



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900438665
Data Deposito	05/05/1995
Data Pubblicazione	05/11/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	G		

Titolo

COMPOSIZIONI ACQUOSE TERMOREATTIVE A BASE DI DISPERSIONI O SOLUZIONI POLIURETANICHE STABILI
--

gr

ENICHEM S.p.A.

La presente invenzione riguarda composizioni acquose termoreattive a base di dispersioni o soluzioni poliuretatiche stabili.

Più in particolare, la presente invenzione riguarda composizioni acquose a base di prepolimeri terminati con gruppi NCO parzialmente o totalmente bloccati.

Più in particolare ancora, la presente invenzione riguarda sistemi in dispersione o soluzione acquosa a base di prepolimeri terminati con gruppi NCO parzialmente o totalmente bloccati e contenenti gruppi idrofili, il procedimento per la loro preparazione ed il loro impiego quali leganti per materiale truciolare/granulare, eventualmente di scarto, o come adesivi, rivestimenti e film termoreattivi.

E' noto nella tecnologia del riciclo di materiali di scarto, ad esempio schiume poliuretatiche triturate, granulati di gomme, trucioli di legno, sughero o altro materiale lignocellulosico, l'impiego di leganti senza solventi a base di prepolimeri NCO terminati per produrre compositi principalmente in forma di tavole, lastre, pannelli, ecc. Questi leganti si sono sviluppati come alternativa alle note resine urea/formaldeide il cui consumo è destinato a calare in quanto, liberando formaldeide, danno origine a problemi di carattere igienico ambientale.

5 MAG. 1993

gpl

La tecnologia di preparazione dei compositi a base di materiali di scarto riciclati, descritta ad esempio nel brevetto USA 4.025.579, prevede di agglomerare il materiale granulare con leganti senza solventi a base di prepolimeri terminati con gruppi NCO e nel sottoporre lo stesso all'azione del calore sotto pressione in appositi stampi (termocompressione). In questa fase i gruppi NCO reagiscono con l'umidità presente nel materiale o vengono fatti reagire con acqua aggiunta durante la fase preliminare di impregnazione o con vapore durante la fase successiva di termocompressione. Poiché questi leganti reagiscono velocemente anche con l'umidità dell'aria ambientale, richiedono che l'agglomerato venga termocompresso immediatamente dopo la fase di impregnazione.

E' anche noto nello stesso settore, ed in particolare nel riciclo dei truciolati lignocellulosici, l'impiego di MDI (difenilmetano diisocianato) monomerici o polimerici modificati emulsionabili, come descritto nelle domande di brevetto europeo pubblicate 335.342, 354.516 e 13.112. Tali emulsioni presentano un pot-life limitato (4-30 ore), sono idonee per produzioni in continuo ed ugualmente richiedono che l'agglomerato sia termocompresso immediatamente dopo la fase di impregnazione. Entrambi i tipi di leganti sopra descritti liberano a caldo diisocianati monomerici e producono, dopo reticolazione, legami prevalentemente poliureici.

gbl

E', infine, noto, nella tecnica delle vernici termoreticolabili all'acqua, l'impiego di composizioni reattive a base di dispersioni di poliisocianati bloccati e di coreattivi contenenti idrogeni attivi, come descritto nei brevetti USA 4.098.933, 4.507.413 e 4.835.210. Nel brevetto USA 5.157.074, inoltre, si descrivono composizioni a base acquosa impiegabili come rivestimenti o leganti contenenti poliisocianati con una funzionalità isocianica superiore al 12% in peso e catalizzatori di trimerizzazione ed in cui almeno il 2% in equivalenti dei gruppi funzionali isocianici deve essere bloccato. Queste composizioni sono descritte come capaci di fornire sistemi ad alta densità di reticolazione da impiegarsi soprattutto come leganti per fibre di vetro, dove dispersione, applicazione e reticolazione avvengono preferibilmente in continuo.

Nel testo del brevetto USA 5.157.074 si accenna al fatto che il limite della funzionalità isocianica del 12% circa in peso è critico per ottenere dispersioni stabili, soprattutto se la riduzione della funzionalità isocianica è ottenuta per reazione dei poliisocianati con polioli a formare prepolimeri NCO terminati.

E' stato ora trovato dalla Richiedente che si possono preparare composizioni reattive monocomponenti, in forma di soluzioni o dispersioni acquose stabili allo stoccaggio partendo da prepolimeri a funzionalità isocianica inferiore al

gpl

12% in peso e che queste composizioni contenenti catalizzatori di trimerizzazione forniscono dopo reticolazione a caldo sistemi elastomerici con sorprendenti proprietà di resistenza meccanica.

Costituiscono, pertanto, oggetto della presente invenzione le composizioni acquose termoreattive a base di dispersioni o soluzioni poliuretaniche stabili comprendenti:

- a) almeno un prepolimero contenente gruppi idrofili, terminato con funzionalità isocianica totalmente o parzialmente bloccata, avente un contenuto di gruppi NCO inferiore al 12% in peso ed in cui i gruppi NCO lasciati liberi variano da 0 a 6% in peso rispetto al peso del prepolimero; e
- b) almeno un catalizzatore di trimerizzazione.

I composti dello stadio (a) sono ottenuti per reazione di un poliisocianato con un composto contenente atomi di idrogeno attivi terminali e con agenti bloccanti monofunzionali.

Qualsiasi poliisocianato in grado di dare prepolimeri NCO terminati può essere impiegato nella preparazione delle composizioni oggetto della presente invenzione, come i poliisocianati alifatici, aromatici, arilalifatici, cicloalifatici contenenti da 2 a 15 atomi di carbonio.

In particolare si possono impiegare polisocianati a basso peso molecolare con funzionalità uguale o superiore a 2, ad esempio tra 2 e 4, eventualmente modificati con gruppi uretano,

gbl

carbodiimmide, uretidinedione, uretone immina, isocianurato, urea e biureto, ecc. Esempi di poliisocianati a basso peso molecolare sono: 1,6-esametilendiisocianato; 1,12-dodecano diisocianato; meta e/o para-fenilendiisocianato; 2,4-toluendiisocianato da solo o in miscela con l'isomero 2,6-toluendiisocianato; 4,4'-difenilmetandiisocianato, eventualmente in miscela con il suo isomero 2,4'; naftalene diisocianato; 2,4'- e/o 4,4'-dicicloesilmetandiisocianato; 1-isocianato-3-isocianatometil-3,3,5-trimetilcicloesano o isoforondiisocianato; 1,3- e/o 1,4-xililene diisocianato; para o meta tetrametilxilendiisocianato; ecc. Altri esempi di polisocianati a basso peso molecolare sono indicati nella domanda di brevetto europeo pubblicata 324.370.

Alternativamente si possono impiegare poliisocianati a medio o alto peso molecolare a vario grado di condensazione come quelli ottenuti dalla fosgenazione di condensati anilina-formaldeide. Esempi sono le miscele di polimetilenpolifenilenpolisocianati aventi funzionalità media di 2,6-2,9. Tali prodotti sono commercializzati con vari nomi, ad esempio "Tedimon 31" o "Tedimon 390" della società ENICHEM.

Poliisocianato preferito secondo la presente invenzione è tuttavia il 2,4-toluendiisocianato da solo o in miscela con almeno il 20% in peso di isomero 2,6.

Il composto contenente atomi di idrogeni attivi terminali preferito secondo la presente invenzione comprende:

938

- 1) polioli, eventualmente in miscela con poliammine, con funzionalità di almeno 2;
- 2) polioli e/o poliammine e/o monoli contenenti gruppi idrofili di tipo anionico o cationico e/o di tipo non-ionico, al fine di rendere idrosolubile o idrodisperdibile il prepolimero;
- 3) opzionalmente agenti estensori di catena.

I polioli (1) hanno un peso molecolare compreso fra 62 e 10.000 ed una funzionalità nominale di almeno 2, preferibilmente tra 2 e 4. Questi composti possono essere scelti fra polioli polieteri; polioli poliesteri; polioli misti contenenti gruppi eterici e esterei; polieteri polioli contenenti gruppi amminici terminali o in catena; polioli a base di polilattone, policarbonato, poliacrilato, polibutadiene; loro miscele; ecc.

Prodotti preferiti sono i polioli polieteri, eventualmente contenenti gruppi esterei o gruppi amminici terminali o in catena, ottenuti per condensazione di ossidi olefinici C_2-C_8 su composti (starter) aventi almeno due atomi di idrogeno attivi. Come ossidi olefinici C_2-C_8 sono preferiti l'ossido di etilene; l'ossido di propilene; le loro miscele contenenti ossido di etilene in quantità inferiore al 95% in peso, preferibilmente fra 1 e 50%; l'ossido di butilene; l'ossido di stirene; tetraidrofurano; epicloridrina; loro miscele; ecc.

La condensazione si fa avvenire su starter come glicoli,

938

trioli, tetrolì, ecc, ammine, alcanolammine e poliammine o loro miscele.

Esempi rappresentativi di polioli polieteri da utilizzare secondo la presente invenzione sono quelli terminati con propilene ossido o con etilene ossido ed in cui lo starter è un glicol come etilenglicole; 1,4-butandiolo; 1,6-esandiolo; 1,8-octandiolo; neopentil glicole; dietilenglicole; 1,3-propilenglicole; dipropilenglicole; un triolo come glicerina; trimetilolpropano; 1,2,4-triidrossibutano; 1,2,6-triidrossiesano; 1,1,1-trimetiloletano; un tetrol come pentaeritrolo; oppure un idrossialcano polifunzionale come xilitolo; arabitolo; sorbitolo; mannitolo; una diammina come etilendiammina; tetrametilene diammina; fenilene diammina; una alcanolammina come etanolammina; dietanolammina; trietanolammina; ecc. I polioli polieteri possono essere ottenuti con procedimenti noti agli esperti del settore e descritti, ad esempio, in "Saunders & Frisch-Polyurethanes, Chemistry and Tecnology" Interscience, New York, 1964.

Polioli e/o poliammine e/o monoli contenenti gruppi idrofili (2), secondo la presente invenzione, supportano gruppi di tipo anionico o cationico, in quantità comprese tra 5 e 150 meq per ogni 100 g di prepolimero isocianico (a), e/o blocchi di tipo non-ionico.

Tra i gruppi anionici sono preferiti i gruppi carbossilato e solfonato supportati da unità aventi almeno un gruppo

938

reattivo verso il gruppo isocianico come dioli, diammine o aminoalcoli, salificati con una base, come descritto nella domanda di brevetto europeo pubblicata 537.578 o nel brevetto tedesco 3.903.538. Unità supportante un gruppo idrofilo anionico preferita secondo la presente invenzione è l'acido dimetilolpropionico salificato con un agente neutralizzante, ad esempio una base alcalina come idrossido di sodio; idrossido di potassio; o un'ammina terziaria come trietilammina; N-metilmorfolina; ecc. Base preferita è la trietilammina usata in quantità tali da dare un rapporto COOH/N o SO₃H/N compreso tra 1 e 1,2.

Quali gruppi cationici possono essere impiegati i gruppi ammonio, solfonio o fosfonio come descritto nella domanda di brevetto europeo pubblicata 537.578, nel brevetto USA 4.408.008 o nel brevetto tedesco 3.643.791. Le unità supportanti tali gruppi contengono almeno un gruppo reattivo verso gli isocianati. Unità supportante un gruppo idrofilo cationico preferita secondo la presente invenzione è la N-metil dietanolammina salificata con un agente neutralizzante, ad esempio un acido organico come l'acido acetico, o un acido inorganico come l'acido fosforico, oppure quaternizzata con un agente alchilante come il dimetilsolfato. Rapporti di salificazione preferiti sono essenzialmente quelli stechiometrici.

Tra i polioli e/o le poliammine e/o monoli contenenti

gbl

blocchi di tipo non-ionico possono essere impiegate le unità supportanti blocchi di ossido di etilene. Si possono utilizzare, anche, segmenti idrofili non ionici introdotti, nella struttura del prepolimero isocianico, come catene laterali o terminali come descritto nella domanda di brevetto europeo pubblicata 404.371 e nel brevetto USA 4.408.008. Quantità totali di ossido di etilene comprese tra 0,1 e 40 parti in peso per 100 parti di componente (a) sono particolarmente adatte nella presente invenzione.

In particolare, secondo la presente invenzione, è preferibile utilizzare la combinazione di unità supportanti gruppi idrofili di tipo ionico, ed in particolare di tipo anionico, e di unità supportanti gruppi idrofili di tipo non-ionico in quanto si ottengono effetti stabilizzanti sinergici che permettono una riduzione globale dei gruppi idrofili e quindi una migliore resistenza all'acqua.

Il composto contenente atomi di idrogeni attivi terminali può comprendere anche agenti estensori di catena (3) in quantità compresa tra 0 e 30%, in equivalenti, sul totale di (1)+(2)+(3).

La funzione degli estensori di catena nei poliuretani è descritta nei brevetti USA 3.233.025, 3.915.937, 4.065.410 e 4.048.105. Come estensori di catena si possono usare i polioli a peso molecolare inferiore a 400 come: etilenglicole, propilenglicole, trimetilolpropano, 1,4-butandiolo, bisfenoli,

936

dietilenglicol, dipropilenglicol, glicerina, condensati a basso peso molecolare di ossido di propilene e/o ossido di etilene su etilendiammina, ecc, o loro miscele; ovvero le poliammine alifatiche a peso molecolare inferiore a 400 come: etilendiammina, dietilentriammina, isofofondiammina, amminoetiletanolammina, diamminocicloesano, esametilendiammina, bisesametilentriammina, amminoetilpiperazina, idrazina, ecc, o loro miscele. Estensore di catena può anche essere l'acqua stessa di dispersione.

La reazione tra il poliisocianato organico ed il composto contenente atomi di idrogeno attivi terminali viene condotta secondo tecniche note illustrate in "Saunders & Frisch - Polyurethanes, Chemistry and Tecnology" Interscience, New York, 1964 ed operando con rapporti fra i reagenti tali da dare un prepolimero a funzionalità isocianica avente un contenuto di gruppi NCO inferiore al 12% in peso, preferibilmente tra 3 e 11%.

Il prepolimero NCO terminato contiene almeno l'1,4% in peso di gruppi isocianici bloccati.

Idonei agenti bloccanti dei gruppi NCO sono quelli indicati in "Progress in organic coatings" 3 (1975) 73-99, nei brevetti USA 4.524.104 e 5.157.074 o i pirazoli sostituiti come il 3,5-dimetilpirazolo.

Esempi di agenti bloccanti adatti alla preparazione delle composizioni oggetto della presente invenzione sono gli alcoli

gbl

secondari o terziari come isopropanolo o t-butanolo; le ossime come metiletilchetossima; cicloesanone ossima; acetone ossima; lattami come ϵ -caprolattame; fenoli come nonilfenolo; N-alchilammidi come N-metil acetammide; immidi come ftalimmide; imidazoli come benzilimidazolo; triazoli come benzotriazolo ecc. Preferite, tuttavia, sono le ossime ed in particolare la metiletilchetossima.

Il rapporto equivalente fra i gruppi bloccanti ed i gruppi isocianici è di almeno 0,12:1, preferibilmente di almeno 0,4:1. Rapporti compresi tra 0,6:1 e 1,1:1 sono quelli usati convenzionalmente.

Durante la successiva fase di reticolazione ad alta temperatura, l'agente bloccante viene rilasciato ed i gruppi isocianici si riformano diventando disponibili per la reazione di trimerizzazione. Quest'ultima è favorita da almeno un catalizzatore di trimerizzazione (b) scelto, nel caso che i gruppi idrofili presenti nel prepolimero siano anionici e/o non ionici, fra:

- i) le ammine terziarie lineari o cicliche come trietilendiammina, 1,3,5-tris(3-dimetilamminopropil)esa-idro-s-triazina, 2,4,6-tris(dimetilamminometil)fenolo, N-metil(dimetilamminoetil) etanolo, benzildimetilammina, ecc;
- ii)- le ammidine cicliche come 1,8-diazabicciclo[5.4.0]undecene-7 (DBU) e quelle citate nel brevetto USA 4.524.104;

gbl

- iii) le guanidine cicliche come 1,5,7-triazabibiciclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD);
- iv) i sali di (i), (ii) e (iii) con donatori di protoni come formiato o 2-etilesanoato della trietilendiammina, formiato o p-toluensolfonato o 2-etilesanoato o fenolato del DBU e quelli descritti nei brevetti USA 4.801.663, 4.335.219, 4.499.253, 4.728.676;
- v) basi inorganiche come litio, potassio e sodio idrossido;
- vi) alcossidi come potassio alcolato;
- vii) carbossilati alcalini come potassio acetato e relativi complessi con polietilenglicole come descritto nel brevetto USA 4.379.905;
- viii) complessi di alogenuri alcalini come lo ioduro di potassio in polietilenglicole;

Altri catalizzatori di trimerizzazione adatti alla presente invenzione sono descritti nel brevetto USA 5.157.074.

Catalizzatori preferiti sono gli idrossidi alcalini (v).

Nel caso i gruppi idrofili presenti nel prepolimero siano di tipo cationico e/o non-ionici occorre utilizzare catalizzatori di trimerizzazione stabili in ambiente acido come gli acidi di Lewis, ad esempio cloruro di ferro o di alluminio, o come i catalizzatori organometallici, ad esempio gli alogenuri di antimonio organico.

Opzionalmente l'attività del catalizzatore può essere incrementata mediante l'impiego di un co-catalizzatore scelto

gbl

tra le seguenti classi: alchilen-carbonati, aldeidi, poliepossidi, oxazoline e carbodiimmidi. Nel caso di impiego di catalizzatori di tipo (i)-(iv), sono preferiti i poliepossidi.

Il catalizzatore viene aggiunto in quantità superiori allo 0,05% in peso, rispetto al prepolimero (a), preferibilmente fra 0,1 e 20%, più preferibilmente tra 0,1 e 5%.

I componenti (a) e (b) danno origine sorprendentemente a sistemi acquosi termoreattivi monocomponenti pronti all'uso, stabili a temperatura ambiente anche per periodi di mesi, ad esempio con pot-life di almeno 2 mesi. Nel caso di applicazione nel settore dei leganti, le composizioni oggetto della presente invenzione permettono di effettuare il processo di reticolazione anche a mesi di distanza dal momento dell'impregnazione, consentendo una gestione in discontinuo della produzione degli agglomerati termoformabili.

Le composizioni oggetto della presente invenzione possono contenere additivi quali agenti catalizzatori per la sintesi ed il blocco dei prepolimeri, antisedimentanti, agenti tixotropici, battericidi, fungicidi, agenti bagnanti, agenti addensanti, agenti antischiuma, promotori di adesione, antifiama, antiossidanti, assorbitori U.V., ammine stericamente impedito, viscodepressanti, cariche, pigmenti, emulgatori, ecc, modificanti quali, ad esempio, le resine "Tackifiers" non reattive come le resine terpenfenoliche modificate ovvero lattici a base chimica differente, co-

gbl

reattivi quali estensori latenti come le chetazine, chetimine e bis-ossazolidine da impiegarsi qualora si blocchi solo parzialmente il prepolimero isocianico. La quantità totale di questi componenti opzionali può variare tra lo 0 e l'80% in peso rispetto ai componenti (a)+(b).

Le composizioni oggetto della presente invenzione possono essere usate come leganti per materiali inerti in forma granulare o truciolare, come adesivi o come vernici. Quando sono utilizzate come leganti, è prevista una fase di impregnazione del materiale inerte, realizzata preferibilmente a spruzzo, una fase di formatura dell'articolo che si vuole ottenere ed una fase di reticolazione a caldo sotto compressione. Vantaggio delle composizioni del presente trovato è che le ultime due fasi di preparazione dell'articolo possono essere eseguite in tempi diversi e, pertanto, non necessariamente in continuo o di seguito alla fase iniziale di impregnazione.

Ulteriori vantaggi offerti dalle composizioni della presente invenzione sono:

- la bassa viscosità e l'elevato potere impregnante;
- il lungo pot-life del sistema acquoso termoreattivo;
- la possibilità di effettuare il processo di reticolazione anche a mesi di distanza dal momento dell'impregnazione;
- la possibilità di effettuare il processo di reticolazione in due tempi producendo, in un primo tempo, a bassa

gpl

temperatura, tappeti o pannelli piani, sufficientemente legati per poter essere trasferiti e stoccati, e, in un secondo tempo, producendo ad alta temperatura sagome autoportanti di forma stabile (termoformabilità);

- le elevate proprietà meccaniche ottenute impiegando percentuali di legante secco molto inferiori a quelle previste dalla tecnologia attuale;
- l'assenza di monomeri isocianici durante il processo di reticolazione a caldo.

Nel caso di utilizzo nel settore delle vernici o degli adesivi, le composizioni acquose sono applicate con metodi tradizionali. L'avvio della reticolazione richiede la somministrazione di energia termica che può essere fornita per via elettrica, elettromagnetica (induzione), dielettrica o per mezzo di raggi infrarossi, microonde, vapore o scambio termico. Le temperature di sblocco dei gruppi isocianici variano tra la temperatura ambiente e i 250°C.

Vantaggio delle presenti composizioni nel settore delle vernici o degli adesivi è costituito essenzialmente dalle buone proprietà filmogene ed elastomeriche del sistema termoreattivo.

Un procedimento per la preparazione delle composizioni oggetto della presente invenzione comprende:

- i) far reagire per poliaddizione un poliisocianato con composti contenenti atomi di idrogeno attivi e gruppi

gzh

idrofili, con un rapporto in equivalenti tra i gruppi NCO e i gruppi contenenti atomi di idrogeno attivi compreso tra 1,2:1 e 20:1;

- ii) bloccare i gruppi NCO del prepolimero isocianico ottenuto nello stadio (i) in modo tale che il rapporto in equivalenti tra i gruppi bloccanti ed i gruppi NCO liberi sia compreso tra 0,12:1 e 1,1:1;
- iii) disperdere il prodotto così ottenuto in acqua contenente eventualmente l'agente salificante; e
- iv) aggiungere alla dispersione/soluzione così ottenuta un catalizzatore di trimerizzazione.

Secondo il procedimento della presente invenzione, la reazione di blocco (ii) può avvenire anche prima di quella di poliaddizione (i) oppure contemporaneamente. In tutti i casi le reazioni possono avvenire o in massa o in solvente, ad esempio acetone o N-metilpirrolidone. Inoltre, se il prepolimero isocianico è solo parzialmente bloccato, allora il presente procedimento prevede la reazione o l'estensione dei gruppi NCO liberi o con l'acqua stessa della dispersione o con composti contenenti idrogeni attivi, più reattivi dell'acqua, aggiunti alla dispersione stessa.

La reazione di salificazione dei gruppi ionici può anche avvenire durante o al termine della preparazione del prepolimero bloccato prima della dispersione in acqua.

La fase di dispersione in acqua è realizzata in modo tale

932

da avere un contenuto di solidi compreso tra 10 e 60% in peso, preferibilmente tra 20 e 50%.

La fase (iv) non è necessaria nel caso in cui l'agente salificante sia di per se stesso anche un catalizzatore di trimerizzazione.

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, vengono di seguito riportati alcuni esempi illustrativi e non limitativi.

ESEMPIO 1

PREPARAZIONE IN SOLVENTE DI PREPOLIMERO TOTALMENTE BLOCCATO

(REAZIONE DI BLOCCO SUCCESSIVA A QUELLA DI POLIADDIZIONE)

In un reattore munito di agitatore, di mezzi di scambio di calore e di condensatori a ricadere, vengono caricati, in ambiente d'azoto, 101,8 g di TEDIMON 80 (miscela 80/20 degli isomeri 2,4 e 2,6 del toluendiisocianato TDI) della ENICHEM S.p.A. e 166,6 g di acetone. Si chiude l'azoto, si agita e si scalda fino a 56°C. Si alimentano 15,8 g di acido dimetilolpropionico e si aumenta la temperatura a 70°C mantenendola per 30 minuti. Si alimentano rapidamente, quindi, 541,5 g di un triolo a base di propilenossido ed etilenossido avente peso molecolare di 3000 (TERCAROL 3052 della NEW CARBOCHIM S.A.) e si lascia reagire a 70°C per tre ore e mezza sotto agitazione. Si aggiunge un'ulteriore quota di 69,98 g di TEDIMON 80, si agita ancora per 10 minuti a 70°C (contenuto di NCO liberi sul secco = 6%). Si addizionano quindi lentamente

gpl

104,1 g di metiletilchetossima mantenendo la temperatura costante a 70°C per 15 minuti dalla fine dell'alimentazione.

- % NCO libero finale: 0;
- % NCO bloccato : 6% sul secco;
- Viscosità a 23°C : 3.000 mPa*sec;
- Aspetto : limpido, chiaro.

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE

100 g di soluzione così ottenuta sono aggiunti lentamente e sotto agitazione a 198,8 g di acqua contenente 1,2 g di trietilammina. Dopo dispersione sotto agitazione per altri 3 minuti, si evapora l'acetone operando a temperatura ambiente sotto strippaggio di azoto e si ripristina il peso iniziale con acqua.

La dispersione così ottenuta presenta le seguenti caratteristiche:

- viscosità: 7 mPa*sec a 23°C;
- pH: 7,8;
- % solidi: 28%;
- dimensioni delle particelle: per il 100% inferiore a 1,2 micrometri;
- stabilità allo stoccaggio: superiore a 3 mesi a temperatura ambiente;
- stabilità ai cicli gelo/disgelo: superiore a 5 cicli.

PREPARAZIONE DEL SISTEMA TERMOREATTIVO MONOCOMPONENTE

A 300 g di dispersione si aggiungono 10 g di una

93

soluzione acquosa di idrossido di potassio all'1% e si agita vigorosamente per qualche minuto. Il pot-life di tale sistema è superiore a 2 mesi (Tabella 1).

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA DI FILMS E DI COMPOSITI.

In uno stampo trattato con distaccante siliconico viene colato uno strato del sistema termoreattivo che, dopo evaporazione dell'acqua a 50°C per 24 ore e successiva reticolazione per un'ora a 150°C, presenta uno spessore di circa 200 micrometri e le caratteristiche indicate in Tabella 2.

In una seconda applicazione si procede all'impregnazione di fiocchi di schiuma poliuretana flessibile (densità: 40 Kg/mc; dimensione fiocchi: 10 mm, max) spruzzando il sistema termoreattivo sotto pressione d'aria e mantenendo un rapporto in peso tra legante solido e fiocchi di circa 5/95. 70 g di agglomerato vengono successivamente compressi a caldo operando rispettivamente per 5 e 15 minuti a 150°C ad una pressione tale da ottenere una densità del manufatto di circa 400 Kg/mc.

Una seconda quota di agglomerato viene lasciata all'aria per due mesi e, quindi, viene termocompressa.

Le proprietà fisico-meccaniche dei manufatti sono raccolte in Tabella 3.

ESEMPIO 2

PREPARAZIONE IN MASSA DI PREPOLIMERO BLOCCATO

gzh

(REAZIONE DI BLOCCO PRECEDENTE A QUELLA DI POLIADDIZIONE)

In un reattore munito di agitatore e di mezzi di scambio di calore, vengono caricati, in ambiente d'azoto, 213 g di Tedimon 80 e, sotto agitazione, si alimentano 125 g di metiletilchetossima in 60 minuti raggiungendo i 65°C. Tale temperatura viene mantenuta per 20 minuti.

Si alimentano, quindi, 25 g di acido dimetilolpropionico raggiungendo i 75°C. Tale temperatura viene mantenuta per 90 minuti. Si alimentano, rapidamente, 637 g di TERCAROL 3052 e si lascia reagire per tre ore e mezza a 75°C sotto agitazione.

% NCO libero finale dopo alcuni giorni a temperatura ambiente oppure dopo una notte a 60°C: 0,1%.

- % NCO bloccato : 5,9% ;
- Viscosità : 14.500 mPa*sec a 55°C;
- Aspetto : limpido, chiaro.

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE E DEL SISTEMA TERMOREATTIVO MONOCOMPONENTE

100 g di detto prepolimero, pre-riscaldato a 70°C, vengono dispersi in una soluzione acquosa di 0,74 g di sodio idrossido in 199,26 g di acqua demineralizzata realizzando l'aggiunta lentamente sotto agitazione a 600 giri/min e continuando la dispersione per altri 3 minuti a 800 giri/min.

La dispersione così ottenuta presenta le seguenti caratteristiche:

- viscosità: 7 mPa*sec a 23°C;

- gbl
- pH: 7,7;
 - % solidi: 33,5%;
 - dimensioni delle particelle: per il 100% inferiore a 1,2 micrometri;
 - stabilità allo stoccaggio: superiore a 2 mesi a temperatura ambiente (Tabella 1).

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA DI FILMS E DI COMPOSITI.

Si procede come nell'esempio 1 ed i risultati sono riportati in Tabelle 2 e 4.

ESEMPIO 3

PREPARAZIONE IN MASSA DI PREPOLIMERO BLOCCATO

(REAZIONE DI BLOCCO CONTEMPORANEA A QUELLA DI POLIADDIZIONE)

In un reattore munito di agitatore e di mezzi di scambio di calore, vengono caricati, in ambiente di azoto, 637 g di TERCAROL 3052 e 125 g di metiletilchetossima e si riscalda a 90°C.

Si caricano sotto agitazione 25 g di acido dimetilolpropionico e si raggiungono i 120°C ottenendo una soluzione limpida. Si riduce la temperatura a 65°C e, quindi, si inizia ad alimentare lentamente il Tedimon 80, senza mai superare i 75°C, caricandone 213 g in 35 minuti. Si lascia quindi reagire per 3 ore e mezza a 75°C sotto agitazione.

% NCO libero finale dopo stabilizzazione di alcuni giorni a temperatura ambiente oppure dopo una notte a 60°C: 0,1%.

- gpl
- % NCO bloccato : 5,9;
 - Viscosità : 15.000 mPa*sec a 55°C;
 - Aspetto : limpido, chiaro.

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE E DEL SISTEMA TERMOREATTIVO
MONOCOMPONENTE

Si procede come nell'esempio 2 precedente.

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA DI FILMS E DI
COMPOSITI.

Si procede come nell'esempio 1 e i risultati sono riportati nella Tabella 4.

ESEMPIO 4

PREPARAZIONE IN MASSA DI PREPOLIMERO BLOCCATO

(REAZIONE DI BLOCCO CONTEMPORANEA A QUELLA DI POLIADDIZIONE)

In un reattore munito di agitatore e di mezzi di scambio di calore vengono caricati, in ambiente di azoto, 622 g di TERCAROL 3052 e 122 g di metiletilchetossima e si raggiunge la temperatura di 90°C.

Si caricano, quindi, sotto agitazione 35 g di acido dimetilolpropionico e si aumenta la temperatura a 120°C ottenendo una soluzione limpida. Si riduce la temperatura a 65°C. A questo punto si alimentano in 35 minuti 221 g di Tedimon 80 senza mai superare i 75°C. Si lascia quindi reagire per 3 ore mezza a 75°C sotto agitazione.

% NCO libero finale dopo stabilizzazione di alcuni giorni a temperatura ambiente oppure dopo una notte a 60°C: 0,15%.

- gbl
- % NCO bloccato : 5,7;
 - Viscosità : 25.000 mPa*sec a 55°C;
 - Aspetto : limpido, chiaro.

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE E DEL SISTEMA TERMOREATTIVO
MONOCOMPONENTE

100 g di detto prepolimero, pre-riscaldato a 70°C, vengono dispersi in una soluzione acquosa di 1,05 g di sodio idrossido in 198,95 g di acqua demineralizzata realizzando l'aggiunta lentamente sotto agitazione a 600 giri/minuto e continuando la dispersione per altri 3 minuti a 800 giri/minuto.

La dispersione così ottenuta presenta le seguenti caratteristiche:

- viscosità: 7 mPa*sec a 23°C;
- pH: 7,8;
- % solidi: 33,5%;
- stabilità allo stoccaggio: superiore a 2 mesi a temperatura ambiente (Tabella 1).

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA DI FILMS E DI
COMPOSITI.

Si procede come nell'esempio 1 ed i risultati sono riportati nelle Tabelle 2 e 4.

ESEMPIO 5

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE E DEL SISTEMA TERMOREATTIVO
MONOCOMPONENTE

100 g di prepolimero dell'esempio 4, pre-riscaldato a

gbl

70°C, vengono dispersi in una soluzione acquosa di 0,95 g di sodio idrossido in 199,05 g di acqua demineralizzata, realizzando l'aggiunta lentamente sotto agitazione a 600 giri/minuto e continuando la dispersione per altri 3 minuti a 800 giri/minuto.

La dispersione così ottenuta presenta le seguenti caratteristiche:

- viscosità: 10 mPa*sec a 23°C;
- pH: 7,8;
- % solidi: 33,5%;
- stabilità allo stoccaggio: superiore a 2 mesi a temperatura ambiente (Tabella 1);
- stabilità ai cicli +3/+20°C: superiore a 30 cicli.

PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE FISICO-CHIMICA DI FILMS E DI COMPOSITI.

Si procede come nell'esempio 1 ed i risultati sono riportati nelle Tabelle 2 e 5.

ESEMPIO 6

PREPARAZIONE IN MASSA DI PREPOLIMERO PARZIALMENTE BLOCCATO

(REAZIONE DI BLOCCO CONTEMPORANEA A QUELLA DI POLIADDIZIONE)

In un reattore munito di agitatore e di mezzi di scambio di calore vengono caricati, in ambiente di azoto, 604 g di TERCAROL 3052 e 118 g di metiletilchetossima e si raggiunge la temperatura di 90°C.

Si caricano, quindi, sotto agitazione 34 g di acido

G3L

dimetilolpropionico e si aumenta la temperatura a 120°C ottenendo una soluzione limpida.

Si riduce la temperatura a 65°C. A questo punto si alimentano in 35 minuti 244 g di Tedimon 80 senza mai superare i 75°C. Si lascia quindi reagire per 3 ore mezza a 75°C sotto agitazione.

% NCO libero finale dopo stabilizzazione di alcuni giorni a temperatura ambiente oppure dopo una notte a 60°C: 1,16%.

- % NCO bloccato : 5,69;
- Viscosità : 23.000 mPa*sec a 55°C;
- Aspetto : limpido, chiaro.

PREPARAZIONE DELLA DISPERSIONE E DEL SISTEMA TERMOREATTIVO MONOCOMPONENTE

100 g di detto prepolimero, pre-riscaldato a 70°C, vengono dispersi in una soluzione acquosa di 1,02 g di sodio idrossido in 198,98 g di acqua demineralizzata.

Si realizza l'aggiunta lentamente sotto agitazione a 600 giri/minuto e continuando la dispersione per altri 3 minuti a 800 giri/minuto.

La dispersione così ottenuta presenta le seguenti caratteristiche:

- viscosità: 11 mPa*sec a 23°C;
- pH: 7,9;
- % solidi: 33,8%;
- stabilità allo stoccaggio: superiore a 2 mesi a

932

temperatura ambiente (Tabella 1).

ESEMPIO 7 (Comparativo)

In un reattore munito di agitatore, di mezzi di scambio di calore e di condensatore a ricadere, vengono caricati, in ambiente d'azoto, 400 g di TEDIMON 31 (MDI polimerico di funzionalità 2,7 della Enichem S.p.A.) e si alimentano lentamente 200 g di butossi polialchilenglicole di peso molecolare 3400 a base di ossido di etilene e ossido di propilene in rapporto 75/25. Si aumenta la temperatura fino a 75°C e la si mantiene per 3 ore.

- NCO libero finale: 20%
- Viscosità: 330 mPa*sec a 23°C.

125 g di tale prepolimero vengono dispersi in una soluzione acquosa costituita da 178 g di acqua, 52,5 g di metiletilchetossima, 1,25 g di idrossido di potassio all'1%, 0,2 g di SILWET L77 (Union Carbide). L'aggiunta avviene a temperatura ambiente nell'arco di due minuti sotto agitazione a 650 giri/minuto. Dopo altri 3 minuti di agitazione si osserva una esotermia fino a 37°C.

- % solidi : 50,1%
- pH : 4,1
- viscosità : 620 mPa*sec a 23°C;

Al fine di realizzare le successive operazioni di stesura di film in condizioni comparative rispetto all'esempio 1, la dispersione viene diluita con acqua fino ad un contenuto

gbl

in solidi del 28%. La dispersione così ottenuta presenta una viscosità di 20 mPa*sec a 23°C e come tale viene subito utilizzata. I risultati della caratterizzazione sono riportati nelle Tabelle 1 e 2.

Dopo circa 2 ore la dispersione comincia a sedimentare.

ESEMPIO 8 (Comparativo)

I sistemi termoreattivi in dispersione acquosa degli esempi precedenti vengono confrontati con un prepolimero commerciale igroindurente di tipo convenzionale utilizzato come legante di scarti di schiume poliuretatiche flessibili, avente le seguenti caratteristiche:

- viscosità : 1000 mPa*sec a 23°C
- NCO : 18%
- solidi : 100%
- stabilità : 3 mesi

Come nell'esempio 1 si procede all'impregnazione di fiocchi di schiuma poliuretatica flessibile versando il prepolimero molto lentamente fino ad alimentare una quantità pari al 9% in peso sul totale. Terminata l'addizione si aggiunge molto lentamente una quantità d'acqua pari allo 0,5% dell'agglomerato. Tale agglomerato viene termoformato dopo pochi minuti seguendo le procedure dell'esempio 1. I risultati sono raccolti nella Tabella 5.

432

TABELLA 1

**STABILITA' ALLO STOCCAGGIO DEI SISTEMI ACQUOSI
TERMOREATTIVI**

ESEMPIO	SISTEMA	TEMPO LIMITE DI UTILIZZO
1	Monocomponente	> 2 mesi
2	Monocomponente	> 2 mesi
3	Monocomponente	> 2 mesi
4	Monocomponente	> 2 mesi
5	Monocomponente	> 2 mesi
6	Monocomponente	> 2 mesi
7	Monocomponente	2 ore

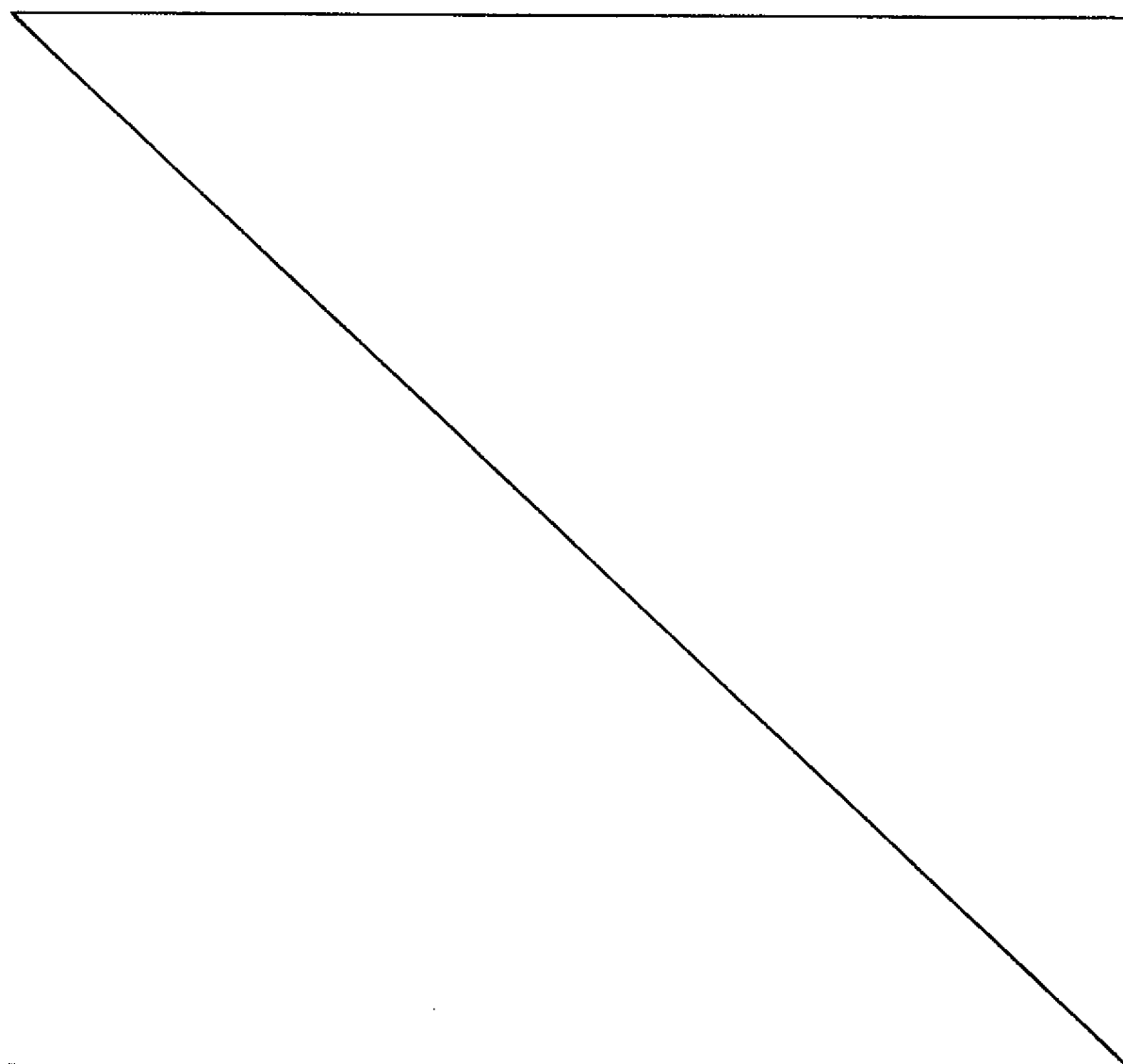


TABELLA 2
CARATTERIZZAZIONE DEI FILMS

PROPRIETA' FISICHE	METODO	UNITA'	ES. 1	ES. 2	ES. 4	ES. 5	ES. 7
Resist. Trazione	ISO 1184	MPa	2,1	4	6,6	3,8	Fim discontinuo
Allung. Rottura	ISO 1184	%	76	197	293	191	
Res. Lacerazione	ASTM D 1004	N/mm	13	11	30	47	
PROPRIETA' CHIMICHE	(1)						
Resist. all'acqua demineralizzata a 100°C per 4 ore	(2)	%	2,9	2	1,8	2,1	*
Resist. all'acetone a 56°C per 4 ore	(2)	%	7,1	7,1	7,9	3,4	*
ANALISI IR	(3)		Pres. Trimero	Pres. Trimero	Pres. Trimero	Pres. Trimero	

- (1) Film immersi nell'agente chimico in pallone con condensatore a ricadere
 (2) Quantità di polimero ceduta dopo essiccamento di 20 ore a temperatura ambiente del campione.
 (3) Analisi eseguita su film di spessore di circa 30 micrometri
 (*) Film non caratterizzabile

gpc

TABELLA 3**CARATTERISTICHE DEI COMPOSITI DI FIOCCHI DI SCHIUMA FLESSIBILE DI RICICLO**

CICLO TERMICO	METODO	UNITA'	ESEMPIO 1		
			5 minuti 150°C	15 minuti 150°C	15 minuti 150°C
TEMPO TRA IMPREGNAZIONE E COMPRESSIONE		giorni	0	0	60
Contenuto di legante solido		%	3,5	3,5	3,5
Spessore		mm	3,5	3,5	3,5
Densità	ISO 845	Kg/mc	444	528	404
Resistenza a trazione	DIN 53455	KPa	925	915	610
Allungamento a rottura	DIN 53455	%	65	80	50
Resistenza a compressione 40% (4° ciclo)	ISO 3386/1	KPa	280	323	282

TABELLA 4**CARATTERISTICHE DEI COMPOSITI DI FIOCCHI DI SCHIUMA FLESSIBILE DI RICICLO**

	METODO	UNITA'	ESEMPIO 2		ESEMPIO 3		ESEMPIO 4	
CICLO TERMICO	15min 150°C							
TEMPO TRA IMPREGNAZIONE E COMPRESSIONE		giorni	0	14	0	7	0	7
Contenuto di legante solido		%	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Spessore		mm	3,6	3,6	3,5	3,5	3,4	3,4
Densità	ISO 845	Kg/mc	393	413	404	417	423	426
Resistenza a trazione	DIN 53455	KPa	1156	822	1097	1093	937	901
Allungamento a rottura	DIN 53455	%	173	141	83	68	76	62
Resistenza a compressione 40% (4° ciclo)	ISO 3386/1	KPa	333	424	362	441	401	404

TABELLA 5**CARATTERISTICHE DEI COMPOSITI DI FIOCCHI DI SCHIUMA FLESSIBILE DI RICICLO**

	METODO	UNITA'	ESEMPIO 5		ESEMPIO 8
CICLO TERMICO	15min 150°C				
TEMPO TRA IMPREGNAZIONE E COMPRESSIONE		giorni	0	7	0 (*)
Contenuto di legante solido		%	3,5	3,5	9
Spessore		mm	3,4	3,5	3,5
Densità	ISO 845	Kg/mc	415	416	420
Resistenza a trazione	DIN 53455	KPa	994	821	920
Allungamento a rottura	DIN 53455	%	70	66	34
Resistenza a compressione 40% (4° ciclo)	ISO 3386/1	KPa	369	374	370

(*) Dopo poche ore a temperatura ambiente i fiocchi si agglomerano assumendo la forma del contenitore. Ciò rende difficoltose le operazioni di trasferimento allo stampo.

932

936

RIVENDICAZIONI

- 1) Composizioni acquose termoreattive a base di dispersioni o soluzioni poliuretaniche stabili comprendenti:
 - a) almeno un prepolimero contenente gruppi idrofili, terminato con funzionalità isocianica totalmente o parzialmente bloccata, avente un contenuto di gruppi NCO inferiore al 12% in peso ed in cui i gruppi NCO lasciati liberi variano da 0 a 6% in peso rispetto al peso del prepolimero; e
 - b) almeno un catalizzatore di trimerizzazione.
- 2) Composizioni secondo la rivendicazione 1, in cui i composti dello stadio (a) sono ottenuti per reazione di un poliisocianato con un composto contenente atomi di idrogeno attivi terminali e con agenti bloccanti monofunzionali.
- 3) Composizioni secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i poliisocianati sono scelti fra i poliisocianati alifatici, aromatici, arilalifatici, cicloalifatici contenenti da 2 a 15 atomi di carbonio.
- 4) Composizioni secondo la rivendicazione 3, in cui il poliisocianato è il 2,4-toluendiisocianato da solo o in miscela con almeno il 20% in peso di isomero 2,6.
- 5) Composizioni secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui i poliisocianati sono scelti fra quelli a medio o alto peso molecolare a vario grado di condensazione come quelli

gpl

ottenuti dalla fosgenazione di condensati anilina-formaldeide.

- 6) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il composto contenente atomi di idrogeni attivi terminali comprende i polioli aventi peso molecolare compreso fra 62 e 10.000 ed una funzionalità nominale di almeno 2, eventualmente in miscela con poliammine.
- 7) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il composto contenente atomi di idrogeno attivi terminali comprende polioli e/o poliammine e/o monoli contenenti gruppi idrofili di tipo anionico o cationico e/o blocchi di tipo non-ionico.
- 8) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le unità di tipo anionico o cationico sono presenti in quantità comprese tra 5 e 150 meq per ogni 100 g di prepolimero isocianico (a).
- 9) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 7, in cui le unità di tipo non-ionico contengono blocchi di unità di ossido di etilene in quantità comprese tra 0,1 e 40 parti in peso per 100 parti di componente (a).
- 10) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il composto contenente atomi di idrogeni attivi terminali comprende opzionalmente agenti

g3e

estensori di catena in quantità compresa tra 0 e 30%, in equivalenti, sul totale.

- 11) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il prepolimero NCO terminato contiene almeno l'1,4% in peso di gruppi isocianici bloccati.
- 12) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui gli agenti bloccanti sono scelti fra le ossime.
- 13) Composizioni secondo la rivendicazione 12, in cui l'ossima è la metiletilchetossima.
- 14) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore di trimerizzazione (b) è scelto, nel caso che i gruppi idrofili presenti nel prepolimero siano anionici e/o non ionici, fra:
 - i) le ammine terziarie lineari o cicliche;
 - ii) le ammidine cicliche;
 - iii) le guanidine cicliche;
 - iv) i sali di (i), (ii) e (iii) con donatori di protoni;
 - v) le basi inorganiche;
 - vi) gli alcossidi;
 - vii) i carbossilati alcalini;
 - viii) i complessi di alogenuri alcalini;
- 15) Composizioni secondo la rivendicazione 14, in cui il catalizzatore (b) è scelto fra gli idrossidi alcalini (v).

gbl

- 16) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 13, in cui il catalizzatore di trimerizzazione (b) è scelto, nel caso che i gruppi idrofili presenti nel prepolimero siano di tipo cationico e/o non-ionico, fra gli acidi di Lewis o gli alogenuri di antimonio organico.
- 17) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il catalizzatore viene aggiunto in quantità superiori allo 0,05% in peso, rispetto al prepolimero (a).
- 18) Composizioni secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti aventi pot-life di almeno 2 mesi.
- 19) Impiego delle composizioni di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, come leganti per materiali inerti in forma granulare o truciolare, come adesivi o come vernici.
- 20) Procedimento per la preparazione delle composizioni di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti che comprende:
 - i) far reagire per poliaddizione un poliisocianato con composti contenenti atomi di idrogeno attivi e gruppi idrofili, con un rapporto in equivalenti tra i gruppi NCO ed i gruppi contenenti atomi di idrogeno attivi compreso tra 1,2:1 e 20:1;
 - ii) bloccare i gruppi NCO del prepolimero isocianico ottenuto nello stadio (i) in modo tale che il

gbl

- rapporto in equivalenti tra i gruppi bloccanti ed i gruppi NCO liberi sia compreso tra 0,12:1 e 1,1:1;
- iii) disperdere il prodotto così ottenuto in acqua contenente eventualmente l'agente salificante; e
- iv) aggiungere alla dispersione/soluzione così ottenuta un catalizzatore di trimerizzazione.
- 21) Procedimento secondo la rivendicazione 20, in cui la reazione di blocco (ii) avviene prima di quella di poliaddizione (i) oppure contemporaneamente.
- 22) Procedimento secondo la rivendicazione 20 o 21, in cui le reazioni degli stadi (i) e (ii) avvengono in massa o in solvente.
- 23) Procedimento secondo la rivendicazione 20, 21 o 22, in cui, quando il prepolimero isocianico è parzialmente bloccato, i gruppi NCO liberi reagiscono o con l'acqua stessa della dispersione o con composti contenenti idrogeni attivi, più reattivi dell'acqua, aggiunti alla dispersione stessa.
- 24) Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 20 a 23, in cui la fase di dispersione in acqua è realizzata in modo tale da avere un contenuto di solidi compreso tra 10 e 60% in peso.

Milano, 05 MAG. 1995

Il Mandatario Giambattista Cavaliere

GC
gbl

Giambattista Cavaliere

