

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

(21) PI0611444-0 A2



* B R P I 0 6 1 1 4 4 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 10/05/2006
(43) Data da Publicação: 08/09/2010
(RPI 2070)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/28
C08G 18/40
C08G 18/42
C08G 18/48
C08G 18/71
C09J 175/04

(54) Título: EMULSÃO AQUOSA DE POLÍMEROS ESTÁVEL AO ARMAZENAMENTO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E USO DA MESMA, POLÍMERO TERMINADO EM ALFA-SILANO, DERIVADOS DE POLIOXIALQUILENO TERMINADOS EM ALFA-SILILA, US DOS MESMOS E COLAS, MASSAS DE VEDAÇÃO, COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES, OU MASSAS MOLDADAS POLIMÉRICAS

(30) Prioridade Unionista: 13/05/2005 DE 10 2005 023 050.4

(73) Titular(es): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN

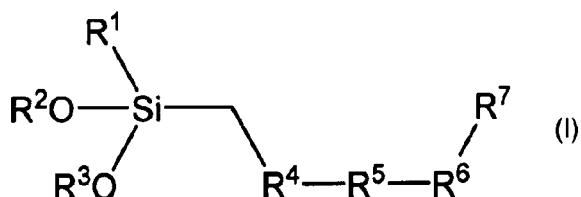
(72) Inventor(es): ANDREAS FERENCZ, DANIELA BRAUN, ERIK HATTEMER, LOTHAR UNGER, TAMARA SCHMIDT, THOMAS BACHON, WERNER JÜTTNER

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006004372 de 10/05/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/122684 de 23/11/2006

(57) Resumo: EMULSÃO AQUOSA DE POLIMEROS ESTÁVEL AO ARMAZENAMENTO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO EUSO DA MESMA, POLÍMERO TERMINADO EM ALFA-SILANO, DERIVADOS DE POLIOXIALQUILENO TERMINADOS EM ALFA-SILILA, US DOS MESMOS E COLAS, MASSAS DE VEDAÇÃO, COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES, OU MASSAS MOLDADAS POLIMÉRICAS A presente invenção refere-se a uma emulsão aquosa, estável ao armazenamento, de um ou mais polímeros de fórmula geral (1) na qual R1 é um grupo alquila ou grupo alcóxi, de cadeia reta ou ramificada, com 1 até 4 átomos de carbono R2 e R3 independentemente um do outro são um grupoalquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R4 e R6, independentemente um do outro são grupos de ligação orgânica divalente, R5 é um radical polimérico divalente hidrófobo; e R7 é um radical CH2SiR1(OR)2(OR)3, no qual R1, R2 e possuem o significado acima, ou representa um radical que fornece ao polímero de fórmula geral (1) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação da emulsão óleo-emágua, sendo que a emulsão possui um valor de pH de 2 até 11 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso relativo ao peso total de emulsão, e a emulsão contém um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, que são passíveis de formação de uma emulsão óleo-emágua; e sendo que, no caso de que R7 representa um radical que fornece ao polímero da fórmula geral (1) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua, pelo menos uma parte do emulsificante ou dos emulsificantes é substituída por polímeros da fórmula (1), sendo que a emul- são é obtinivel por misturação das frações de emulsão aquosa em uma mistura do ou dos emulsificantes e do ou dos polímero(s) de fórmula geral (1). Além disso, a invenção refere-se a um processo para preparação das emulsões, ao emprego das emulsões como colas, massas de vedação, massas de revestimento de superfícies e massas poliméricas moldáveis.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**EMULSÃO AQUOSA DE POLÍMEROS ESTÁVEL AO ARMAZENAMENTO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E USO DA MESMA, POLÍMERO TERMINADO EM ALFA-SILANO, DERIVADOS DE POLIOXIALQUILENO TERMINADOS EM ALFA-SILILA, USO DOS 5 MESMOS E COLAS, MASSAS DE VEDAÇÃO, COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES, OU MASSAS MOLDADAS POLIMÉRICAS**".

A presente invenção refere-se a emulsões aquosas de polímeros terminados em a-silila, estáveis a armazenamento, sua preparação e emprego como colas, massas de vedação e agentes de revestimento.

10 Massas poliméricas terminadas em silila, endurecíveis por umidade são crescentemente empregadas como massas de revestimento, massas de vedação e massas adesivas na indústria da construção e na indústria automobilística. Em tais empregos são feitas altas exigências quanto à capacidade de dilatação e de adesão, assim como quanto à velocidade de endurecimento. Além disso, tais polímeros terminados em silila apresentam comumente propriedades repelentes de água, que fornecem excelente resistência a água e resistência a calor, as massas de vedação, massas de revestimento, ou massas adesivas preparadas a partir delas.

20 Do estado da técnica são conhecidos polímeros terminados em alcoxissilano que são empregados como massas de vedação, massas de revestimento e massas de adesão macio-elásticas.

Assim a EP-B 0 549 626 descreve poliuretanos de componente único terminados em alcoxissilila, endurecíveis por umidade que, por exemplo, têm emprego como massas de vedação de rejunte. Os compostos divulgados apresentam uma rápida formação de película e rápida liberação de aderência, mesmo após um maior tempo de 25 armazenamento. A desvantagem nos compostos descritos, entretanto, é que eles devem ser armazena dos com exclusão de umidade e, em um espaço de tempo maior, ocorre o perigo de modificações irreversíveis das propriedades.

Para se obter auxílio para essa desvantagem, foram feitas no passado tentativas de se preparar emulsões ou emulsões com polímeros terminados em silila.

30 US 5 919 860 e US 5 041 494 descrevem dispersões aquosas de poliuretano para revestimentos, que contêm alcoxissilanos. Os poliuretanos são modificados aqui com grupos iônicos.

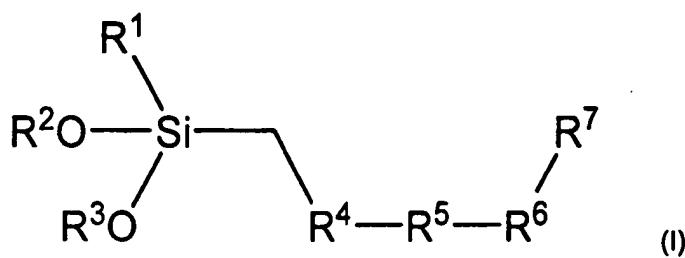
As emulsões descritas apresentam, entretanto, na maior parte um pequeno teor de sólidos. Caso tais emulsões para adesão de materiais absorventes sejam utilizadas, então o elevado teor de água leva a uma elevada carga do substrato com água. Isto, por exemplo, na colagem de papel 5 pode levar a modificações indesejadas na forma.

A WO 91/08244 refere-se, por exemplo, a um agente de proteção contra pedras que contém poliuretano terminado em alcoxissilila. O teor de polímero das emulsões descritas, entretanto, é muito reduzido, e situa-se entre 5 e 30% em peso. As emulsões descritas não são nem utilizáveis como revestimento de superfície, no sentido de uma preparação de revestimentos mecanicamente úteis, nem como material de vedação e material de adesão. 10

Problemático, na maioria das emulsões conhecidas do estado da técnica, é que a partir de polímeros terminados em silila só podem ser obtidos pequenos teores de sólido. Tais pequenos teores de sólidos, entretanto, além das desvantagens descritas acima, da carga de substrato com água, provocam uma série de desvantagens como, por exemplo, adesão lenta de substratos não visíveis. 15

Uma possibilidade de solucionar essas desvantagens é divulgada pela WO 00/35981, a qual prepara emulsões de polímeros terminados em silila com elevado teor de sólidos. 20

Já que no estado da técnica até agora, entretanto, só são divulgadas dispersões ou emulsões dos polímeros terminados em γ -silila comparativamente lentas na reação, foi tarefa da presente invenção preparar emulsões aquosas dos polímeros terminados em α -silila essencialmente mais reativos, que além de um elevado teor de sólidos apresentam uma até então inatingida estabilidade a armazenamento. O termo "teor de sólidos" é a seguir compreendido como a fração percentual dos constituintes da emulsão com relação à fração em peso de água obtida na emulsão, relativa ao peso total da emulsão. Essa tarefa é satisfeita pela preparação de emulsões aquosas, estáveis a armazenamento de um ou mais polímeros terminados em α -silila, da fórmula geral (I): 25 30



na qual R^1 é um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada ou grupo alcóxi com 1 até 4 átomos de carbono, R^2 e R^3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R^4 e R^6 independentemente um do outro são grupos de ligação orgânica divalente, R^5 é um radical polimérico divalente hidrófobo; e R^7 é um radical $\text{CH}_2\text{SiR}^1(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, no qual R^1 , R^2 e R^3 possuem os significados acima ou R^7 representa um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-em-água; e onde a emulsão possui um valor de pH de 2 até 11 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso relativo ao peso total da emulsão, e a emulsão contém um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, que são passíveis de formação de uma emulsão óleo- em -água; e onde, no caso em que R^7 é um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água, sob formação de uma emulsão óleo- em- água, pelo menos uma parte do emulsificante ou dos emulsificantes é substituída por polímeros da fórmula (I).

Estes tipos de emulsões são obtentíveis pela mistura das frações de emulsão aquosa em uma mistura do ou dos emulsificantes e do ou dos polímeros da fórmula geral (I).

Na fórmula geral (I) R^1 representa de preferência metila, etila, metóxi ou etóxi, e R^2 e R^3 representam particularmente preferentemente e independentemente um do outro metila ou etila. Particularmente preferentemente R^1 representa metila ou metóxi, e R^2 e R^3 representa metila. Aqui, entre outros, são preferidos os compostos de trimetóxi, a menos que uma reatividade elevada e tendência a reticulação sejam desejadas.

R^4 e R^6 independentemente um do outro podem representar grupos de ligação divalentes. O termo "divalente", como ele é empregado na

presente invenção, é amplamente utilizado e representa que o respectivo radical possui valências para a ligação de dois grupos que são diretamente vizinhos aos respectivos grupos. Para R⁶ isto representa, por exemplo, que esse radical possui uma respectiva valência para a ligação com R⁵ e com 5 R⁷. O radical R⁶, entretanto, também pode se tratar de um outro radical ramificado. Isto é válido analogamente para o radical R⁴ e R⁵.

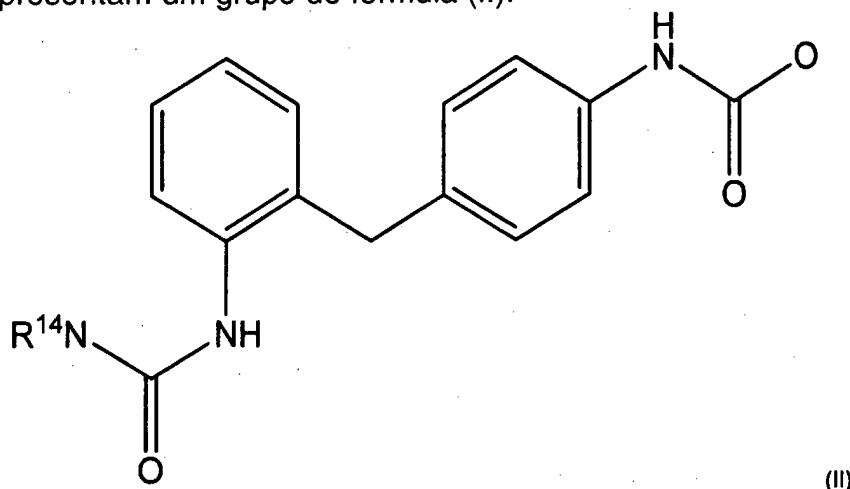
Um dos grupos R⁴ mais simples se origina, por exemplo, quando um α-silano terminado em isocianato está diretamente ligado a um polímero terminado em hidróxi. Origina-se aqui um grupo uretano como grupo de ligação R⁴. Entretanto interessam também ligações indiretas do α-silano com a cadeia principal polimérica do polímero da fórmula (I). Assim, o radical R⁴ também pode ser formado a partir de uma molécula de ligação, que por um lado é capaz de ligação covalente com um grupo funcional do α-silano e por outro lado de ligação covalente com a cadeia principal polimérica. Assim, por 10 exemplo, diisocianatos podem reagir com um aminossilano com formação de 15 um grupo uréia e por outro lado com um polímero terminado em hidróxi com formação de um grupo uretano, sendo que é formado um grupo R⁴ de ligação divalente contendo um grupo uréia e um grupo uretano. O que foi dito para a ligação do α-silano vale do mesmo modo também para o grupo R⁷.

Grupos de ligação R⁴ e R⁶, que contêm grupos uréia e/ou grupos uretano, são preferidos na presente invenção. Os grupos de ligação R⁴ e R⁶ podem, entretanto, conter quaisquer outros grupos funcionais ou ser formados a partir desses. Assim, por exemplo, grupos éster ou grupos amida podem tomar parte na ligação do α-silano e/ou do radical R⁷ na cadeia principal 20 polimérica R⁵.

Particularmente preferidos são os radicais R⁴ e R⁶ para um radical $-NR^9-(CO)-R^{10}-$, sendo que o radical R¹⁰ está ligado a R⁵, e R⁹ representa hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado com 1 até 6 átomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos de carbono ou um grupo 30 arila com 5 até 10 átomos de carbono; e R¹⁰ representa uma ligação simples ou um radical $-NR^{11}-R^{12}-$, sendo que o radical R¹² está ligado a R⁵, e R¹¹ representa hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado com 1 até 6 á-

tomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos de carbono, ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono; e R^{12} representa um grupo $-R^{13}-(NH)-(CO)-$ com $r = 0$ ou 1, onde R^{13} representa um grupo alquilarila com 6 até 11 átomos de carbono, um grupo aralquila com 6 até 11 átomos de carbono, ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono, sendo que o grupo CO está ligado a R^5 .

Particularmente preferido R^4 e R^6 independentemente um do outro representam um grupo de fórmula (II):



na qual a ligação em R^5 através do grupo uretano e R^{14} representa hidrogênio, um grupo alquila de cadeia reta ou ramificado com 1 até 6 átomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos de carbono ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono.

O radical R^5 representa o radical divalente de um polímero hidrófobo. Por um polímero hidrófobo é compreendido um polímero essencialmente insolúvel em água. O radical R^5 representa o radical divalente de um polialquilenoglicol, como polipropilenoglicol, para o radical divalente de um politetrahidrofurano, poliéster, poliacrilato, polimetacrilato, policianacrilato, poliestireno, poliamida, poliéster, acetato de polivinila, policaprolactama, poliacaprolactona, polibutanideno, polialquíleno como, por exemplo, polietileno, cloreto de polivinila, poliacrilamida, poliacrilonitrila, tereftalato de polietileno, policarbonato, polissulfeto, poliétercetona, resinas epóxi, resinas de fenol formaldeído, poliuretanos, polissiloxanos, ou um copolímero de monômeros dos polímeros mencionados como, por exemplo para o radical divalente de

um copolímero de etileno/ α -olefina, copolímero de estireno/butadieno, copolímero de estireno/acrilonitrila, copolímero de etileno/acetato de vinila. Como copolímeros são compreendidos copolímeros com qualquer arquitetura de pelo menos 2 monômeros diferentes dos polímeros acima, como por exemplo, 5 copolímeros em bloco, copolímeros estatísticos ou copolímeros graduados. Diversas partes poliméricas como, por exemplo, os blocos individuais em copolímeros em bloco podem aqui estar ligados a grupos de ligação orgânicos divalentes. Como grupos de ligação orgânicos divalentes são apropriados entre outros os grupos acima mencionados, definidos como R^4 e R^6 . 10 Em quantidade decrescente também podem ser polimerizados monômeros hidrófilos, oligômeros ou polímeros no radical R^5 , desde que a característica hidrófoba total do polímero que tem como base o radical R^5 permaneça.

15 A faixa de massa molar dos polímeros em questão pode variar em amplas faixas e é essencialmente ilimitada. Ela se orienta principalmente segundo a processabilidade do polímero. Polímeros altamente viscosos podem se tornar acessíveis ao processamento, por exemplo, também por adição de solventes apropriados.

20 A preparação deste tipo de polímeros é corrente para o especialista e é descrito, por exemplo, na DE 199 58 525 A1. Uma ligação desse polímero com o grupo silila ou o radical R^7 via os grupos de ligação R^4 e R^6 ocorre igualmente via um grupo terminal na posição α , ω do polímero. Se o polímero possuir, por exemplo, na posição α , ω do polímero, grupos OH ou grupos NH_2 , então esse pode reagir, por exemplo com um grupo NCO, grupo halogeneto, grupo oxirano, grupo anidrido ácido ou grupo halogeneto ácido do silano ou da molécula que tem como base o grupo R^7 , ou com os respectivos grupos das moléculas de ligação que têm como base os membros de ligação R^4 e R^6 . 25

30 De preferência R^5 é um radical polialquilenoglicol divalente, particularmente um radical polipropilenoglicol, um radical poliéster ou um radical politetrahidrofurano. Os radicais poliéster e politetrahidrofurano, então, são particularmente preferidos quando as adesões, preparáveis por meio das emulsões, também possuírem elevadas resistências a ruptura por tração em

substratos não porosos. Tendo em vista as estabilidades de longo prazo, os polímeros da fórmula (I) à base de polialquilenoglicol são preferidos.

A emulsão de acordo com a invenção contém emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos. Os emulsificantes empregados devem ser apropriados para preparação de emulsões óleo-em-água. Segundo o dicionário de química Römpf (9^a edição aumentada e revisada, editora Georg Thieme, Stuttgart, volume 3, páginas 1812 – 1813) trata-se aqui essencialmente de emulsificantes com um valor de equilíbrio hidrofilia-lipofilia (valor HLB) de 8 até 18. Sob um valor HLB compreende-se uma medida para a solubilidade em água ou em óleo de agentes tensoativos. O valor HLB de um agente tensoativo ou mistura de emulsificantes pode ser calculado pelos valores de seus constituintes aditivos. Listas inteiras de valores HLB de emulsificantes obtiníveis no comércio são encontradas, por exemplo, em Fiedler, Dicionário dos Coadjuvantes para Farmácia, Cosméticos ou Campos limítrofes ou em Kirk – Othmer (3), 8, 910-918. São preferidos na presente invenção emulsificantes com um elevado valor HLB de 8 até 15.

Exemplos de emulsificantes aniónicos são sulfatos de alquila, particularmente aqueles com um comprimento de cadeia de cerca de 8 até cerca de 18 átomos de carbono, sulfatos de alquila e sulfatos de alcariléter com cerca de 8 até cerca de 18 átomos de carbono no radical hidrófobo e 1 até cerca de 40 unidades de óxido de etileno (EO) ou óxido de propileno (PO), ou suas misturas, na fração hidrófila da molécula, sulfonato, particularmente sulfonatos de alquila com cerca de 8 até 18 átomos de carbono, sulfonatos de alquilarila com cerca de 8 até cerca de 18 átomos de carbono, tauretos, ésteres e semi-ésteres do ácido sulfossuccínico com álcoois monovalentes ou alquilfenóis com 4 até cerca de 15 átomos de carbono, que opcionalmente podem ser etoxilados com 1 até cerca de 40 unidades de EO, sais alcalinos e sais de amônio de ácidos carboxílicos, por exemplo de ácidos graxos, ou ácidos resínicos com cerca de 8 até cerca de 32 átomos de carbono ou suas misturas, ésteres parciais de ácido fosfórico e seus sais alcalinos e sais de amônio. Como emulsificantes aniónicos também podem ser empregados, por exemplo, fosfatos de alquila e fosfatos de alcarila com

cerca de até 22 átomos de carbono no radical orgânico, fosfatos de alquiléter ou fosfatos de alcariléteres com cerca de 8 até cerca de 22 átomos de carbono no radical alquila ou radical alcarila e 1 até cerca de 40 unidades de EO. São preferidos os sais alcalinos dos alquiletersulfatos. Emulsificantes 5 aniónicos particularmente preferidos são os sais alcalinos dos sulfatos de alquiléter. Emulsificantes aniónicos particularmente preferidos são Disponile (Cognis) da série FES como, por exemplo, 32 IS, 993 IS, 77 IS e 61 IS. Os emulsificantes aniónicos podem ser empregados individualmente ou como misturas de emulsificantes aniónicos ou misturas com emulsificantes não-10 iônicos.

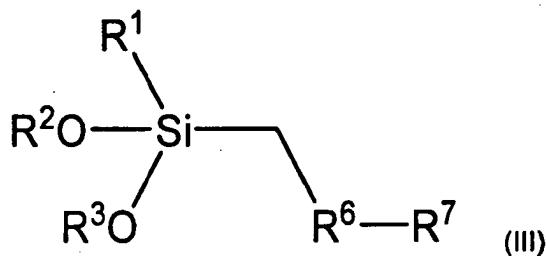
Exemplos de emulsificantes não-iônicos são álcoois polivinílicos, que ainda apresentam 5 até cerca de 50%, por exemplo cerca de 8 até cerca de 20% de unidades de acetato e um grau de polimerização de cerca de 200 até cerca de 5000, alquilpoliglicoléter, de preferência aqueles com cerca de 15 8 até cerca de 40 unidades EO e radical alquila com cerca de 8 até cerca de 20 átomos de carbono, alquilarilpoliglicoléter, de preferência aqueles com cerca de 8 até cerca de 40 unidades EO e cerca de 8 até cerca de 20 átomos de carbono nos radicais alquila ou arila, copolímeros em bloco de óxido de etileno/óxido de propileno (EO/PO), de preferência aqueles com cerca de 20 8 até cerca de 40 unidades de EO ou PO, produtos de adição de alquilaminas com radicais alquila com cerca de 8 até cerca de 22 átomos de C com óxido de etileno ou óxido de propileno, ácidos graxos e ácidos resínicos com cerca de 6 até cerca de 32 átomos de carbono, alquilpoliglicosídeos com radicais alquila lineares ou ramificados, saturados ou insaturados, com cerca 25 de 8 até cerca de 24 átomos de carbono em média, e um radical oligoglicosídeo com cerca de 1 até cerca de 10 unidades de hexose ou pentose em média, ou misturas de dois ou mais deles, matérias primas naturais e seus derivados como lecitina, lanolina, sarcosina, celulose, alquiléter celulose e carboxialquilceluloses, seus grupos alquila apresentam respectivamente de 30 1 até cerca de 4 átomos de carbono, organo(poli)siloxanos lineares contendo grupos polares, particularmente aqueles com grupos alcóxi com até cerca de 24 átomos de carbono e até cerca de 40 grupos EO ou PO. Emulsificantes

não-iônicos particularmente preferidos são os álcoois graxos alcoxilados, particularmente etoxilados. Os emulsificantes não iônicos podem ser empregados sozinhos ou como misturas de emulsificantes não iônicos.

Em uma forma de execução preferida da presente invenção são empregados os seguintes emulsificantes: os sais alcalinos, particularmente o sal de Na dos C_{12/14}- etersulfato de álcool graxo, etersulfato de alquilfenol, particularmente seus sais alcalinos ou sais de NH₄, dodecilsulfato de Na-n, di-K-sulfonato de ácido oléico (C₁₈), n-alquil-(C₁₀C₁₃)-benzenossulfonato de Na, 2-etilexilsulfato de Na, laurilsulfato de NH₄ (C_{8/14}), laurilsulfato de Na (C_{12/14}), laurilsulfato de Na (C_{12/16}), laurilsulfato de Na (C_{12/18}), cetilestearil sulfato de Na (C_{16/18}), oleilcetilsulfato de Na (C_{16/18}), nonilfenoletoxilato, octilfenoletoxilato, C_{12/14}-etoxilato de álcool graxo, oleilcetil etoxilato, C_{16/18}- etoxilato de álcool graxo, etoxilato de cetilestearila, triglicerídeo etoxilado, mono-laurato de sorbitano, monooleato de sorbitano, monooleato de sorbitano 20 EO, monoestearato de sorbitano 20 EO, monoéster de ácido sulfossuccíni-co-di-sal de Na, sulfossuccinato de álcool graxo-di-Na-sal, dialquilsulfossuccinato de sal de Na, ou sulfossucinamato de di-Na ou misturas de dois ou mais deles. Igualmente são empregáveis misturas de agentes tensoativos aniónicos e não-iônicos, misturas de agentes tensoativos não-iônicos, fosfatos de alquilariléter e seus ésteres ácidos, ácido dihidróxiesteárico- sal de NH₄, isoeicosanol, arilpoliglicoléter, monoestearato de glicerina. Emulsificantes não-iônicos particularmente preferidos são Disponile (Cognis) da série A, por exemplo 3065 e 4065.

Muito particularmente preferido é o emprego dos emulsificantes não-iônicos ou uma mistura de um ou mais emulsificantes aniónicos com um ou mais emulsificantes não-iônicos.

Um grupo particularmente preferido entre os emulsificantes não-iônicos pode ser representado pela fórmula geral (III)



na qual, R^1 representa um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada ou grupo alcóxi com 1 até 4 átomos de carbono, R^2 e R^3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R^6 é um grupo de ligação orgânico divalente; e R^7 representa um radical que empresta ao composto da fórmula (III) a propriedade de atuar em água como um emulsificante óleo-em-água.

De preferência R^7 representa um radical, que se deriva de um composto, que possui um valor HBL de 8 até 18, de preferência 8 até 15. Particularmente preferentemente R^7 representa um radical – $[\text{propilexóni}]_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$, sendo que n , m e R^8 são escolhidos de modo que o valor HLB da respectiva amina $\text{H}_2\text{N}-[\text{propilenóxi}]_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$ é 8 até 15, e R^8 é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino. Uma amina apropriada para a preparação do emulsificante da fórmula geral (III) de fórmula $\text{H}_2\text{N}-[\text{propilenóxi}]_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$ é por exemplo a jeffamina M2070 (Huntsman; $n = 10$, $m = 31$, $\text{R}^8 =$ metila) com um valor HLB de 13.

Já que esses emulsificantes na reação de endurecimento da cola, massas de vedação e agentes de revestimento são preparáveis por hidrólise parcial ou total dos grupos alcóxi no reticulado endurecido, pode-se denominá-los emulsificantes reativos. A aplicação de emulsificantes reativos é particularmente preferida no emprego de polímeros à base de poliésteres e politetrahidrofurano de fórmula (I), embora não exista nenhuma limitação nesses sistemas.

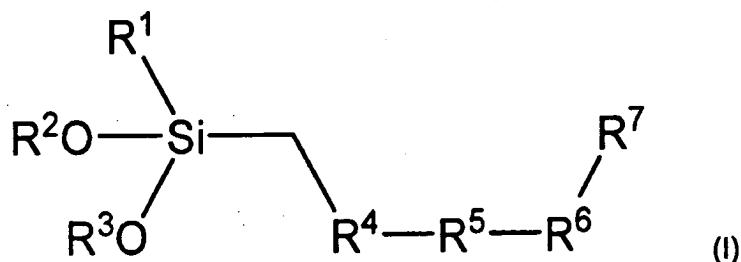
O teor de emulsificante das emulsões de acordo com a invenção é de preferência menor do que 25% em peso, de preferência menor do que 20% em peso, particularmente preferido menor do que 15% em peso relativo ao peso total da emulsão.

A fração de emulsificantes da emulsão, em uma forma preferida

da invenção, pode ser zero quando o polímero empregado de fórmula geral (I) se tratar de um polímero no qual R⁷ representa um radical que empresta ao polímero de fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua.

5 De preferência R⁷ na fórmula (I) representa um radical que se deriva de um composto que apresenta um valor HLB de 8 até 18, de preferência 8 até 15. Particularmente preferido R⁷ na fórmula (I) representa um radical [propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R⁸, onde n, m e R⁸ são de tal forma escolhidos que o valor HLB da respectiva amina H₂N-[propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R⁸ 10 possui um valor de 8 até 15, e R⁸ é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino. Emulsões que contêm um polímero com um radical R⁷ desse tipo possuem em geral propriedades auto-emulsificantes e na maior parte das vezes não necessitam de pelo menos nenhum outro emulsificante aniónico e/ou não-iônico.

15 A presente invenção, portanto, também prepara polímeros terminados em α -sílica de fórmula geral (I)



onde R¹ é um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada, ou grupo alcóxi com 1 até 4 átomos de carbono, R² e R³ independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R⁴ e R⁶ independentemente um do outro são grupos de ligação divalentes orgânicos, R⁵ é uma estrutura polimérica hidrófoba divalente; e R⁷ 20 representa um radical que empresta ao polímero de fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua.

25 De preferência R⁷ na fórmula (I) representa um radical que se deriva de um composto, que apresenta um valor HLB de 8 até 18, de preferência de 8 até 15. Particularmente preferentemente R⁷ na fórmula (I) repre-

senta um radical $-\text{[propilenóxi]}_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$, sendo que n, m e R^8 são escolhidos de tal forma que o valor HLB da respectiva amina possui um valor $\text{H}_2\text{N}-\text{[propilenóxi]}_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$ de 8 até 15, e R^8 é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

5 Em uma forma de execução particularmente preferida da invenção é preparada uma emulsão, assim como o polímero nela contido de fórmula geral (I), no qual R^1 representa metila, etila, metóxi ou etóxi, e R^2 e R^3 independentemente um do outro representam metila ou etila, R^4 e R^6 independentes um do outro representam um grupo de ligação divalente contendo 10 um grupo uréia e/ou grupo uretano, R^5 representa um radical politetrahidrofurano ou poliéster divalente e R^7 representa um radical $-\text{[propilenóxi]}_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}^8$, no qual n, m e R^8 são escolhidos de tal forma que o valor de equilíbrio hidrofilia-lipofilia da amina correspondente possui 15 um valor de $\text{H}_2\text{N}-\text{[propilenóxi]}_n[\text{etilenóxi}]_m$ de 8 até 15, e R^8 é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

A emulsão de acordo com a invenção possui um valor de pH de 2 até 11. De preferência, particularmente para não prejudicar o substrato, ajusta-se a um valor de pH de 3 até 10, mais preferentemente de 4 até 9, e ainda mais preferido no âmbito levemente ácido de 4 até 6 ou 7. Particularmente, na preparação de polímeros estáveis ao armazenamento e/ou sistemas contendo emulsificantes reativos, mostrou-se vantajoso um valor de pH de 4 até 7, melhor ainda 4 até 6.

As emulsões de acordo com a invenção podem, adicionalmente aos compostos obrigatórios de fórmula geral (I) e aos emulsificantes não-iônicos e/ou aniónicos, conter um ou mais componentes como aditivos, que opcionalmente também podem importar em um teor de sólidos de 40 até 95% em peso, de preferência 50 até 95% em peso, particularmente preferido 25 70 até 95 ou 80 até 95% em peso. A esses pertencem, por exemplo, preenchedores, pigmentos, colóides de proteção, reguladores do pH, como por 30 exemplo ácidos e bases orgânicos e inorgânicos, substâncias tampão, promotores de adesão, como por exemplo silanos de baixo peso molecular, espessantes, catalisadores, formadores de filme, amaciadores, estabilizantes

redox, estabilizantes de UV ou agentes que influenciam na viscosidade. Já que os aditivos mencionados podem apresentar as mais diferentes composições, para não prejudicar a estabilidade das emulsões de acordo com a invenção são comumente escolhidas aquelas que se comportam o mais possivelmente inertes em relação aos constituintes obrigatórios da emulsão.

A emulsão de acordo com a invenção pode, assim, conter até cerca de 70% em peso, por exemplo cerca de 30% em peso de preenchedores. Como preenchedores são apropriados perante os silanos, por exemplo, compostos inorgânicos inertes como dióxido de titânio, giz, pó de cálcio, ácido silícico precipitado, ácido silícico pirogênico, zeólito, bentonita, minerais triturados, esferas de vidro, pó de vidro, fibras de vidro e fibras de vidro de corte curto, assim como outros preenchedores inorgânicos conhecidos pelos especialistas, particularmente fibras de corte curto ou esferas ocas plásticas. Opcionalmente podem ser empregados preenchedores, que fornecem ao 10 preparado tixotropia, por exemplo plásticos intumescíveis, como PVC.

Em uma forma particular de execução podem ser empregados também preenchedores com superfície modificada.

Como pigmentos são empregáveis em geral todos os pigmentos orgânicos e inorgânicos, desde que eles não desestabilizem a emulsão por 20 interação com os constituintes da emulsão. Por exemplo, pode ser empregado sílica fina (Aerosil, como R202, Aeróxidos, como T05 ou Sipername, como S22).

Como colóides podem ser empregados por exemplo polivilálco- 25 ois (como por exemplo Moviois 5-88 ou 4-88), metilcelulose e derivados de metilcelulose (como culminal) ou polivinilpirrolidona e copolímeros dos mesmos com acetato de vinila (como por exemplo Luviscóis VA64).

Como reguladores do pH são apropriados basicamente todos os ácidos e bases inorgânicos e orgânicos, cuja estabilidade não influencia prejudicialmente a emulsão de acordo com a invenção. Para ajuste do valor do 30 pH básico (valor do pH > 7), por exemplo, é apropriado hidrogenocarbonato de sódio ou hidróxido de sódio, o ajuste dos valores ácidos do pH (valor do pH < 7) é realizado, por exemplo, com ácido clorídrico. A emulsão de acordo

com a invenção contem o regulador do pH opcionalmente em uma quantidade de até cerca de 10% em peso, por exemplo cerca de 1 até cerca de 65% em peso, ou cerca de 0,01 até cerca de 1% em peso, relativo à emulsão total.

5 Além disso, podem ser empregados sistemas tampão usuais como, por exemplo, solução tampão de fosfato ou sistemas tampão de citrato.

10 Como promotores de adesão são apropriados, por exemplo, silanos de baixo peso molecular menor do que cerca de 200 que apresentam um ou mais grupos silano.

15 O preparado de acordo com a invenção pode conter até cerca de 50% em peso de espessantes usuais. Como espessantes são apropriados, por exemplo, resinas, oligômeros terpenos, resinas cumarona/indeno, resinas petroquímicas alifáticas e resinas fenólicas modificadas. São apropriados no quadro da presente invenção, por exemplo, resinas de hidrocarboneto, como elas são obtidas por polimerização de terpenos, principalmente pineno, dipenteno ou limoneno. A polimerização desses monômeros ocorre em regra cationicamente por iniciação com catalisadores de Friedel-Crafts. Dentre as resinas terpênicas são adequados, por exemplo, também copolímeros de terpenos e outros monômeros, por exemplo, estireno, α -metilestireno, isopreno e semelhantes. As resinas mencionadas têm emprego, por exemplo, como espessantes para colas de adesão e materiais de revestimento. Igualmente apropriadas são as resinas de terpeno-fenol, que são preparadas por adição de fenóis catalisados por ácido em terpeno ou colofônio. Resinas de terpeno-fenol são solúveis na maioria dos solventes orgânicos e óleos, e miscíveis com outras resinas, ceras e borracha. Igualmente no quadro da presente invenção, como aditivo no sentido acima mencionado, são apropriadas as resinas de colofônio e seus derivados, por exemplo, seus ésteres ou álcoois. Outros exemplos encontram-se na WO 25 30 93/23490.

 O preparado de acordo com a invenção pode conter, além disso, até cerca de 10% em peso de catalisadores para conduzir a velocidade de

endurecimento. Como catalisadores são apropriados, por exemplo, compostos de metal orgânico como compostos de ferro ou de estanho, particularmente os compostos de 1,3-dicarbonila do ferro ou do estanho bivalente ou tetravalente, particularmente o carboxilato de Sn (II) ou dicarboxilato de dial-

5 quil-Sn-(IV) carboxilato ou os respectivos dialcoxilatos, por exemplo dilaurato de dibutilestanho, diacetato de dibutilestanho, diacetato de dioctilestanho, diacetato de dioctilestanho, maleato de dibutilestanho, octoato de zinco (II), fenolato de zinco (II) ou os acetilacetonatos do estanho bivalente ou tetravalente.

10 Como amaciadores são apropriados, por exemplo, ésteres ou ésteres de ácido abietínico, ésteres de ácido adípico, ésteres de ácido azelaínico, ésteres de ácido benzólico, ésteres de ácido butírico, éster de ácido acético, ésteres de ácido graxo mais elevados com 8 até cerca de 44 átomos de carbono, grupos éster portadores de OH ou ácidos graxos epoxidados,

15 ésteres de ácido graxo e gorduras, ésteres de ácido glicólico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido ftálico, de 1 até 12 átomos de carbono contendo álcoois lineares ou ramificados, ésteres de ácido propiônico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido sulfônico, ésteres de ácido tiobutírico, ésteres de ácido trimelítico, ésteres de ácido cítrico, assim como ésteres à base

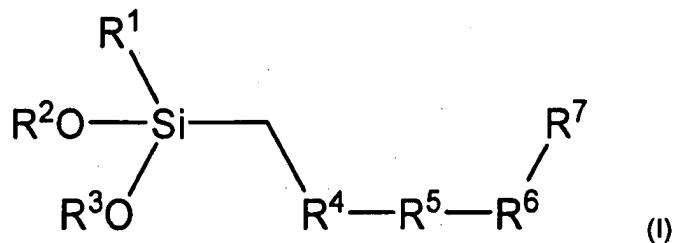
20 de nitrocelulose e acetato de polivinila, assim como misturas de dois ou mais deles. Particularmente preferidos são os ésteres assimétricos dos ácidos dicarboxílicos difuncionais, alifáticos, por exemplo, o produto da esterificação de monooctiléster de ácido adípico com 2-etilexanol (Edenol DOA, fábrica Henkel, Düsseldorf). Igualmente são apropriados como amaciadores os éteres

25 puros ou mistos dos C₄₋₁₆ álcoois monofuncionais, lineares ou ramificados ou misturas de dois ou mais éteres diferentes de tais álcoois, por exemplo diocitiléter (obtenível como Cetiol OE, fábrica Henkel, Düsseldorf). Além disso, podem ser empregados como amaciadores os polietilenoglicóis de grupos terminais fechados ou diuretanos.

30 O preparado de acordo com a invenção pode conter, além disso, cerca de 10% em peso, particularmente até cerca de 1% em peso de estabilizadores redox ou antioxidantes.

O preparado de acordo com a invenção pode conter até cerca de 5% em peso, por exemplo cerca de 1% em peso de estabilizadores UV. Como estabilizadores UV são particularmente apropriados os denominados estabilizadores de luz amina impedidos (HALS). No quadro da presente invenção é possível que o preparado de acordo com a invenção contenha um estabilizador UV que porte um grupo silano, e na reticulação ou endurecimento seja montado no produto final. Dentre esses são particularmente apropriados os produtos Lowilite 75, Lowilite 77 (fábrica Great Lakes, USA).

A presente invenção coloca à disposição também um processo para preparação das emulsões de acordo com a invenção, no qual primeiramente é preparada uma mistura de um ou mais polímeros da fórmula geral (I)



na qual R^1 é um grupo alquila ou grupo alcóxi de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R^2 e R^3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R^4 e R^6 independentemente um do outro são grupos de ligação orgânicos divalentes, R^5 é um radical polimérico divalente hidrófobo; e R^7 é um radical $\text{CH}_2\text{SIR}^1(\text{OR}^2)(\text{OR}^3)$, onde R^1 , R^2 e R^3 possuem o significado acima, ou R^7 representa um radical que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-em-água;

com um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, que são capazes de formação de uma emulsão óleo-em-água; e onde, no caso de R^7 representar um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-em-água, pelo menos uma parte do emulsificante ou emulsificantes são substituídos por polímeros da fórmula (I).

Em uma outra etapa são misturados a essa mistura os constituintes de emulsão aquosos, aos quais são ajustados um valor de pH de 2 até 11, de preferência 3 até 10, mais preferido 4 até 9 e ainda mais preferido 4 até 6 ou 7 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso, relativo ao peso total da emulsão. Origina-se aqui uma emulsão óleo-em-água estável ao armazenamento.

Em uma mistura do(s) polímero(s) da fórmula (I) com o emulsificante ou mistura de emulsificantes podem ser adicionados outros constituintes não-aquosos. É decisivo que os constituintes aquosos, como água, solução tampão ou regulador do pH aquoso sejam adicionados somente após a misturação do polímero ou dos polímeros da fórmula (I) com o emulsificante ou emulsificantes.

Como estabilidade a armazenamento na presente invenção pode-se compreender a propriedade das emulsões de acordo com a invenção de serem armazenáveis a uma temperatura de 23°C por pelo menos 1 semana, de preferência por pelo menos duas semanas sem misturação, e após o armazenamento produzir compostos adesivos que comparados com a preparação de um composto adesivo diretamente após a preparação da emulsão apresentam uma resistência a cisalhamento por tração que corresponde a pelo menos 20% da resistência a cisalhamento por tração sem armazenamento. Comumente as emulsões de acordo com a invenção mostram, no entanto, piores estabilidades a um armazenamento mais longo (nenhuma misturação após espaços de tempo de 4 até 6 meses) a temperaturas visivelmente mais elevadas (40°C). Comumente, o valor da resistência a cisalhamento por tração dos compostos adesivos que foram preparados com emulsões armazenadas por muitas semanas (por exemplo, 2 semanas), importa em mais do que 30%, na maior parte em mais do que 50% do valor sem armazenamento da emulsão.

Em um outro aspecto, a invenção apresenta o emprego das emulsões de acordo com a invenção para preparação de adesivos, massas de vedação, revestimentos e massas poliméricas moldadas, ou como adesivos, massas de vedação, os revestimentos e massas moldadas. É particu-

larmente preferido o emprego de tais emulsões para os propósitos mencionados, que contêm os polímeros terminados em α -sílica, auto-emulsionáveis, de acordo com a invenção.

As emulsões de acordo com a invenção são apropriadas para
5 um amplo campo de empregos no âmbito dos revestimentos tensoativos, adesivos e materiais de vedação. Particularmente apropriadas são as emulsões de acordo com a invenção, por exemplo, como adesivos de contato, adesivo 1K, adesivo 2K, adesivo de montagem, adesivo de borrifo, cola em bastão, massas de vedação, particularmente massas de vedação de rejunte
10 e para selar superfícies.

Objeto da invenção é, portanto, também o emprego das emulsões de adesivos, massas de vedação, agentes de revestimento de superfícies, massas de aplicação por espátula, ou para preparação de partes moldadas.

15 As emulsões de acordo com a invenção e os polímeros terminados em α -sílica são, por exemplo, apropriados como colas para plásticos, metais, espelhos, vidro, cerâmica, substratos minerais, madeira, couro, produtos têxteis, papel, papelão e borracha, sendo que os materiais podem ser respectivamente colados com si mesmos ou à vontade entre si.

20 No quadro de uma forma de execução da invenção, as emulsões de acordo com a invenção são formuladas, por exemplo, como colas de borrifo. Aqui o preparado de acordo com a invenção é introduzido juntamente com um respectivo agente expansor em um respectivo cartucho de borrifo.

No quadro de uma outra forma preferida de execução da presente
25 invenção as emulsões de acordo com a invenção são formuladas como colas em bastão. Aqui as emulsões de acordo com a invenção são misturadas aos respectivos espessantes. Espessantes apropriados são, por exemplo, Carbopol 672 (BF Goodrich), Softisan Gel (Contensio), Aerosil (Degussa), Sipernat (Degussa), Rilanit HT extra (Henkel), Rilanit espec. micro. (Henkel), Cutina HR (Henkel), GENUVISCO carrageen TPH-1 (Hercules), Klucel MF (Hercules), Millithix 925 (Milliken), Rheolate 204 (Rheox), (Roquette), Disorbene LC (Roquette), Disorbene M (Roquette), Permutex RM 4409

(Stahl), Stockosorb (Stockhausen), FAVOR PAC 230 (Stockhausen), T 5066 (Stockhausen), Wacker HDK H2000 (Wacker) e Wacker HDK V 15 (Wacker).

Além disso, são apropriadas as emulsões de acordo com a invenção e os polímeros terminados em α -silia auto-emulsificantes de acordo com a invenção por exemplo como vedação para plásticos, metais, espelhos, vidro, cerâmica, substratos minerais, madeira, couro, produtos têxteis, papel, papelão e borracha, sendo que os materiais respectivamente podem ser vedados uns com os outros ou à vontade.

As emulsões de acordo com a invenção e os polímeros de α -silia auto-emulsificantes de acordo com a invenção podem ser empregados também como agentes de revestimento tensoativos para superfícies de plástico, metal, vidro, cerâmica, materiais minerais, madeira, couro, produtos têxteis, papel, papelão, e borracha.

As emulsões de acordo com a invenção e os polímeros terminados em α -silia auto-emulsificantes de acordo com a invenção são, além disso, apropriados para preparação de quaisquer peças moldadas.

Um outro campo de emprego para as emulsões de acordo com a invenção e os polímeros terminados em α -silia auto-emulsificantes de acordo com a invenção é o emprego como massas para emassar tacos, orifícios ou fendas.

Um outro objeto da invenção é uma cola, um agente para revestimento de superfícies ou uma massa de vedação, preparado por emprego de uma emulsão de acordo com a invenção.

EXEMPLOS

25 Preparação do Polímero A

1530 g de Acclaim Poliol 18200 N (polipropilenoglicol com um índice OH de 5,5) foram drenados a 60°C e a 60 Pa (0,6 mbar) por 30 minutos. Em seguida arejou-se com nitrogênio e com superalimentação de nitrogênio 0,3 g de Tinstab BL 277 (= DBTL, Dilaurato de dibutilestanho) e em seguida adicionou-se 25,28 g de Geniosil XL 42 (isocianatometildimetóxi (metil) silano). Agitou-se posteriormente por 1 hora a 80°C até uma reação quantitativa. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 4,0 Pa.s (Método co-

ne/placa, viscosímetro CAP 2000 Brookfield, Cone 6, 50 rpm, 25 segundos)

Preparação do Polímero B

650,40 g PE (Liofol Polyester 218) foram drenados a 60°C e 120 Pa (1,2 mbar) por 45 minutos. Em seguida arejou-se com nitrogênio e adicionou-se sob supercondução de nitrogênio 400 g de Lupranat MCI (difenilmetano-2,4'-diisocianato). Após 60 minutos resfriou-se a 60°C. Em seguida adicionou-se 345,50 g de Geniosil XL 973 (N-fenilaminometil trimetoxissilano). Agitou-se posteriormente por 1 hora a 80°C até a reação quantitativa. O polímero B foi ainda introduzido quente nos cartuchos plásticos estanques a ar. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 4,6 Pa.s (Método cone/placa, viscosímetro CAP 2000 Brookfield, cone 6, 50 rpm, 25 segundos).

Preparação do Polímero C

409,14 g PTHF 650 (politetrahidrofurano com um índice OH de 175, obtênelo na BASF) foram drenados a 80°C e 300 Pa (3 mbar) por 60 minutos sob alimentação de argônio. Em seguida arejou-se com argônio e deixou-se resfriar a 300 Pa (3 mbar) por 60°C. Adicionou-se sob superalimentação de argônio 319,7 g de Lupranat MCI (difenilmetano-2,4'-diisocianato). Aqueceu-se por 10 minutos a uma temperatura de 75°C. Após extinção da reação exotérmica agitou-se posteriormente por 110 minutos a 75 °C. Em seguida adicionou-se a uma temperatura de 70°C sob argônio 275,60 g de Geniosil XL 973 (N-fenilaminometiltrimetoxissilano). Agitou-se posteriormente a 80°C até a reação quantitativa. O polímero C foi preenchido em cartuchos. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 3,4 Pa.s (Método Cone/placa, Viscosímetro CAP 2000 da Brookfield, cone 6, 50 rpm, 25 segundos).

Preparação do Polímero D

59,86 g PHDF com um índice OH de 179, obtênelo na BASF) e 24,69 g PEG 600 (Clariant polietilenoglicol 600 PU) com um índice OH de 186) foram drenados a 80°C e 3 mbar por 60 minutos sob alimentação de argônio. Em seguida arejou-se com argônio e deixou-se resfriar a 58°C. Sob alimentação de argônio adicionou-se 68,21 g de Lupranat MCI (difenilmetano-2,4'-diisocianato). Após extinção da reação exotérmica aqueceu-se a

uma temperatura de 80°C por 80 minutos. Em seguida adicionou-se a uma temperatura de 60°C sob argônio 50,26 g de Wacker SL 449025 (N-fenilamino-metildimetóxi(imetil)silano) e 4,85 g de Geniosil XL 973 (N-fenilamino-metilmethoxissilano). Agitou-se posteriormente a 75°C até a reação quantitativa. O polímero D foi preenchido sob argônio em tubos.

Preparação do Polímero E

150 g de PE (Liofol Poliéster 218) e 50 g de Jeffamina M-2070 (metóxi-poli(oxietileno/oxipropileno)-2-propilamina) foram drenados a 60°C e 80 Pa (0,8 mbar) por 30 minutos. Em seguida arejou-se com nitrogênio e 10 adicionou-se sob superalimentação de nitrogênio 98,05 g de Lupranato MCI (difenilmetano-2,4'-diisocianato). Após 60 minutos resfriou-se a 60°C. Em seguida adicionou-se 84,69 g de Geniosil XL 973 (N-fenilaminometil trimetoxissilano). Agitou-se posteriormente por 1 hora a 80°C até a reação quantitativa. O polímero E foi ainda introduzido a quente em tubos de alumínio revestidos. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 2,7 Pas (Método cone/placa, viscosímetro CAP 2000 Brookfield, cone 6, 50 rpm, 25 segundos).

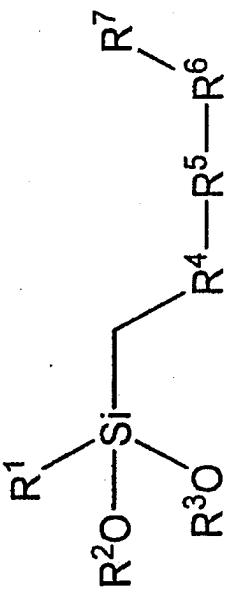
Preparação do Polímero F

95,16 g de PTHF (politetrahidrofurano com um índice de OH de 174, obtêivel na BASF) e 30 g de Jeffamina M-2070 (metóxi-poli(oxietileno/oxipropileno)-2-propilamina, obtêivel na Huntsman) foram drenados a 80°C e 300 Pa (3 mbar) por 60 minutos com alimentação de argônio. Em seguida arejou-se com argônio a 300 Pa (3 mbar) por 60 minutos sob alimentação de argônio e deixou-se resfriar a 78°C. Sob superalimentação de argônio adicionou-se 77,57 g de Lupranat MCI (difenilmetano-2,4'-diisocianato). Após extinção da reação exotérmica a reação foi aquecida a uma temperatura de 80°C por 110 minutos. Em seguida alimentou-se a uma temperatura de 70°C sob argônio 66,97 g de Geniosil XL 973 (N-fenilaminometil trimetoxissilano). Agitou-se posteriormente a uma temperatura de 80°C até a reação quantitativa (cerca de 2 horas). O polímero F foi preenchido sob argônio em tubos. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 30 1,6 Pa.s (Método cone/placa, Viscosímetro CAP 2000 de Brookfield, cone 6, 50 rpm, 25 segundos).

Preparação do Emulsificante I (reativo)

199,81 g de Jeffamina M-2070 (metóxi-polí(oxietileno/oxipro-pileno)-2-propilamina, 10PO/31EO, obtinível na Huntsman) e 16,26 g de Geniosil XL 42 (isocianatometildi-metóxi(metil)silano) foram pesados sob alimentação de argônio à temperatura ambiente. A uma temperatura de 80°C agitou-se posteriormente por 240 minutos. O produto I foi preenchido sob argônio em tubos. A viscosidade do fundido a 80°C foi de 0,9 Pa.s (Método cone/placa, viscosímetro de Brookfield CAP 2000, cone 6, 50 rpm, 25 segundos.

Tabela 1: Polímeros da Fórmula Geral (I):



| Polímero | R ¹ | R ² /R ³ | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ |
|----------|----------------|--------------------------------|--|----------------|---|---|
| A | Me | MeO | NH-CO | PPG | OC-NH | CH ₂ SiMe(OMe) ₂ |
| B | MeO | MeO | N(Ph)-CO-NH-oPh-CH ₂ -pPh-NH-CO | PE | OC-NH-pPh-CH ₂ -oPh-NH-CO-NH | CH ₂ Si(OMe) ₃ |
| C | MeO | MeO | N(Ph)-CO-NH-oPh-CH ₂ -pPh-NH-CO | PTHF | OC-NH-pPh-CH ₂ -oPh-NH-CO-NH | CH ₂ Si(OMe) ₃ |
| D | Me/MeO | MeO | N(Ph)-CO-NH-oPh-CH ₂ -pPh-NH-CO | PTHF/PEG | OC-NH-pPh-CH ₂ -oPh-NH-CO-NH | CH ₂ SiMe(OMe) ₂ |
| E | MeO | MeO | N(Ph)-CO-NH-oPh-CH ₂ -pPh-NH-CO | PE | OC-NH-pPh-CH ₂ -oPh-NH-CO-NH | [PO] ₆ [EO] ₂₉ Me |
| F | MeO | MeO | N(Ph)-CO-NH-oPh-CH ₂ -pPh-NH-CO | PTHF | OC-NH-pPh-CH ₂ -oPh-NH-CO-NH | [PO] ₆ [EO] ₂₉ Me |

Me : Metila; MeO : Metóxi;

Ph : Fenila; oPh : Orto-fenileno;

pPh : Para-fenileno; PPG : Radical Polipropilenoglicol;

PE: Radical Poliéster; PTHF : Radical Politetrahidrofurano;

PEG : Polietilenoglicol; PO : Radical propilenóxi; e EO: Radical etilenóxi.

Exemplo geral de Preparação para as Emulsões de acordo com a Invenção

10 g do polímero A, B, C ou D de acordo com a invenção são homogeneizados com o(s) emulsificante(s) (quantidades vide tabela 2) e opcionalmente outros aditivos não-aquosos (quantidades vide tabela 2) com 5 um Speedmixer (DAC 150 FVZ, obtenível na firma Hauschild) por 20 segundos a 2000 rpm/min. Em seguida 1 g da solução tampão ou, desde que nenhum tampão seja empregado, água é adicionada e agitada por mais 20 segundos. Depois, adiciona-se, porção por porção, o restante da solução tampão e/ou a água restante, agitando-se respectivamente por 20 segundos, 10 sendo formado um creme homogêneo.

O aditivo obtido facultativamente pode ser alimentado no início ou também posteriormente, dependendo do tipo do aditivo. Constituintes não-aquosos, portanto, já podem ser elaborados na mistura de polímeros emulficantes, antes de serem acrescentados constituintes aquosos, enquanto 15 que os constituintes aquosos são sempre misturados ao primeiro sistema polímero-emulsificante preparado a seguir.

No caso do emprego dos polímeros E e F auto-emulsionáveis procede-se como acima, entretanto opcionalmente desiste-se da adição de emulsificantes.

Tabela 2:

| Exemplo | Polímero [g] | | | | | Emulsificante [g] | | Água [g] | Sólido [% em peso] | pH | Aditivos [g] |
|---------|--------------|---|---|---|---|-------------------|-----|----------|-----------------------|-----|---|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | | |
| 1 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 4,8 | 70 | 5,8 | 0,02 HCl |
| 2 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 2,3 | 80 | 5,8 | 0,02 HCl; 0,8 K30 |
| 3 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 3,2 | 75 | 6,0 | 0,02 HCl; 0,8 K30 |
| 4 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 1,0 | 84 | 8,3 | 1,3 Solução Tampão A; 0,1 GF91; 0,02 DBTL |
| 5 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 1,8 | 82 | 5,9 | 1,3 Solução Tampão A; 3 Kronos |
| 6 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 1,1 | 84 | 5,9 | 1,3 Solução Tampão C; 1 Kronos |
| 7 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 1,8 | 82 | 5,9 | 1,3 Solução Tampão C; 3 Kronos. |
| 8 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,0 | 91 | 5,9 | 1,3 Solução Tampão A; 1 Kronos |
| 9 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 84 | 6,0 | 1,3 Solução Tampão A |
| 10 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,1 | 67 | 4,0 | 0,02 HCl; 0,8 K30 |
| 11 | 10 | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,6 | 65 | 4,0 | 0,01 HCl; 0,8 K30 |

Continuação da Tabela 2

| Exemplo | A | Polímero [g] | | | | Emulsificante [g] | | | | Água [g] | Sólido [% em peso] | pH | Aditivos [g] a saber Seqüência de formulação Ex. 26, 27*, 28* |
|---------|----|--------------|---|---|---|-------------------|------|------|-----|----------|-----------------------|----|--|
| | | A | B | C | D | E | F | G | H | | | | |
| 12 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 2,6 | 74 | 9,9 | | 0,8 K30; Dynasylan |
| 13 | 10 | | | | | | 0,15 | 0,15 | 1,3 | 80 | 9,0 | | 1,3 Solução Tampão A; 0,1 GF91; 0,02 DBTL |
| 14 | 10 | | | | | | 0,15 | 0,15 | 1,3 | 80 | 5,8 | | 1,3 Solução Tampão A |
| 15 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 2,6 | 79 | 4,7 | | 0,8 K30 |
| 16 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,1 | 67 | 4,0 | | 0,02 HCl; 0,8 K30 |
| 17 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 2,3 | 80 | 5,8 | | 0,02 HCl; 0,8 K30 |
| 18 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 1,4 | 79 | 9,4 | | 0,07 GF91; 1,5 Acusol |
| 19 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 0,0 | 83 | 6,5 | | 2,5 Mowiol |
| 20 | 10 | | | | | | 0,85 | 0,85 | 1,3 | 82 | 5,8 | | 1,3 Solução Tampão C |
| 21 | 10 | | | | | | 0,15 | 0,15 | 1,3 | 80 | 5,9 | | 1,3 Solução Tampão C |
| 22 | 10 | | | | | | 0,05 | 0,05 | 1,3 | 80 | 6,3 | | 1,3 Solução Tampão C |
| 23* | 10 | | | | | | 0,0 | 0,0 | 1,3 | 80 | nb | | 1,3 Solução Tampão C |
| 24 | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,0 | 80 | 6,5 | | (Polímero + Emulsificante) + água |
| 25* | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,0 | 80 | 7,5 | | (Água + Emulsificante) + Polímero |
| 26* | 10 | | | | | | 0,5 | 0,5 | 5,0 | 80 | 7,5 | | (Polímero + Água) + Emulsificante |

Continuação da Tabela 2

| Exemplo | A | B | C | D | E | F | G | H | I | Emulsificante [g] | Água [g] | Sólido [% em peso] | pH | Aditivos [g] |
|---------|----|----|---|---|---|---|---|---|---|-------------------|----------|--------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 27 | 10 | | | | | | | | | 2,0 | 0,0 | 64 | nb | 0,7 HPU; 7 Solução Tampão A |
| 28 | 10 | | | | | | | | | 1,0 | 5,2 | 67 | 6,1 | 0,6 HPU |
| 29 | 10 | | | | | | | | | 1,0 | 5,6 | 65 | 3,7 | 0,6 HPU; HCl |
| 30 | 10 | | | | | | | | | 1,0 | 0,0 | 73 | nb | 0,6 HPU; 4,0 Solução Tampão A |
| 31 | 10 | | | | | | | | | 0,5 | 4,4 | 69 | 7,4 | 0,6 HPU |
| 32 | | 10 | | | | | | | | 1,0 | 0,0 | 56 | nb | 0,6 HPU; 9,1 Solução Tampão A |
| 33 | | 10 | | | | | | | | 0,5 | 5,8 | 63 | 3,5 | 0,6 HPU; HCl |
| 34 | | 10 | | | | | | | | 1,0 | 0,0 | 67 | nb | 0,6 HPU; 5,6 Solução Tampão A |
| 35 | | 10 | | | | | | | | 1,0 | 0,0 | 67 | nb | 0,6 HPU; 5,6 Solução Tampão A |
| 36 | | | | | | | | | | 7,0 | 58 | 9,5 | 0,6 HPU; NaOH | |
| 37 | | | | | | | | | | 7,0 | 58 | 7,0 | | 0,6 HPU |
| 38 | | | | | | | | | | 0,0 | 56 | 6,0 | 0,6 HPU; 8,5 Solução Tampão A | |
| 39 | | | | | | | | | | 7,0 | 58 | 4,0 | | 0,6 HPU; HCl |
| 40 | | | | | | | | | | 0,0 | 56 | 4,8 | 0,6 HPU; 8,5 Solução Tampão B | |

Continuação da Tabela 2

| Exemplo | Polímero [g] | | | | | | Emulsificante [g] | | | Água [g] | Sólido [% em peso] | pH | Aditivos [g] |
|---------|--------------|---|----|----|----|---|-------------------|---|---|----------|-----------------------|-----|------------------------------|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | | | | |
| 41 | | | | 10 | | | | | | 0,0 | 61 | 5,5 | 6,8 Solução Tampão A; HCl |
| 42 | | | | 10 | | | | | | 0,0 | 65 | 4,7 | 5,9 Solução Tampão B |
| 43 | | | 10 | | | | | | | 10,6 | 48 | 6,3 | |
| 44 | | | | 10 | | | | | | 8,8 | 53 | 7,2 | |
| 45 | | | | 10 | | | | | | 10,0 | 50 | 7,0 | 0,5 HPU |
| 46 | | | | | 10 | | | | | 0,0 | 52 | 4,5 | 0,6 HPU; 10 Solução Tampão B |
| 47 | | | | | 10 | | | | | 0,0 | 58 | 5,8 | 8 Solução Tampão A |
| 48 | | | | | 10 | | | | | 0,0 | 58 | 4,8 | 8 Solução Tampão B |

Abreviações na Tabela 2:

Polímeros A, B, C, D, E e F: vide Tabela 1

G: Álcool graxo com 30 unidades de óxido de etileno (Disponil A3065, Firma Cognis);

5 H: Lauril éter sulfato de sódio (Disponil FE77, Firma Cognis);
I: aduto de metóxi(polioxietileno/polioxipropileno-2-propilamina (Jeffamina M2070, Firma Huntsman) com isocianatometil-dimetóxi-metil-silano (Geniosil XL42, Firma Wacker);

Solução Tampão A: dihidrogenofosfato de potássio/hidrogenofosfato de dissódio (92 : 8,5% em peso em água);

Solução Tampão B: dihidrogenofosfato de dissódio (5% em peso em água)/ácido cítrico (10% em peso em água) 2,2:1;

Solução tampão C: dihidrogenofosfato de potássio/hidrogenofosfato de dissódio (1:1, 5% em peso em água);

15 NaOH: lixívia de sódio (8% em peso);

HCl: Ácido clorídrico (10% em peso);

Kronos: Dióxido de titânio (Kronos 1001, Firma Kronos);

K30: polivinilpirrolidona (K30, firma Fluka, 40% em peso);

Acusol: poliacrilato (Acusol 801S, Firma Rohm/Haas, 2% em peso);

20 Mowiol: Álcool polivinílico (Mowiol 4-98, Firma Kuraray, 10% em peso);

GF91: N-aminoethyl, aminopropiltrimetoxissilano (GF91, Firma Wacker);

HPU: polímero de poliuretano (HPU DSX 1514, Firma Cognis, 40% em peso);

DBTL: Dilaurato de dibutilestanho (Tinstab BL 277, Firma Akzo);

25 Dynasylan: oligômero de siloxano

nb = não determinado

***: Exemplo de comparação

Avaliação das Emulsões dos Exemplos de 1 até 48

Estabilidade a Armazenamento:

30 As amostras foram armazenadas por diferentes espaços de tempo longos a 23°C ou 40°C em recipientes de vidro com fecho de rosca estanque a ar em uma estufa climatizada.

Após um armazenamento com êxito, as amostras foram visualmente observadas tendo em vista a estabilidade da emulsão. A emulsão foi denominada estável a armazenamento, quando nenhuma separação de fases visível foi reconhecível e a escoabilidade não apresentou nenhuma diferença significante.

A Tabela 3 mostra os tempos de armazenamento em semanas ou meses, nos quais não ocorreu nenhuma separação com êxito. Os tempos indicados são tempos mínimos. Já que algumas emulsões foram submetidas, imediatamente antes da submissão do presente pedido de patente, a um teste de armazenamento, um tempo de armazenamento de por exemplo "1 semana" diz apenas que a emulsão após 1 semana de armazenamento estava estável. Caso, após um determinado espaço de tempo ocorra uma decomposição, então ela é conhecida através da tabela 3.

Adicionalmente, como parâmetro da resistência ao cisalhamento por tração, um composto de cola preparado por meio das emulsões é determinado diretamente após a preparação da emulsão, ou após 1 ou 2 semanas de armazenamento a 25°C - como descrito a seguir.

Resistência ao Cisalhamento por Tração

A resistência ao cisalhamento por tração foi realizada por determinação da resistência a rasgo de colas, em concordância com as DIN 53283 e DIN 53281.

Aqui foram preparados para cada teste dois corpos de prova (25 x 100 mm) de madeira de faia maciça. A superfície a ser colada (25 x 100 mm) é pintada de um lado com a emulsão a ser testada e fixada com dois pregadores de roupa. Os corpos de prova são armazenados à temperatura ambiente (25°C) por 7 dias. Em seguida eles são rasgados com uma máquina de laceração da firma Zwick, modelo de máquina de teste universal (número do tipo 144501, admissão de força de 10 kN) assim como corpos de teste de madeira de faia com uma superposição de 20 mm de comprimento e 25 mm de largura e uma velocidade de 15 mm/minutos. A resistência ao cisalhamento medida é determinada em N/mm².

A Tabela 4 nos dá a proporção da resistência ao cisalhamento

dos compostos adesivos, que foram preparados após o armazenamento das emulsões, relativo à resistência ao cisalhamento por tração de compostos adesivos, que logo após a preparação das emulsões foram preparadas, em "% do valor inicial". Um valor de 80% significa aqui, que 80% da resistência ao cisalhamento por tração são obtidos no emprego de uma emulsão armazenada, em comparação a uma emulsão imediatamente empregada.

5 **Tabela 3 - Estabilidades a Armazenamento/ Tempos Mínimos de armazenamento**

| Tempo mínimo de Armazenamento a 23°C | Emulsões do Exemplo Nº |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| >4 Monate | 1-5, 9, 17, 20, 45 |
| >4 Monate | 6-8, 18, 24, 27, 30, 34-38 |
| >4 Monate | 10-12, 16, 21, 22, 31, 33, 39, 40 |
| >4 Monate | 13-15, 19, 28, 41, 42, 43, 48 |
| >4 Monate | 46 |
| Destruição após 2 semanas | 25*, 26* (Seqüência de Formulação) |
| Destruição após 1 dia | 23* (Nenhuma adição de emulsificante) |
| 3 Meses | 32, 43, 47 |
| 2 Meses | 29 |
| 1 Mês | 44 |
| Tempo mínimo de Armazenamento a 40°C | Emulsões do Exemplo Nº |
| >4 Monate | 2, 3 |
| >4 Monate | 1, 4, 5 |
| >4 Monate | 27, 45 |
| >4 Monate | 37-39 |
| >4 Monate | 30, 34, 35 |
| >4 Monate | 40-42, 48 |
| 1 Mês | 32 |
| 5 Meses | 33 |

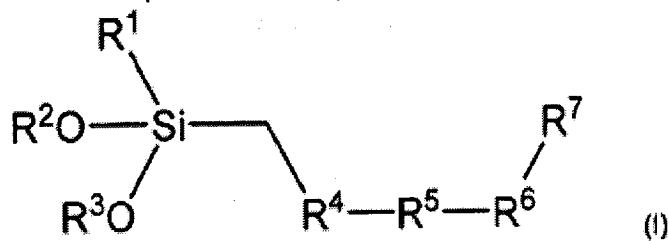
Tabela 4

Resistências a cisalhamento por Tração em comparação percentual com
ligas adesivas de emulsões não armazenadas

| Emulsão do Exemplo nº | Resistência à tração por cisalhamento das emulsões de liga de cola armazenadas | |
|-----------------------|--|----------------------------------|
| | Tempo de Armazenamento 1 semana | Tempo de Armazenamento 2 semanas |
| 27 | 55,6 | 66,7 |
| 28 | Não determinado | 27,3 |
| 29 | Não determinado | 75,8 |
| 30 | 58,1 | Não determinado |
| 31 | Não determinado | 45,0 |
| 32 | 72,5 | Não determinado |
| 33 | Não determinado | 107,5 |
| 34 | 19,1 | Não determinado |
| 36 | 65,4 | 63,5 |
| 37 | 57,7 | 55,8 |
| 38 | 51,1 | Não determinado |
| 39 | 85,7 | 76,8 |
| 40 | Não determinado | 68,9 |
| 41 | 73,5 | 63,3 |
| 42 | 62,1 | 60,6 |
| 43 | Não determinado | 70,3 |
| 44 | Não determinado | 56,6 |
| 45 | 25,0 | 25,0 |
| 46 | 88,1 | Não determinado |
| 47 | 96,7 | 87,0 |
| 48 | 87,5 | 80,0 |

REIVINDICAÇÕES

1. Emulsão aquosa, estável ao armazenamento de um ou mais polímeros caracterizada pelo fato de que possui a fórmula geral (I):



na qual

- 5 R₁ é um grupo alquila ou grupo alcóxi, com 1 até 4 átomos de carbono, de 5 cadeia reta ou ramificada,
- 10 R₂ e R₃ independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono,
- 15 R₄ e R₆ independentemente um do outro, são grupos de ligação orgânicos, divalentes, 10
- 20 R₅ é um radical polimérico divalente hidrófobo; e R₇ é um radical CH₂SiR₁(OR₂)(OR₃), no qual R₁, R₂ e R₃ possuem os significados acima, ou R₇ representa um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua;
- 25 onde a emulsão possui um valor de pH de 2 até 11 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso relativo ao peso total da emulsão, e a emulsão contém um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, que são passíveis de formação de uma emulsão óleo- em -água; e onde, no caso em que R₇ é um radical que fornece ao polímero da fórmula geral (I), a propriedade de se auto-emulsificar em água, sob formação de uma emulsão óleo em- água, pelo menos uma parte do emulsificante ou dos emulsificantes é substituída por polímeros da fórmula (I),
- sendo que a emulsão é obtêivel por misturação das frações de emulsão aquosa em uma mistura do ou dos emulsificantes e o ou os polímero(s) da fórmula geral (I).

2. Emulsão de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo

fato de que o(s) emulsificante(s) aniónico(s) e/ou não-iônico(s), ou suas misturas, apresentam um valor HLB de 8 até 18, de preferência 8 até 15.

3. Emulsão de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que R_7 representa $-\text{[propilenóxi]}_n\text{[etilenóxi]}_m-R_8$, sendo que n , m 5 e R_8 são escolhidos de tal forma que o valor do equilíbrio da hidrofilia-lipofilia da respectiva amina $\text{H}_2\text{N}-\text{[propilenóxi]}_n\text{[etilenóxi]}_m$ possui um valor de 8 até 15, e R_8 é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

4. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10 3, caracterizada pelo fato de que R_1 representa metila, etila, metóxi ou etóxi, e R_2 e R_3 independentemente um 10 do outro representam metila ou etila.

5. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que R_4 e R_6 independentemente um do outro representam um grupo uréia e/ou grupo de ligação divalente contendo grupos uretano.

15 6. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizada pelo fato de que R_4 e R_6 representam um radical $-\text{NR}_9\text{-}(\text{CO})\text{-R}_{10}$, sendo que o radical R_{10} está ligado a R_5 , e R_9 representa hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado com 1 até 6 átomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos de carbono, 20 ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono; e 20 R_{10} representa uma ligação simples ou um radical $-\text{NR}_{11}\text{-R}_{12}$, no qual o radical R_{12} está ligado a R_5 , e

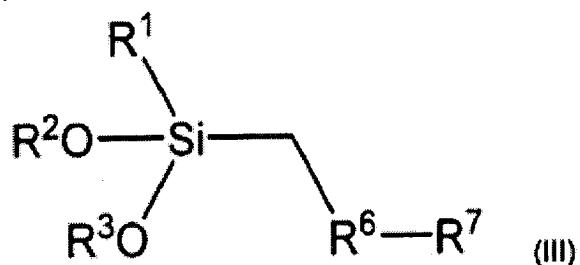
25 R_{11} representa hidrogênio, um grupo alquila linear ou ramificado com 1 até 6 átomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos de carbono ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono; e R_{12} representa um grupo $-\text{R}_{13}\text{-(NH)}_r\text{-(CO)}$ com $r = 0$ ou 1 , onde R_{13} representa um grupo alquilarila com 6 até 11 átomos de carbono, um grupo aralquila com 6 até 11 átomos de carbono, ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono, sendo que o grupo CO está ligado a R_5 .

30 7. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que R_5 representa um radical divalente de um polipropilenoglicol, politetrahidrofurano, poliéster, poliacrilato, polimetacrilato,

policianacrilato, poliestireno, poliamida, acetato de polivinila, policaprolactama, policaprolactona, polibutadieno, polietileno, policloreto de vinila, poliacrilamida, poliacrilonitrila, polietilenoteraftalato, policarbonato, polissulfeto, poliétercetona, resinas epóxido, resinas de fenolformaldeído, poliuretano, polisioxano ou um copolímero de monômeros dos polímeros mencionados.

5 loxano ou um copolímero de monômeros dos polímeros mencionados.

8. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que o ou os emulsificante(s) é(são) escolhido(s) do grupo que consiste em emulsificantes aniónicos e não-iônicos e compostos da fórmula (III):



10 na qual

R₁ é um grupo alquila ou grupo alcóxi, com 1 até 4 átomos de carbono, de cadeia reta ou ramificada,

R_2 e R_3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono,

15 R_6 é um grupo de ligação orgânico; e

R₇ representa um radical, que fornece ao composto de fórmula geral (III) a 15 propriedade de atuar como emulsificante óleo-em-água na água

9. Emulsão de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que R_7 representa $-\text{[propilenóxi]}_n\text{[etilenóxi]}_m-R_8$, sendo que n , m , e R_8 são escolhidos de modo que o valor do equilíbrio da hidrofilia-lipofilia da respectiva amina $H_2N-\text{[propilenóxi]}_n\text{[etilenóxi]}_m-R_8$ possui um valor de 8 até 15, e R_8 é um radical 20 alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

10. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o teor de emulsificante é menor do que 25% em peso, de preferência menor do que 20% em peso, particularmente preferido menor do que 15% em peso relativo ao peso total da emulsão.

11. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 10, caracterizada pelo fato de que R₁ representa metila, etila, metóxi ou etóxi, e

R₂ e R₃ independentemente um do outro representam metila ou etila,

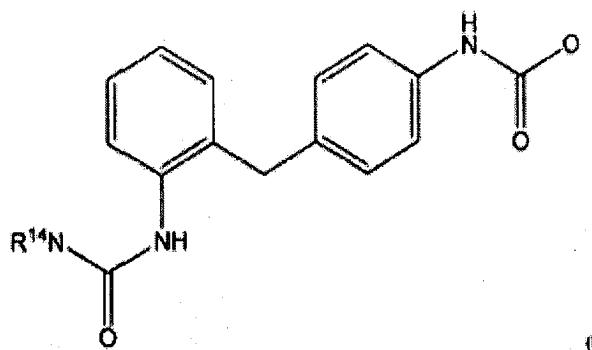
R₄ e R₆ independentemente um do outro representam grupos de ligação di-valentes

5 contendo grupos uréia e/ou grupos uretano,

R₅ é um radical politetrahidrofurano divalente ou poliéster; e 5

R₇ representa um radical -[propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R₈, sendo que n, m e R₈ são escolhidos de tal forma que o valor do equilíbrio da hidrofilia- lipofilia da respectiva amina H₂N-[propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R₈ possui um valor de 8 até 10 15, e R₈ é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

12. Emulsão de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que R₄ e R₆ independentemente um do outro representam um grupo de fórmula (II):



15 sendo que a ligação a R₅ ocorre via o grupo uretano e R₁₄ representa hidrogênio, um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 6 átomos de carbono, um grupo cicloalquila com 4 até 6 átomos 15 de carbono ou um grupo arila com 5 até 10 átomos de carbono.

13. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 20 a 12, caracterizada pelo fato de que o valor do pH da emulsão representa 3 até 10, de preferência 4 até 9, particularmente preferido 4 até 7, e muito particularmente preferido 4 até 6.

14. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizada pelo fato de que além do polímero de fórmula (I), na 25 qual R₇ representa um radical, que fornece ao polímero de fórmula geral (I) a

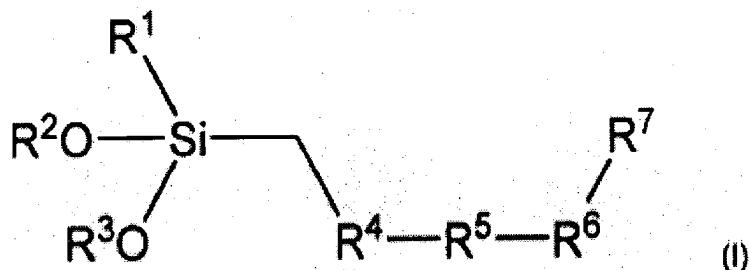
propriedade de se auto-emulsionar em água com formação de uma emulsão óleo-em-água, não está contido nenhum outro emulsificante.

15. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizada pelo fato de que contém uma mistura de emulsificante 5 aniónico e não-iônico.

16. Emulsão de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que o radical polimérico hidrófobo, divalente R_5 é um radical polimérico ou um radical de politetrahidrofurano.

17. Emulsão de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 1 a 16, caracterizada pelo fato de que adicionalmente contém um ou mais componentes escolhidos de preenchedores, pigmentos, colóides de proteção, reguladores do pH, substâncias tampão, promotores de adesão, espessantes, catalisadores, formadores de filme, amaciantes, estabilizadores redox, estabilizadores UV, ou agentes que influenciam a viscosidade.

15 18. Processo para preparação de uma emulsão como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, caracterizado pelo fato de que é preparada uma mistura de um ou mais polímeros da fórmula geral (I):



na qual

20 20 R_1 é um grupo alquila ou grupo alcóxi, com 1 até 4 átomos de carbono, de cadeia reta ou ramificada,

R_2 e R_3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono,

R_4 e R_6 independentemente um do outro, são grupos de ligação orgânicos,

25 20 divalentes,

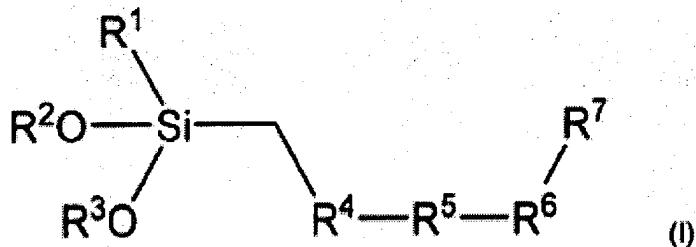
R_5 é um radical polimérico divalente hidrófobo; e

R_7 é um radical $CH_2SiR_1(OR_2)(OR_3)$, no qual R_1 , R_2 e R_3 possuem os signifi-

cados acima ou R_7 representa um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua, e que são capazes, com um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, de formação de uma emulsão óleo-emágua; e onde, para o caso de que R_7 represente um radical, que fornece ao polímero de fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua, pelo menos uma fração do emulsificante ou dos emulsificantes é substituída por polímeros de fórmula (I), e essa mistura é misturada aos constituintes aquosos da emulsão, sendo que é ajustado um valor de pH de 2 até 11 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso relativo ao peso total da emulsão.

19. Uso das emulsões como definidas em qualquer uma das reivindicações de 1 a 17, ou obtidas pelo processo como definido na reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que é para a preparação de colas, massas de vedação, materiais de revestimento de superfícies e massas poliméricas moldáveis ou como colas, massas de vedação, materiais de revestimento de superfícies e massas poliméricas moldáveis.

20. Polímero terminado em α -silano, caracterizado pelo fato de que possui a fórmula geral (I):



20 na qual

R_1 é um grupo alquila ou grupo alcóxi, com 1 até 4 átomos de carbono, de cadeia reta ou ramificada,

R_2 e R_3 independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono,

25 R_4 e R_6 independentemente um do outro, são grupos de ligação orgânicos, divalentes,

R_5 é uma estrutura principal polimérica divalente hidrófoba; e

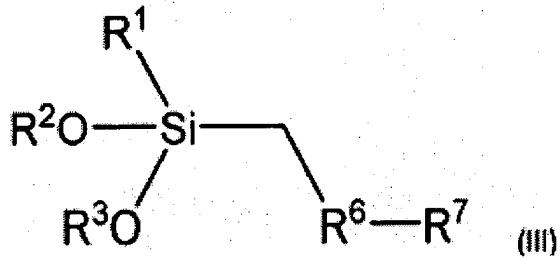
R₇ representa um radical, que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a 25 propriedade de se auto-emulsificar sob formação de uma emulsão óleo em água;

21. Polímero terminado em α -silila de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que R₇ representa um radical que se deriva de um composto que possui um valor de HLB de 8 até 18.

22. Polímero terminado em α -silila de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que R₇ representa um radical -[propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R₈, sendo que n, m e R₈ são escolhidos de tal forma 10 que o valor do HLB da respectiva amina H₂N-[propilenóxi]_n[etilenóxi]_m-R₈ possui um valor de 8 até 15, e R₈ é um radical alifático, um grupo hidróxi ou um grupo amino.

23. Uso do polímero terminado em α -silila de um polímero auto-emulsificante, como definido em qualquer uma das reivindicações 20 a 22, 15 caracterizado pelo fato de que são auto-emulsificáveis em colas, massas de vedação, composições de revestimento de superfícies ou massas moldadas poliméricas.

24. Derivado de polióxialquileno terminado em α -silila, caracterizado pelo fato de que possui a fórmula geral (III):



20 na qual

R₁ é um grupo alquila ou grupo alcóxi, com 1 até 4 átomos de carbono, de cadeia reta ou ramificada, R₂ e R₃ independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R₆ é um grupo de ligação orgânico divalente; e R₇ representa um radical, que 25 fornece ao polímero da fórmula geral (III) a propriedade de se auto-emulsificar em água como emulsificante óleo-emágua.

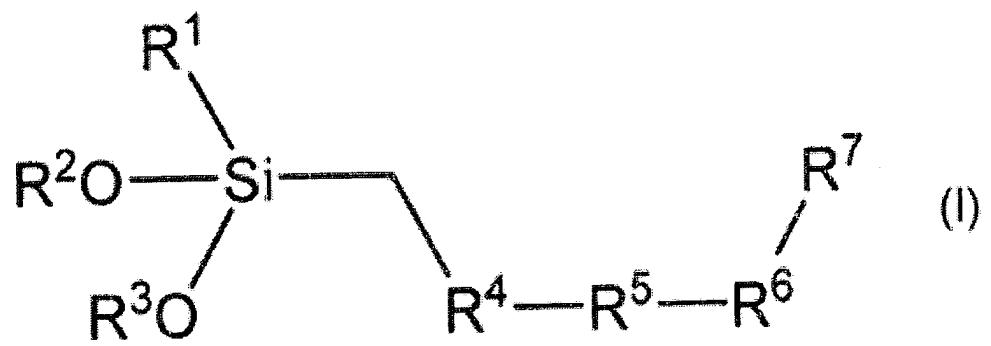
25. Derivado de polióxialquileno terminado em α -silila de acordo

com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que R₇ representa um radical que se deriva de um composto que possui um valor HLB de 8 até 15.

26. Derivado de polióxialquileno terminado em α -silila de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que R₇ representa um radical $-[\text{propilenóxi}]_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}_8$, sendo que n, m e R₈ são escolhidos de modo que o valor HLB da respectiva amina é $\text{H}_2\text{N}-[\text{propilenóxi}]_n[\text{etilenóxi}]_m-\text{R}_8$ 8 até 15, e R₈ é um radical alifático, um grupo hidróxi, ou um grupo amino.

27. Uso do derivado de polióxialquileno terminado em α -silila, como definido em qualquer uma das reivindicações 24 a 26, caracterizado pelo fato de ser um emulsificante reativo, em colas, massas de vedação, composições de revestimento de superfície ou massas moldáveis poliméricas.

28. Colas, massas de vedação, composições de revestimento de superfícies, ou massas moldadas poliméricas, caracterizadas pelo fato de que contém uma ou mais das emulsões como definidas em qualquer uma das reivindicações 1 a 17, e/ou contendo um ou mais dos polímeros terminados em α -silila segundo as reações de 20 até 22 e/ou contendo um ou mais derivados de polióxialquileno terminados em α -silila como definidas em qualquer uma das reivindicações 24 a 26.



RESUMO

Patente de Invenção: "**EMULSÃO AQUOSA DE POLÍMEROS ESTÁVEL AO ARMAZENAMENTO, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO E USO DA MESMA, POLÍMERO TERMINADO EM ALFA-SILANO, DERIVADOS DE POLIOXIALQUILENO TERMINADOS EM ALFA-SILILA, USO DOS MESMOS E COLAS, MASSAS DE VEDAÇÃO, COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE SUPERFÍCIES, OU MASSAS MOLDADAS POLIMÉRICAS**".

A presente invenção refere-se a uma emulsão aquosa, estável ao armazenamento, de um ou mais polímeros de fórmula geral (I) na qual R¹ é um grupo alquila ou grupo alcóxi, de cadeia reta ou ramificada, com 1 até 4 átomos de carbono R² e R³ independentemente um do outro são um grupo alquila de cadeia reta ou ramificada com 1 até 4 átomos de carbono, R⁴ e R⁶, independentemente um do outro são grupos de ligação orgânica divalente, R⁵ é um radical polimérico divalente hidrófobo; e R⁷ é um radical CH₂SiR¹(OR)₂(OR)₃, no qual R¹, R² e R³ possuem o significado acima, ou R⁷ representa um radical que fornece ao polímero de fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação da emulsão óleo-emágua, sendo que a emulsão possui um valor de pH de 2 até 11 e um teor de sólidos de 40 até 95% em peso relativo ao peso total de emulsão, e a emulsão contém um ou mais emulsificantes aniónicos e/ou não-iônicos, que são passíveis de formação de uma emulsão óleo-emágua; e sendo que, no caso de que R⁷ representa um radical que fornece ao polímero da fórmula geral (I) a propriedade de se auto-emulsificar em água com formação de uma emulsão óleo-emágua, pelo menos uma parte do emulsificante ou dos emulsificantes é substituída por polímeros da fórmula (I), sendo que a emulsão é obtêivel por misturação das frações de emulsão aquosa em uma mistura do ou dos emulsificantes e do ou dos polímero(s) de fórmula geral (I). Além disso, a invenção refere-se a um processo para preparação das emulsões, ao emprego das emulsões como colas, massas de vedação, massas de revestimento de superfícies e massas poliméricas moldáveis.