (IV) são poliaminas que são selecionadas do grupo que consistem em 1,6-hexametilenodiamina, MPMD, DAMP, IPDA, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3-xililenodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclo-hexano, bis(4-aminociclo-hexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclo-hexil)metano, 3(4),8(9)-bis(aminometil)triciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclo-hexano, e polioxialquileno-poliaminas tendo dois ou três grupos amino, particularmente os produtos EDR-148, D-230, D-400, D-2000, T-403, e T-5000 que são disponíveis sob o nome comercial Jeffamine[®] de Huntsman, e compostos análogos a estes, de BASF ou Nitroil, e também suas misturas uns com os outros.

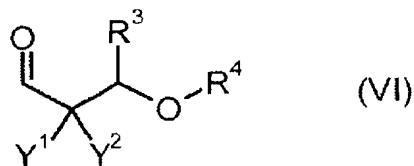
Uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b) é preparada usando aldeídos da fórmula (V a) ou (V b). Uma característica destes aldeídos é que seus radicais Y^1 , Y^2 , Y^3 , e Y^4 não contêm nenhuma porção que na ausência de água é reativa com grupos isocianato; em particular, Y^1 , Y^2 , Y^3 , e Y^4 não contêm nenhum grupo hidroxila, nenhum grupo amino primário ou secundário, nenhum grupo ureia, e nenhum outro grupo com hidrogênio ativo.

Primeiramente adequados para a preparação de uma polialdimina **ALD** são aldeídos da fórmula (V a), em que Y^1 , Y^2 , e Y^3 têm as definições anteriormente estabelecidas.



Aldeídos da fórmula (V a) são aldeídos terciários alifáticos ou terciários cicloalifáticos, tais como pivalaldeído (isto é, 2,2-dimetilpropanal), 2,2-dimetilbutanal, 2,2-dietilbutanal, 1-metilciclopentanocarboxaldeído, 1-metilciclo-hexanocarboxaldeído, por exemplo; e também éteres de 2-hidróxi-2-metilpropanal e álcoois tais como propanol, isopropanol, butanol, e 2-etilhexanol; ésteres de ácido 2-formil-2-metilpropiónico ou ácido 3-formil-3-metilbutírico e álcoois tais como propanol, isopropanol, butanol, e 2-etilhexanol; ésteres de 2-hidróxi-2-metilpropanal e ácidos carboxílicos tais como ácido butírico, ácido isobutírico, e ácido 2-etil-hexanoico; e também os éteres e ésteres, abaixo descritos como sendo particularmente adequados, de 3-hidroxiopropanais-2,2-dissubstituídos, - butanais ou aldeídos superiores análogos, especialmente de 2,2-dimetil-3-hidroxiopropanal.

Aldeídos particularmente adequados da fórmula (V a) são em uma primeira modalidade aldeídos da fórmula (VI), isto é, aldeídos da fórmula (V a) com o radical Y^3 da fórmula (II)



em que

R^3 é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila ou arilalquila,

R^4 é um radical hidrocarboneto tendo 1 a 30 átomos de C que opcionalmente contém heteroátomos, e

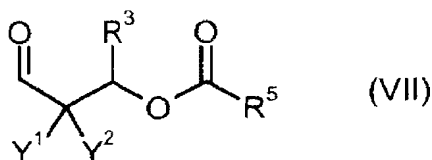
5 Y^1 e Y^2 têm as definições anteriormente estabelecidas.

Na fórmula (VI) Y^1 e Y^2 são cada qual preferivelmente um grupo metila, e R^3 é preferivelmente um átomo de carbono.

Aldeídos da fórmula (VI) representam éteres de alifáticos, aralifático ou cicloalifático 3-hidroxiáldeídos 2,2-dissubstituídos com álcoois da fórmula $HO-R^4$, álcoois graxos, por exemplo. 3-hidroxiáldeídos 2,2-dissubstituídos adequados são sucessivamente obteníveis de reações de aldol, especialmente reações de adol cruzadas, entre aldeídos alifáticos primários ou secundários, especialmente formaldeído, e aldeídos secundários alifáticos, secundários aralifáticos ou secundários cicloalifáticos, tais como, por exemplo, 2-metilbutiraldeído, 2-etilbutiraldeído, 2-metilvaleraldeído, 2-etilcaproaldeído, ciclopentanocarboxaldeído, ciclo-hexanocarboxaldeído, 1,2,3,6-tetra-hidrobenzaldeído, 2-metil-3-fenilpropionaldeído, 2-fenilpropionaldeído (hidratropaldeído) ou difenilacetaldeído.

Exemplos de tais aldeídos da fórmula (VI) incluem 2,2-dimetil-3-(2-etilhexilóxi)propanal, 2,2-dimetil-3-lauroxiopropanal, e 2,2-dimetil-3-estearoxipropanal.

Em uma segunda modalidade, aldeídos particularmente adequados da fórmula (V a) são aldeídos da fórmula (VII), isto é, aldeídos da fórmula (V a) com o radical Y^3 da fórmula (III).



25 Na fórmula (VII)

R^3 é um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila ou arilalquila;

R^5 é alternativamente um átomo de hidrogênio,

ou um radical alquila linear ou ramificado tendo 1 a 30 átomos

de C, opcionalmente com frações cíclicas e opcionalmente com pelo menos um heteroátomo,

ou um radical hidrocarboneto linear ou ramificado, singularmente ou multiplamente insaturado tendo 5 a 30 átomos de C,

5 ou um anel de 5 ou 6 membros aromático ou heteroaromático opcionalmente substituído;

e Y¹ e Y² têm as definições anteriormente estabelecidas.

Na fórmula (VII) Y¹ e Y² são cada qual preferivelmente um grupo metila, e R³ é preferivelmente um átomo de hidrogênio.

10 Compostos da fórmula (VII) representam ésteres dos 3-hidro- xialdeídos 2,2-dissubstituídos acima descritos, tais como, por exemplo, 2,2- dimetil-3-hidroxiopropanal, 2-hidroximetil-2-metilbutanal, 2-hidroximetil-2-etil- butanal, 2-hidroximetil-2-metilpentanal, 2-hidroximetil-2-etil-hexanal, 1-hidro- ximetilciclopentanocarboxaldeído, 1-hidroximetilciclo-hexanocarboxaldeído, 15 1-hidroximetilciclo-hex-3-enocarboxaldeído, 2-hidroximetil-2-metil-3-fenilpro- panal, 3-hidróxi-2-metil-2-fenilpropanal, e 3-hidróxi-2,2-difenilpropanal, com ácidos carboxílicos adequados.

Exemplos de ácidos carboxílicos adequados são primeiro ácidos carboxílicos alifáticos, tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiôni- 20 co, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido 2- etilcaproico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmírico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido palmitoleico, ácido oleico, áci- do erúcico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido esleosteárico, ácido ara- 25 quidônico, ácidos graxos da saponificação industrial de óleos naturais e gra- xos tais como, por exemplo, óleo de semente de colza, óleo de girassol, óleo de linhaça, azeite de oliva, óleo de coco, óleo de semente de dendezeiro, e óleo de dendezeiro, e também misturas industriais de ácidos graxos que compreendem tais ácidos. Ácidos carboxílicos adequados são segundamen- 30 te ácidos carboxílicos aromáticos, exemplos sendo ácido benzoico ou os ácidos tolílicos posicionalmente isoméricos, ácidos etil- ou isopropil- ou terc- butil- ou metóxi- ou nitrobenzoicos.

Aldeídos preferidos da fórmula (VII) são 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-miristoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-palmitoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-estearoiloxipropanal, e 2,2-dimetil-3-benzoiloxipropanal, e também ésteres análogos de outros 3-hidroxi-aldeídos 2,2-dissubstituídos.

Em uma modalidade particularmente preferida, R^5 é selecionado do grupo que consiste em fenila e nos grupos C_{11} , C_{13} , C_{15} , e C_{17} alquila.

Um aldeído particularmente preferido da fórmula (VII) é 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal.

Em um método de preparação preferido do aldeído da fórmula (VII) um 3-hidroxi-aldeído 2,2-dissubstituído, 2,2-dimetil-3-hidroxipropanal, por exemplo, que pode ser preparado, por exemplo, de formaldeído (ou paraformaldeído) e isobutiraldeído, onde apropriado *in situ*, é reagido com um ácido carboxílico para fornecer o éster correspondente. A esterificação pode ocorrer sem o uso de solventes por métodos conhecidos, descritos, por exemplo, em Houben-Weil, "Methoden der organischen Chemie", Vol. VIII, páginas 516-528.

Em uma modalidade particularmente preferida, o aldeído da fórmula (V a) é inodora. Por uma substância "inodora" denota-se uma substância cujo odor é tão fraco que não pode mais ser sentido o cheiro pela maioria dos indivíduos humanos, isto é, não é perceptível com o nariz.

Aldeídos inodoros da fórmula (V a) são por um lado, em particular, aldeídos da fórmula (VI) em que o radical R^4 é um radical hidrocarboneto tendo 12 a 30 átomos de C, que opcionalmente contém heteroátomos.

Por outro lado, aldeídos inodoros da fórmula (V a) são mais particularmente aldeídos da fórmula (VII), em que o radical R^5 é um grupo alquila linear ou ramificado tendo 11 a 30 átomos de carbono, opcionalmente com frações cíclicas, e opcionalmente com pelo menos um heteroátomo, mais particularmente com pelo menos um oxigênio de éter, ou uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada singularmente ou multiplamente insaturada tendo 11 a 30 átomos de carbono.

Exemplos de aldeídos inodoros da fórmula (VII) são produtos de

esterificação dos 3-hidroxiáldeídos 2,2-dissubstituídos anteriormente mencionados com ácidos carboxílicos tais como, por exemplo, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúcico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido esleosteárico, ácido araquidônico, ácidos graxos da saponificação industrial de óleos naturais e graxos, tais como óleo de semente de colza, óleo de girassol, óleo de linhaça, azeite de oliva, óleo de coco, óleo de semente de dendezeiro, e óleo de dendezeiro, por exemplo, e também misturas industriais de ácidos graxos que compreendem estes ácidos. Aldeídos preferidos da fórmula (VII) são 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-miristoiloxipropanal, 2,2-dimetil-3-palmitoiloxipropanal, e 2,2-dimetil-3-estearoiloxipropanal. 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal é particularmente preferido.

Segundamente adequados para preparação de um polialdimina
ALD são os aldeídos da fórmula (V b)



em que Y^4 alternativamente

é um grupo arila ou heteroarila substituída ou não-substituída que tem um tamanho de anel dentre 5 e 8, preferivelmente 6, átomos

ou é $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{R}^6 \end{array}$, em que R^6 é um átomo de hidrogênio ou é um grupo alcóxi,

ou é um grupo alquenila ou arilalquenila substituída ou não-substituída tendo pelo menos 6 átomos de C.

Aldeídos adequados da fórmula (V b) são aldeídos aromáticos, tais como, por exemplo, benzaldeído, 2- e 3- e 4-tolualdeído, 4-etil- e 4-propil- e 4-isopropil- e 4-butil-benzaldeído, 2,4-dimetilbenzaldeído, 2,4,5-trimetilbenzaldeído, 4-acetoxibenzaldeído, 4-anisaldeído, 4-etoxibenzaldeído, os di- e trialcóxibenzaldeídos isoméricos, 2-, 3-, e 4-nitrobenzaldeído, 2- e 3- e 4-formilpiridina, 2-furfuraldeído, 2-tiofenocarbaldeído, 1- e 2-naftilaldeído, 3- e 4-feniloxibenzaldeído; quinolina-

2-carbaldeído e seus isômeros de posição 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, e 8, e também antraceno-9-carbaldeído.

Aldeídos adequados da fórmula (V b) são adicionalmente glioxal, ésteres glioxálicos, glioxalato de metila, por exemplo, e cinamaldeído e cinamaldeídos substituídos.

Uma característica das polialdiminas **ALD** da fórmula (I a) com grupos aldimina alifáticos e das polialdiminas **ALD** da fórmula (I b) com grupos aldimina aromáticos é que seus grupos aldimina são incapazes de sofrer tautomerização para formarem grupos enamina, visto que eles não contêm um hidrogênio como um substituinte do grupo aldimina. Em razão desta característica, juntamente com grupos isocianato contendo polímeros de poliuretano **P**, eles formam misturas que são particularmente estáveis em armazenagem, isto é, grandemente estáveis em viscosidade, ainda a presença de grupos isocianato aromáticos altamente reativos tais como aqueles de TDI e MDI.

Polialdiminas **ALD** que são preparados iniciando de aldeídos inodoros da modalidade particularmente preferida acima descrita são inodoras. Polialdiminas inodoras **ALD** desta espécie são particularmente preferidas.

Polialdiminas preferidas **ALD** são aquelas que têm a fórmula (I a).

Sob condições adequadas, mais particularmente na ausência de umidade, as polialdiminas **ALD** são estáveis em armazenagem. No ingresso de umidade, seus grupos aldimina podem sofrer hidrólise formal, por meio de intermediários, em grupos amino, em cujo caso o aldeído da fórmula correspondente (V a) ou (V b) usado na preparação da aldimina é liberado. Visto que esta reação de hidrólise é reversível e visto que o equilíbrio químico situa-se significativamente sobre o lado da aldimina, é assumido que, na ausência de grupos que são reativos com aminas, apenas alguns dos grupos aldimina sofrem hidrólise parcial ou completa.

Na presença de grupos isocianato, os grupos aldimina de hidrolização reagem com os grupos isocianato para formar grupos ureia. A reação

dos grupos isocianato com os grupos aldimina de hidrolização não necessita necessariamente ser por meio de grupos amino livres. Reações com intermediários da reação de hidrólise são, evidente, também possíveis. Por exemplo, é concebível para um grupo aldimina de hidrolização na forma de um hemiaminal para reagir diretamente com um grupo isocianato.

Uma polialdimina **ALD** na composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade é presente preferivelmente em uma substância levemente superestoiquiométrica, estequiométrica ou subesteiométrica, relativa a todos os grupos isocianato livres. Vantajosamente a relação entre grupos aldimina e grupos isocianato é 0,1 para 1,1, mais particularmente 0,15 para 1,0, mais preferivelmente 0,2 para 0,9, equivalentes de grupos aldimina por equivalente de grupos isocianato.

Como polialdimina **ALD** é também possível usar misturas de diferentes polialdiminas **ALD**. Em particular é possível usar misturas de diferentes polialdiminas **ALD** que foram preparadas partindo de misturas de diferentes poliaminas da fórmula (IV) e/ou misturas de diferentes aldeídos da fórmula (V a) ou (V b). Pode ser particularmente vantajoso usar as polialdimina **ALD**, misturas de polialdiminas **ALD** que foram preparadas partindo de misturas consistindo em diaminas e triaminas da fórmula (IV).

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade compreende, além do polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato, e a polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b), adicionalmente pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou dissulfônico orgânico ou de um composto que pode ser hidrolizado em um destes ácidos.

Em uma primeira modalidade, o ácido **K** é um ácido monocarboxílico ou dicarboxílico orgânico ou um composto que pode ser hidrolizado em um ácido monocarboxílico ou dicarboxílico orgânico, e é selecionado, por exemplo, de

- ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tais como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, áci-

do valérico, isovalérico ácido, ácido piválico, ácido caproico, ácido enântico, ácido caprílico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido pelargônico, ácido cáprico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido tridecanoico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmírico, ácido margárico, ácido esteárico, isoesteárico ácido, ácido araquídico, e ácido beênico;

- ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados tais como ácido oxálico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico e ácido dodecanodioico;

- ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos alifáticos mono- ou poli-insaturados tais como ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido erúrico, ácido sórbico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido esleosteárico, ácido ricinóico, ácido ricinênico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido sórbico;

- ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos cicloalifáticos tais como ácido ciclo-hexanocarboxílico, ácido hexa-hidroalifáticos, ácido tetra-hidroalifáticos, ácidos de resina, e ácidos naftênicos;

- ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos alifáticos halogenados tais como ácido tricloroacético e ácido 2-cloropropiônico;

- ácidos monocarboxílicos ou dicarboxílicos aromáticos tais como ácido benzoico, ácido salicílico, ácido gálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, e os ácidos tolílicos posicionalmente isoméricos, ácidos metoxibenzoicos, ácidos clorobenzoicos, e ácidos nitrobenzoicos;

- misturas de ácido carboxílico industriais tais como, por exemplo, ácidos Versatic®;

- anidridos carboxílicos tais como anidrido ftálico e anidrido hexa-hidroftálico;

- ésteres de silila dos ácidos carboxílicos orgânicos estabelecidos, exemplos sendo tetra-acetato de silício, acetato de trimetilsilila, acetato de triacetoxietila, laurato de trimetilsilila, e benzoato de trimetilsilila.

Em uma segunda modalidade, o ácido **K** é um ácido monossulfônico ou dissulfônico orgânico ou um composto que pode ser hidrolizado em um ácido monossulfônico ou dissulfônico orgânico, selecionado, por exemplo, de

- ácidos monossulfônicos e dissulfônicos aromáticos ou alifáticos tais como ácido metilsulfônico, ácido vinilsulfônico, ácido butilsulfônico, ácido sulfoacético, ácido benzenossulfônico, os ácidos benzenodissulfônico posicionalmente isoméricos, p- ácido toluenossulfônico, ácido p-xilenossulfônico, 5 ácido 4-dodecilbenzenossulfônico, ácido 1-naftalenossulfônico, ácido dinonil-naftalenossulfônico, e ácido dinonilnaftalenodissulfônico;

- alquila ou ésteres de silila dos ácidos monossulfônicos ou dissulfônicos estabelecidos, exemplos sendo p-toluenossulfonato de metila, bis-p-toluenossulfonato de etileno glicol, metanossulfonato trimetilsilila, e benzenossulfonato de trimetilsilila; 10

- sultonas e anidridos, exemplos sendo sultona de 1,4-butano e anidrido 2-sulfobenzoico.

O ácido **K** pode também compreender misturas de dois ou mais dos ácidos ou compostos estabelecidos que podem ser hidrolizados nestes 15 ácidos.

Preferidos como ácido **K** são ácidos monocarboxílicos aromáticos, especialmente ácido benzoico, ácido salicílico, e ácido 2-nitrobenzoico.

Habitualmente o ácido **K** está presente em uma quantidade de 0,001% a 5% em peso, preferivelmente 0,005% a 2% em peso, com base na 20 composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade total.

O ácido **K** tem um efeito catalítico sobre a hidrólise de uma polialdimina **ALD**, que acelera a reticulação química da composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade.

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima 25 descrita compreende, se desejado, outros constituintes, do tipo habitualmente usado de acordo com a técnica anterior. Para uma pessoa versada na técnica é claro neste contexto que tais outros constituintes devem ser selecionados, como uma função da respectiva composição e em termos de sua natureza e quantidade, de uma tal maneira que a composição permaneça 30 estável em armazenagem a despeito de sua presença.

Onde apropriado, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita compreende polímeros termoplásticos não-

reativos, tais como, por exemplo, homopolímeros ou copolímeros de monômeros insaturados, particularmente do grupo que abrange etileno, propileno, butileno, isobutileno, isopreno, acetato de vinila ou ésteres superiores dos mesmos, e (met)acrilato. Particularmente adequados são copolímeros de acetato de etileno-vinila (EVA), poli- α -olefinas atáticas (APAO), polipropilenos (PP), e polietilenos (PE).

Se apropriado, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade descrita compreende catalisadores para a reação dos grupos isocianato, tais como compostos de metal ou aminas terciárias.

Compostos de metal adequados são, por exemplo, compostos de estanho tais como diacetato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, distearato de dibutilestanho, diacetilacetato de dibutilestanho, dilaurato de dioctilestanho, dicloreto de dibutilestanho, óxido de dibutilestanho, e carboxilatos de estanho (II); estanoxanos tais como laurilestanoxano; e compostos de bismuto tais como octoato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III) ou oxinatos de bismuto (III).

Aminas terciárias adequadas são, por exemplo, éter 2,2'-dimorfolinodietílico e outros derivados de éter morfolínico, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, e 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade podem também compreender misturas dos catalisadores estabelecidos. Misturas de compostos de metal e aminas terciárias são particularmente adequadas.

Se apropriado, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita compreende reticuladores ou diluentes reativos, exemplos sendo oligômeros ou polímeros de di-isocianatos tais como MDI, PMDI, TDI, HDI, di-isocianato de 1,12-dodecametileno, 1,3- ou 1,4-diisocianato de ciclo-hexano, IPDI, di-isocianato de per-hidro-2,4'- e -4,4'-difetilmetano, di-isocianato de 1,3- e 1,4-tetrametilxilileno, especialmente isocianuratos, carbodi-imidas, uretoniminas, biuretos, alofanatos, e iminoxadiazinedionas dos di-isocianatos estabelecidos, aduzidos de poliisocianatos com polióis de cadeia curta, e também di-hidrazida adípica e ou-

tras di-hidrazidas, e também outras polialdiminas, mais particularmente aquelas obtidas da reação de poliaminas da fórmula (IV) com dialdeídos.

5 A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita pode também compreender outras adições, tais como, em particular, cargas, plastificantes, promotores de adesão, especialmente compostos contendo grupos silano, absorventes de UV, estabilizadores de UV ou estabilizadores de calor, antioxidantes, retardantes de chama, clareadores óticos, pigmentos, tinturas e agentes de tingimento, e também outras substâncias habitualmente usadas em composições de isocianato.

10 Em uma modalidade preferida, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é livre de negro de carbono.

Em outra modalidade preferida a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é inteiramente livre de cargas.

15 Em uma modalidade particularmente preferida, a composição de adesão de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é transparente. Mais particularmente ela é transparente tanto antes quanto após reticulação química com umidade. A composição desta espécie é especialmente adequada para a ligação adesiva de substratos em que pelo menos um dos substratos a serem adesivamente ligados é transparente ou translúcido.

20 A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é produzida e armazenada na ausência de umidade. Em uma embalagem ou facilidade adequada impermeável às condições ambientes, tais como em um cilindro, bolsa ou cartucho, por exemplo, sua estabilidade em armazenagem é importante. Os termos "estável em armazenagem" e "estavelmente em armazenagem" em combinação com a composição referem-se
25 no presente documento ao fato de que a viscosidade da composição na temperatura de aplicação, não aumenta dentro do ciclo de tempo sob consideração, ou durante aquele tempo aumenta apenas em uma tal extensão que a composição permanece adequada para uso da maneira pretendida.

30 Para o modo de ação de adesivo termoplástico reativo é importante que o adesivo possa ser fundido, em outras palavras, que na temperatura de aplicação ele tenha uma viscosidade suficientemente baixa a fim de

ser capaz de ser aplicado, e que sob resfriamento ele desenvolva muito rapidamente uma intensidade de ligação ainda antes da reação de reticulação com umidade atmosférica ser concluída (intensidade inicial). Tem emergido que a temperatura de aplicação, que para os adesivos termoplásticos é na
5 faixa de 80°C a 200°C, tipicamente de 120°C a 160°C, as composições descritas exibem uma viscosidade facilmente controlável, e que sob resfriamento eles desenvolvem boa intensidade de ligação com rapidez suficiente. Uma viscosidade facilmente controlável é entendida em particular a ser um viscosidade de 1-50 Pas.

10 Na aplicação, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita entra em contato com umidade, particularmente na forma de umidade atmosférica. O endurecimento físico como um resultado de solidificação sob resfriamento é acompanhado paralelamente com o início da reticulação química com umidade, primeiramente através da hidrólise dos
15 grupos aldimina presentes, como um resultado de umidade, e rápida reação com grupos isocianato existentes da maneira anteriormente descrita. Grupos isocianato em excesso igualmente reticulam com umidade de uma maneira conhecida.

Os termos "reticulação", "reticulação química", e "reação de reticulação" são entendidos por todo o documento referirem-se ao processo, iniciado pela reação química de grupos isocianato, em que polímeros de poliuretano de massa molecular elevada acontecem, mesmo quando a rede resultante não está covalentemente ligada. Se a reação de reticulação na
20 composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade tiver prosseguido através da massa inteira, o termo "cura total" é também usado.

A umidade necessária para a reticulação pode vir do ar (umidade atmosférica), ou de maneira diferente a composição pode ser contactada com um componente contendo água, por revestimento por dispersão ou por vaporização, por exemplo, ou de maneira diferente a composição pode ser
30 misturada sob aplicação com um componente contendo água, na forma, por exemplo, de uma pasta hidrosa que é misturada em, por exemplo, por meio de um misturador estático.

Sob reticulação com umidade, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita exibiu uma tendência muito reduzida para formar bolhas, visto que a reação de reticulação produz menos dióxido de carbono ou nenhum de modo algum, como um resultado da presença de grupos aldimina, dependendo da estequiometria.

Entretanto, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita exibe uma reticulação química relativamente rápida, mesmo quando a composição é amorfa e/ou foi aplicada em uma camada espessa.

Em uma modalidade preferida, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é transparente. Uma composição desta espécie compreende pelo menos um polímero de poliuretano **P** transparente, tipicamente obtenível por reação de pelo menos um poliol amorfo, mais particularmente pelo menos um poliol de poliéster ou poliol de policarbonato amorfo, com um poli-isocianato da maneira anteriormente descrita. A composição adesiva transparente de fusão térmica reativa à umidade é especialmente adequada para ligação adesiva de substratos transparentes, em que o sítio de ligação é visível.

PUR-RHM amorfo, ou transparente, que reticula apenas pela reação de grupos isocianato com água exibe uma tendência muito forte para formar bolhas e exibe reticulação muito lenta, particularmente quando aplicado em camadas relativamente espessas. A razão para isto é provavelmente que a pele adesiva amorfa que forma-se da superfície sob reticulação química com umidade é particularmente impermeável a gás, e dificilmente permite a passagem do dióxido de carbono do interior que forma sob reticulação, ou da umidade do lado externo que é necessário para reticulação.

Nos termos de formação de bolhas e taxa de reticulação química, o procedimento das composições adesivas de fusão térmica reativas à umidade acima descritas é particularmente vantajoso. Como um resultado da presença de pelo menos uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b), a reticulação com umidade por um lado produz pouco CO₂ ou nenhum de modo algum, que reduz a formação de bolhas; por outro lado, a taxa de reticu-

lação é significativamente aumentada, provavelmente devido à rápida reação da aldimina e ao transporte melhorado de umidade através da pele adesiva. Consequentemente é possível aplicar tais composições adesivas transparentes de fusão térmica reativas à umidade em camadas reativamente espessas, tais como em espessuras de camada maiores do que 500 micrômetros, mais particularmente maiores do que 800 micrômetros a diversos milímetros, por exemplo, sem formação de bolhas excessiva sob reticulação, e sem a reticulação tornar-se excessivamente lenta.

Na aplicação, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é usada para ligar adesivamente um substrato **S1** e um substrato **S2**.

Um tal método de ligar adesivamente um substrato **S1** e um substrato **S2** compreende as etapas de

i) aquecer a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita para uma temperatura entre 80°C e 200°C, mais particularmente entre 120°C e 160°C;

ii) aplicar a composição aquecida a um substrato **S1**;

iii) contatar a composição aplicada com um substrato **S2**;

o substrato **S2** sendo composto do mesmo ou material diferente do substrato **S1**.

Etapa iii) é tipicamente seguida pela etapa iv) de quimicamente reticular a composição com umidade. A pessoa versada na técnica entenderá que, dependendo do sistema usado, da temperatura, e da reatividade da composição, a reação de reticulação pode ainda ser durante a aplicação. A maior parte da reticulação, entretanto, ocorre após a aplicação e, depois, primeiramente no estado de agregado sólido do polímero de poliuretano P, ou do adesivo.

Onde necessário, os substratos S1 e/ou S2 podem ser pré-tratado antes da aplicação da composição. Tais pré-tratamentos abrangem, em particular, processos de ativação e clareamento físico e/ou químico, exemplos sendo abrasão, limpeza por meio de projeção de jato de areia, escovação, tratamento por coroa, tratamento por plasma, tratamento por cha-

ma, tratamento com jato de água forte parcial ou similares, ou tratamento com clareadores ou solventes, ou a aplicação de um promotor de adesão, uma solução promotora de adesão ou um iniciador.

5 Os substratos **S1** e **S2** podem representar uma multiplicidade de materiais. Particularmente adequados são plásticos, materiais orgânicos tais como couro, tecidos, papel, madeira, materiais com base em madeira ligados à resina, materiais compostos de resina-têxtil, vidro, porcelana, cerâmica, e também metais e ligas de metal, mais particularmente metais ou ligas de metal pintadas ou revestidas de pó.

10 Os plásticos particularmente adequados incluem cloreto de polivinila (PVC), copolímeros de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), SMC (compósitos de modelagem de lâmina), policarbonato (PC), poliamida (PA), poliésteres, polioximetileno (POM), poliolefinas (PO), especialmente polietileno (PE), polipropileno (PP), copolímeros de etileno/propileno (EPM) e ter-
15 polímeros de etileno/propileno-dieno (EPDM), preferivelmente superfície de PP ou PE tratada por plasma, coroa ou chama.

Materiais preferidos considerados pelos substratos **S1** e/ou **S2** são matérias transparentes, especialmente películas poliméricas transparentes. Outro material transparente preferido é vidro, particularmente na forma
20 de uma lâmina vítrea.

A espessura do adesivo na ligação (espessura de ligação) é tipicamente 10 micrômetros ou mais. Mais particularmente, a espessura de ligação é entre 10 micrômetros e 2 milímetros, especialmente entre 80 micrômetros e 500 micrômetros.

25 A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita é usada em particular em uma operação de fabricação industrial.

A composição é adequada em particular para ligações em que o sítio de ligação é visível. Desse modo, ela é adequada por um lado em particular para a ligação adesiva de vidro, particularmente em construção de veículo e construção de janela. Por outro lado é particularmente adequada para
30 a ligação adesiva de embalagem transparente.

O método de ligação adesiva resulta em artigos. Tais artigos

são, em particular, artigos do setor de transporte, mobília, têxtil ou embalagem. Um setor preferido do setor de transporte é o setor de automóvel em particular.

Artigos exemplares desta espécie são partes de acabamento de interior automotivo, tais como revestimentos de teto, viseiras solares, painéis de instrumento, parte lateral da porta, prateleira para embrulhos, e similares; materiais de fibra de madeira do setor de banho e chuveiro; folhas decorativas para mobília, películas de membrana com têxteis tais como algodão, películas de poliéster no setor de vestuário, ou têxteis com espumas para acabamento automotivo.

Outros tais artigos são, em particular, artigos do setor de embalagem. Um artigo desta espécie é mais particularmente uma embalagem transparente.

A composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade acima descrita, compreendendo

- a) pelo menos um polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato,
- b) pelo menos uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b), e
- c) pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou dissulfônico orgânico ou de um composto que pode ser hidrolizado em um destes ácidos, tem uma faixa de vantagens sobre a técnica anterior.

Por exemplo, ela tem estabilidade térmica excepcional – isto é, a viscosidade é aumentada apenas levemente ou de modo algum por tempo prolongado em uma determinada temperatura de aplicação. Entretanto, ela tem uma tendência muito reduzida para formar bolhas, e exibe uma taxa de reticulação significativamente maior em comparação aos sistemas que reticulam apenas por meio de uma reação de grupos isocianato com água. Além destas vantagens, a composição adesiva de fusão térmica reativa à umidade descrita exibe propriedades que são de uma qualidade similar àqueles sistemas de técnica anterior: uma intensidade de ligação rápida, alta estabilida-

de de calor, e uma intensidade final elevada em combinação com boa extensibilidade, sendo possível para as propriedades mecânicas finais a serem adaptadas dentro de uma faixa muito ampla aos requisitos de uma aplicação adesiva.

5 Em uma modalidade particularmente preferida ela é inodora.

Em outra modalidade particularmente preferida ela é amorfa, mais particularmente transparente.

Em um outro aspecto, a invenção fornece um método de redução de formação de bolha e de aceleração da reticulação química de composição adesiva de fusão térmica reativa à umidades amorfa, mais particularmente transparente, misturando-se pelo menos um polímero de poliuretano amorfo **P** como anteriormente acima descrito, pelo menos uma polialdmina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b) como anteriormente acima descrito, e pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou ácido dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou ácido dissulfônico orgânico ou de um composto que pode ser hidrolizado em um destes ácidos, como anteriormente acima descrito.

EXEMPLOS

Descrição dos Métodos Teste

20 A quantidade total de grupos aldimino e grupos amino livres nos compostos preparados ("teor de amina") foi determinada por titrimetria (com HClO_4 a 0,1N em ácido acético glacial, contra o cristal violeta) e é sempre reportada em mmol NH_2/g (mesmo quando os grupos envolvidos não são apenas grupos amino primário).

25 A viscosidade foi medida na temperatura estabelecida com um viscosímetro Brookfield, usando fuso nº: 27, em 5 revoluções por minuto.

O tempo total de cura foi determinado como segue: o respectivo adesivo termoplástico foi aplicado a 150°C ao papel de silicone para fornecer uma tira de 60×500 mm de adesivo com uma espessura de 500 micrômetros. Esta amostra foi armazenada a 23°C e 55% de umidade relativa. Em intervalos regulares uma seção desta tira foi cortada e colocada em uma chapa elétrica com uma temperatura de 150°C . Quando o adesivo

não mais fundiu-se, ele foi considerado ter cura total. O tempo total de cura é uma medida da taxa de reticulação química.

A resistência à tração e o alongamento no ponto de ruptura foram determinados em um método com base em DIN 53504, em halteres com uma espessura de 2 mm e um comprimento de 75 mm (comprimento interconectado 30 mm, largura interconectada 4 mm). Para a produção de halteres, uma película de adesivo com uma espessura de 2 mm foi preparada (temperatura de aplicação do adesivo: 150°C), da qual os halteres foram perfurados e em seguida armazenados durante duas semanas a 23°C e umidade relativa a 50%.

A extensão de tensão restante foi testada nos halteres usados para medir a resistência à tração e alongamento no ponto de ruptura. 1 minuto após a liberação da carga, o haltere rompido foi remontado, sua resistência foi medida, e desta figura a resistência inicial de 75 mm foi deduzida. Extensão de tensão é uma medida da resiliência do adesivo: quanto menor a extensão de tensão restante, melhor a resiliência.

A formação de bolhas foi visualmente determinada em espécimes de teste cilíndrico com um diâmetro de 25 mm e uma espessura de 2 mm, que foram produzidos em uma temperatura de adesivo de 150°C e em seguida armazenados durante 2 semanas a 23°C e umidade relativa a 50%.

a) Preparação das polialdiminas ALD

Polialdimina ALD-1

Um frasco de base redonda foi carregado sob uma atmosfera de nitrogênio com 625 g (2,20 mols) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal. Com agitação vigorosa, lentamente de um funil de gotejamento, 250 g (2,10 mols de NH_2) de Jeffamine[®] D-230 (Huntsman; alfa,omega-polioxipropilenodiamina, peso equivalente de amina 119 g/eq) foram adicionados. Depois disso, a 80°C, os constituintes voláteis foram destilados completamente sob pressão reduzida. Isto forneceu 837 g de produto de reação amarelado que é líquido em temperatura ambiente e tem um teor de aldimina, determinado como o teor de amina, de 2,5 mmol de NH_2/g .

Polialdimina ALD-2

Um frasco de base redonda foi carregado sob uma atmosfera de nitrogênio com 298,7 g (1,05 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal. Com agitação vigorosa, lentamente de um funil de gotejamento aquecido, 58,1 g (0,50 mol) de 1,6-hexametilenodiamina foram adicionados. Depois disso, a 80°C, os constituintes voláteis foram destilados completamente sob pressão reduzida. Isto forneceu 338,2 g de produto de reação amarelado que é líquido em temperatura ambiente e tem um teor de aldimina, determinado como o teor de amina, de 2,94 mmols de NH_2/g .

Polialdimina ALD-3

Um frasco de base redonda foi carregado sob uma atmosfera de nitrogênio com 625 g (2,20 mol) de 2,2-dimetil-3-lauroiloxipropanal. Com agitação vigorosa, lentamente de um funil de gotejamento, 334,2 g (2,10 mols NH_2) de Jeffamine® T-403 (Huntsman; polioxipropilenotriamina, peso equivalente de amina 159 g/eq) foram adicionados. Depois disso, a 80°C, os constituintes voláteis foram destilados completamente sob pressão reduzida. Isto forneceu 921 g de produto de reação amarelado que é líquido em temperatura ambiente e tem um teor de aldimina, determinado como o teor de amina, de 2,28 mmols NH_2/g .

b) Preparação de um polímero de poliuretano P

1000 g de poliol Dynacoll® 7250 (diol de poliéster, OH número 21 mg de KOH/g, líquido em temperatura ambiente; Degussa), 1000 g de poliol Dynacoll® 7150 (diol de poliéster, OH número 42 mg de KOH/g, sólido em temperatura ambiente, amorfo, ponto de amaciamento 95°C; Degussa), e 281 g de di-isocianato de 4,4'-de metilenodifenila (MDI; Desmodur® 44 MC L, Bayer) foram reagido por um processo conhecido a 140°C para fornecer um polímero de poliuretano terminado em NCO. O produto de reação teve um teor de isocianato grupo livre, determinado por titrimetria, de 2,0% em peso e foi sólido em temperatura ambiente. Ele foi armazenado na ausência de umidade.

c) Preparação de adesivos termoplásticos

Exemplo 1

95 partes em peso (PBW) do polímero de poliuretano **P** acima descrito, 5 PBW de polialdimina *ALD-1*, e 0,05 PBW de ácido benzoico foram homogeneamente misturados em uma temperatura de 140°C e armazenados na ausência de umidade.

Exemplo 2

95 partes em peso (PBW) do polímero de poliuretano **P** acima descrito, 5 PBW de polialdimina *ALD-2*, e 0,05 PBW de ácido benzoico foram homogeneamente misturados em uma temperatura de 140°C e armazenados na ausência de umidade.

Exemplo 3

95 partes em peso (PBW) do polímero de poliuretano **P** acima descrito, 5 PBW de polialdimina *ALD-3*, e 0,05 PBW de ácido benzoico foram homogeneamente misturados em uma temperatura de 140°C e armazenados na ausência de umidade.

Exemplo 4 (comparativo)

Como o exemplo 4, o polímero de poliuretano **P** acima descrito foi usado, isto é, sem adição de uma polialdimina *ALD* e de um ácido.

Exemplo	1	2	3	4 (comp.)
Viscosidade a 130°C [Pa·s]	15	16	21	14,5
Tempo de cura Total	18 h	22 h	24 h	48 h
Resistência à tração [MPa]	34	30	31	n.d. ^a
Alongamento no ponto de ruptura [%]	450	475	415	n.d. ^a
Extensão de tensão restante	5,5 mm	3,5 mm	8,5 mm	10 mm
Formação de bolhas	pouca	pouca	pouca	Muitíssimas espumas

20 **Tabela 1:** Propriedades dos Exemplos 1 a 3 e do Exemplo Comparativo 4.

^a n.d. = não determinável, em razão de bolhas excessivas na película

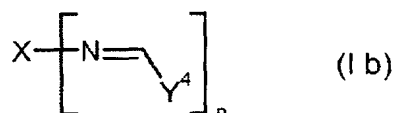
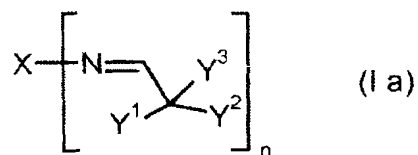
Os resultados da tabela 1 mostram que os adesivos termoplásticos dos exemplos inventivos 1, 2, e 3 exibem um tempo total de cura muito curto, em outras palavras uma taxa de reticulação maior, e formação muito reduzida de bolhas, em comparação ao adesivo termoplástico de Exemplo 5 Comparativo 4. Entretanto, os adesivos termoplásticos dos exemplos inventivos 1, 2, e 3 também exibem uma baixa extensão de tensão restante, e por isso uma resiliência melhor, do que o adesivo termoplástico de Exemplo Comparativo 4.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade compreendendo

a) pelo menos um polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente e contém grupos isocianato,

b) pelo menos uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b),



c) pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou ácido dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou ácido dissulfônico orgânico, ou de um composto que pode ser hidrolizado em um destes ácidos;

em que na Fórmula (I a) ou (I b)

X é o radical orgânico de uma poliamina primária n-funcional seguindo a remoção de grupos amino primários n-alifáticos, este radical orgânico não contendo nenhuma porção que na ausência de água é reativa com grupos isocianato, em particular nenhum grupo hidroxila, nenhum grupo amino secundário, nenhum grupo ureia, e nenhum outro grupo com hidrogênio ativo;

n é 2 ou 3 ou 4, mais particularmente 2 ou 3, preferivelmente 2;

Y¹ e Y²

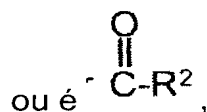
independentemente um do outro são cada qual um radical hidrocarboneto monovalente tendo 1 a 12 átomos de C, ou juntamente são um radical de hidrocarboneto divalente tendo 4 a 20 átomos de C que é parte de um anel carbocíclico opcionalmente substituído tendo 5 a 8, preferivelmente 6, átomos de C;

Y³ é um radical hidrocarboneto monovalente que opcionalmente contém pelo menos um heteroátomo, mais particularmente oxigênio na

forma de grupos éster, carbonila ou éter;

Y^4 alternativamente

é um grupo arila ou heteroarila substituída ou não-substituída que tem um tamanho de anel dentre 5 e 8, preferivelmente 6, átomos



- 5 em que R^2 é um átomo de hidrogênio ou é um grupo alcóxi,
ou é um grupo alquenila ou arilalquenila substituída ou não-substituída tendo pelo menos 6 átomos de C.

2. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os grupos isocianato contendo polímeros de poliuretano sólido **P** é preparado de pelo menos um poliol e pelo menos um poli-isocianato.

3. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliol é um poliol de poliéster, mais particularmente um diol de poliéster que é cristalino,
15 parcialmente cristalino, amorfo ou líquido em temperatura ambiente, o diol de poliéster que é líquido em temperatura ambiente sendo sólido em uma temperatura entre 0°C e 25°C e sendo usado preferivelmente em combinação com pelo menos um poliol de poliéster amorfo, parcialmente cristalino ou cristalino.

20 4. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliol é um poliol de policarbonato, mais particularmente um diol de policarbonato.

5. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizada pelo fato de
25 que o poliol é amorfo.

6. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente é preparado usando pelo menos um di-isocianato, mais particularmente
30 MDI, TDI, HDI ou IPDI, preferivelmente MDI.

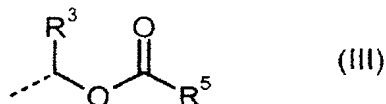
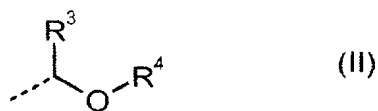
7. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliuretano **P** que é sólido em temperatura ambiente está presente em uma quantidade de 40% - 100% em peso, mais particularmente de 75% - 100% em peso, preferivelmente de 80% - 100% em peso, com base na composição adesiva de fusão térmica.

8. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a poliamina primária n-funcional é selecionada do grupo que consiste em 1,6-hexametilenodiamina, MPMD, DAMP, IPDA, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 1,3-xililenodiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclo-hexano, bis(4-aminociclo-hexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclo-hexil)metano, 3(4),8(9)-bis(aminometil)tríciclo[5,2,1,0^{2,6}]decano, 1,4-diamino-2,2,6-trimetilciclo-hexano, e polioxialquileno-poliaminas tendo dois ou três grupos amino, e também suas misturas uns com os outros.

9. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b) está presente na composição adesiva termoplástica em uma quantidade tal que a relação entre grupos aldimina e grupos isocianato seja 0,1 a 1,1, mais particularmente 0,15 a 1,0, mais preferivelmente 0,2 a 0,9, equivalentes de grupos aldimina por equivalente de grupos isocianato.

10. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que Y¹ e Y² são cada qual um grupo metila.

11. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que Y³ é um radical da fórmula (II) ou (III)



em que R^3 é um átomo de hidrogênio ou é um grupo alquila ou arilalquila, preferivelmente um átomo de carbono;

R^4 é um radical hidrocarboneto tendo 1 a 30, mais particularmente 12 a 30, átomos de C, que opcionalmente contém heteroátomos; e

5 R^5 alternativamente é um átomo de hidrogênio,

ou é um radical alquila linear ou ramificado tendo 1 a 30, mais particularmente 11 a 30, átomos de C, opcionalmente com frações cíclicas e opcionalmente com pelo menos um heteroátomo,

ou é um radical hidrocarboneto singularmente ou multiplamente
10 insaturado, linear ou ramificado tendo 5 a 30 átomos de C,
ou é um anel de 5 ou 6 membros aromático ou heteroaromático opcionalmente substituído.

12. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada
15 pelo fato de que a polialdimina **ALD** tem a fórmula (I a).

13. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o ácido **K** é um ácido monocarboxílico aromático, mais particularmente ácido benzoico, ácido salicílico ou ácido 2-nitrobenzoico.

20 14. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o ácido **K** está presente em uma quantidade de 0,001% a 5% em peso, preferivelmente 0,005% a 2% em peso, com base na composição adesiva termoplástica.

25 15. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição adesiva termoplástica é livre de cargas, mais

particularmente livre de negro de fumo.

16. Composição adesiva termoplástica reativa à umidade de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o polímero de poliuretano **P** é amorfo.

5 17. Método de ligar adesivamente um substrato **S1** e um substrato **S2**, compreendendo as etapas de

i) aquecer a composição adesiva termoplástica reativa à umidade como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16, para uma temperatura entre 80°C e 200°C, mais particularmente entre 120°C e 160°C;

10 ii) aplicar a composição aquecida a um substrato **S1**;

iii) contatar a composição aplicada com um substrato **S2**;

o substrato **S2** sendo composto do mesmo ou material diferente do substrato **S1**.

18. Método de ligação adesiva de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a etapa iii) é seguida por uma etapa (iv) de quimicamente reticular a composição com umidade.

19. Método de ligação adesiva de acordo com a reivindicação 17 ou 18, caracterizado pelo fato de que o substrato **S1** e/ou **S2** é um plástico, um material orgânico tal como couro, tecido, papel, madeira, um material com base em madeira ligado à resina, um material composto de resina têxtil, vidro, porcelana, cerâmica ou um metal ou uma liga de metal, mais particularmente um metal ou liga de metal pintada ou revestida de pó.

20. Método de ligação adesiva de acordo com a reivindicação 17 ou 18 ou 19, caracterizado pelo fato de que o substrato **S1** e/ou **S2** é um material transparente, mais particularmente uma película polimérica transparente ou um vidro.

21. Método de ligação adesiva de acordo com qualquer uma das reivindicações 17 a 20, caracterizado pelo fato de que a espessura do adesivo na ligação é de ≥ 10 micrômetros, mais particularmente entre 10 micrômetros e 2 milímetros, especialmente entre 80 micrômetros e 500 micrômetros.

22. Artigo adesivamente ligado por um método de ligação adesi-

va como definido em qualquer uma das reivindicações 17 a 21.

23. Artigo de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o artigo é um artigo do setor de transporte, mobília, têxtil ou embalagem.

5 24. Método de redução de formação de bolha e de aceleração da reticulação química de composição adesiva termoplástica reativa à umidades amorfa, mais particularmente transparente, misturando-se pelo menos um polímero de poliuretano amorfo **P** como descrito na composição adesiva termoplástica reativa à umidade como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16,

10 pelo menos uma polialdimina **ALD** da fórmula (I a) ou (I b) como descrito na composição adesiva termoplástica reativa à umidade como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16,

15 e pelo menos um ácido **K** na forma de um ácido monocarboxílico ou ácido dicarboxílico orgânico ou de um ácido monossulfônico ou ácido dissulfônico orgânico ou de um composto que pode ser hidrolisado em um destes ácidos,

 como descrito na composição adesiva termoplástica reativa à umidade como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 16.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSTO ADESIVO TERMOPLÁSTICO CURADO ATRAVÉS DE UMIDADE CONTENDO POLIALDIMINA"**.

A presente invenção refere-se a compostos adesivos termoplásticos reativos à umidade, compreendendo pelo menos um polímero de poliuretano P que é sólido em temperatura ambiente e que tem grupos isocianato, pelo menos uma polialdimina ALD da Fórmula (Ia) ou (Ib), e pelo menos um ácido K na forma de um ácido monocarbônico orgânico, ou ácido dicarbônico, ou um ácido monossulfônico orgânico, ou ácido dissulfônico, ou um composto que pode ser hidrolizado para fornecer um destes ácidos. Estes compostos adesivos termoplásticos curam-se sem bolhas e exibem velocidade de reticulação excepcionalmente rápida e boa resistência após reticulação.