



(I P) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91404 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C08G018/42 A

C08G018/08 B

C09J175/08 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) *Data de depósito:* 1989.08.08

(30) *Prioridade:* 1988.08.12 DE 3827378

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.03.08

(45) *Data e BPI da concessão:*
10/94 1994.10.10

(73) Titular(es):

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN

HENKELSTRASSE 67 D-40 589 DUSSELDORF

DE

(72) Inventor(es):

WOLFGANG KLAUCK

DE

GERHARD GIERENZ

DE

RAINER HOFER

DE

ROLAND GRUTZMACHER

DE

(74) Mandatário(s):

AMÉRICO DA SILVA CARVALHO

RUA CASTILHO 201 3º AND. ESQ. 1070 LISBOA

PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COLA-TUDO DOMÉSTICA À BASE DE POLIURETANO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 91 404

REQUERENTE: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, industrial, com sede em 4000 Düsseldorf, Henkelstrasse 67, República Federal da Alemanha.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COLA-TUDO DOMÉSTICA A BASE DE POLIURETANO "

INVENTORES: Rainer Höfer, Gerhard Gierenz, Wolfgang Klauck, Roland Grützmacher.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha em 12 de Agosto de 1988, sob o nº. P 38 27 378.0.

Wifama

P.I.Nº.91.404

MEMÓRIA DESCRITIVA DO INVENTO

para

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DUMA COLA-
-TUDO DOMÉSTICA À BASE DE POLI-
URETANO"

que apresenta

HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN, alemã, in-
dustrial, com sede em 4000 Düsseldorf, Henkel
strasse 67, República Federal da Alema-
nha

RESUMO:

A presente invenção refere-se ao processo para a preparação duma cola-tudo doméstica com base numa dispersão aquosa de poliuretano, essencialmente transparente e predominantemente isento de dissolventes, que resulta da reacção de:

- uma mistura de polióis constituídos total ou parcialmente por politetra-hidrofurano,
- um componente de isocianato bifuncional ou polifuncional utilizado nas proporções OH:NCO de 1:0,5 e 1:2,0, preferivelmente 1:1,0 até 1:1,7 e especialmente 1:1,05 até 1:1,6,
- um componente funcional apto a formar sais em solução aquosa, e,

- 2 -
Wifama

- eventualmente um agente de aumento de cadeia.

A invenção refere-se à utilização, como colas-tudo domésticas, de dispersões de poliuretano especiais, essencialmente transparentes, aquosas e, pelo menos predominantemente, isentas de dissolventes.

As colas-tudo domésticas - também designadas colas para todos os fins - têm o objectivo de colar uma grande diversidade de substratos de uso doméstico diário (papel, cartão, fotografias, textéis, couro, feltro, ráfia, cortiça, folhas metálicas, metais como por exemplo alumínio e ferro, porcelana, cerâmica, vidro, madeira, diversos plásticos, como também por exemplo espuma de poliestireno). Neste caso é de esperar que sobre esta grande diversidade de substratos, que se diferem na sua estrutura superficial tanto química como fisicamente, e que geralmente não são submetidos antes da colagem a qualquer tratamento especial da superfície, se obtenha uma acção de aderência suficiente.

Em comparação com o grande número de classes e naturezas das colas que são utilizadas na indústria e em trabalhos domésticos, há apenas um reduzidíssimo número de substâncias que preenchem as altas exigências postas à universalidade de uma cola-tudo doméstica. Encontraram-se uma ampla utilização nestes casos apenas o polivinilacetato e os seus copolímeros que correntemente são apresentados em solução, ou como dispersão para a colagem de madeira.

A exigência de universalidade representa para uma cola um critério de escolha particularmente difícil. Signi-

Winfried - 3 -

fica em última análise que as moléculas da cola têm que possuir alta afinidade, tanto a superfícies polares como não polares, e na mesma intensidade. A indicação de que uma determinada substância é apropriada como cola não dá pois qualquer indicação ao especialista se a mesma também pode ser utilizada como cola-tudo doméstica.

Além da exigência de universalidade, as colas-tudo domésticas devem satisfazer adicionalmente também às pretensões de serem neutras em cheiro, isenta de dissolventes, transparentes e susceptíveis de obtenção em formulação aquosa. Estas formulações devem no entanto conduzir simultaneamente a colas cuja película seca possua também uma determinada resistência à água. Além disso estas colas de base aquosa devem estar também em condições de colar substratos dificilmente coláveis, como plásticos.

Este perfil de exigências não pode ser satisfeito em todos os seus pontos, nem pelos aglutinantes à base de polivinilacetato e copolímeros de vinilacetato, até agora os aglutinantes preferidos para as colas-tudo, nem por substâncias de alternativa como nitrocelulose. Na verdade o polivinilacetato pode ser preparado na forma de dispersões aquosas sem dissolventes, mas estas dispersões não são transparentes, pelo contrário são branco leitosas. Apresentam boas propriedades de utilização, por exemplo, quando aplicadas como cola de madeira. Também os acrilatos e estireno-acrilatos, bastante expandidos como colas de dispersão, não existem no comércio na forma de colas domésticas transparentes com as propriedades mencionadas.

Descobriu-se agora, surpreendentemente, que se prestam como colas para todos os fins formas de realização especialmente escolhidas de dispersões aquosas de poliuretano, já conhecidas há algumas décadas. Estas dispersões de poliuretano consistem em aductos de isocianatos polifuncionais

- 4 -
Wifama

em compostos de oxidrilo polifuncionais que contêm componentes condensados que, em solução aquosa, são capazes de formar sais.

Na patente publicada alemã 1 595 602 reportada ao ano de 1966, descreve-se de forma geral um processo para a preparação de dispersões de poliuretano modificadas cationicamente, que contêm como componente dispersante grupos amônio quaternário numa quantidade de pelo menos 0,21 %. A referida patente publicada cita inúmeros poliois, inúmeros compostos de isocianato e inúmeros componentes cationicos formadores de sais como agentes de modificação. São ainda mencionados também os agentes de aumento de cadeia aqui comuns. De acordo com o processo ali revelado é possível preparar soluções coloidais de associados, praticamente opticamente transparentes, que produzem películas não aderentes ou aderentes. Refere-se também genericamente e sem mais pormenores a utilização dos produtos como colas.

A vasta divulgação da patente DE 1 595 602 abrange tanto dispersões de poliuretano nas quais se utilizam como componentes com oxidrilo funcional os poliésteres, como também aquelas em que se utilizam poliéteres ou poliacetais. As dispersões de poliuretano à base de poliuretanos que são sintetizados a partir de poliésteres de oxidrilo funcional são, todavia, pouco adequadas como colas-tudo domésticas, porque em armazenagem sofrem hidrólise e conseqüentemente não possuem a exigida estabilidade de armazenagem. As dispersões de poliuretano cujo componente com oxidrilo funcional tem como base óxido de polietileno e/ou óxido de propileno, não são também apropriadas como colas para todos os fins porque apresentam uma má aderência a superfícies de plástico e, conseqüentemente, não reúnem as condições exigidas para universalidade.

A especificação DE 1 595 602 designa precisamente

como um poliol possível o politetrahidrofurano. No entanto não se encontra ali qualquer indicação de que precisamente este poliol constitua uma base apropriada para dispersões de poliuretano para colas-tudo domésticas.

É conhecida do pedido de patente japonesa publica do nº. 62 (1987)-112676, divulgado em 23.05.1987, uma cola aquosa de poliuretano que compreende uma dispersão aquosa de poliuretano que foi preparada por reacção de um politetrahidrofuranodiol com um isocianato polifuncional. Mais concretamente, a especificação japonesa publicada refere que o politetrahidrofuranodiol (peso molecular 400 a 2000) reage com diisocianatos orgânicos e com um ácido dimetilol-alcanoico, é submetido a um passo de aumento da cadeia com hidrazina e, depois da neutralização com uma amina terciária, reage com um epóxido solúvel em água ou com uma aziridina solúvel em água. O pedido de patente japonesa revela pois um sistema de cola de 2 componentes. A secagem é obtida reticulando-se o poliuretano, com os seus grupos carboxilo terminais, por meio do poliepóxido ou poliaziridina. A patente japonesa não dá qualquer indicação sobre o facto de estas dispersões de poliuretano poderem ser utilizadas por si só, vantajosamente, como colas-tudo domésticas. A cola de 2 componentes de acordo com a patente japonesa, pelo contrário, não pode ser utilizada como cola-tudo visto que, ao misturarem-se os 2 componentes, a estabilidade em armazenagem não deve ser prejudicada.

O objectivo da invenção é pois mostrar que dispersões especiais de poliuretano, aquosas, transparentes, satisfazem às complexas e em parte contraditórias exigências acima enumeradas para colas-tudo domésticas.

O objecto da invenção é a utilização de uma dispersão aquosa de poliuretano de um componente, essencialmente transparente e, pelo menos predominantemente, isenta de

6 -
Wifama

dissolventes, à base dos produtos de reacção de

- uma mistura de poliois, total ou parcialmente constituída por politetrahidrofurano,
- um componente isocianato bifuncional ou polifuncional utilizado neste caso na proporção OH:NOC de 1:0,5 até 1:2,0, de preferência 1:1,0 até 1:1,7 e especialmente de 1:1,05 até 1:1,6,
- um componente funcional apto a formar sais em solução aquosa, e
- eventualmente um agente de aumento de cadeia, como cola-tudo doméstica.

Os poliuretanos que constituem a base das dispersões de poliuretano utilizadas de acordo com a invenção baseiam-se numa mistura de poliois formada, total ou parcialmente, por politetrahidrofurano, devendo o teor de politetrahidrofurano, referido à mistura de poliois, não ser menor do que 30% e de preferência não ser menor do que 70% em peso. Por politetrahidrofurano entende-se aqui poliéteres que podem ser obtidos, teoricamente ou de facto, por uma polimerização com abertura do anel de tetrahidrofurano, e possuindo em ambas as extremidades da cadeia, em cada uma, um grupo hidroxilo. Os produtos apropriados têm neste caso um grau de oligomerização de cerca de 1,5 a 150 e de preferência de 5 a 100.

Além do politetrahidrofurano-diol, ou em vez deste, também podem ser utilizados os compostos análogos nos quais as unidades tetrahidrofurano que tomam parte na construção dos poliois estão substituídas até 50% por óxido de etileno ou óxido de propileno. Entre estes compostos são preferidos aqueles que são formados a partir de 25 a 30% molar de unidades óxido de etileno e 75 a 70% molar de unidades

- 7 -
W. F. A. M.

óxido de tetrahydrofurano. Além dos dióis à base de tetrahydrofurano também podem ser utilizados conjuntamente as diaminas análogas.

Os politetrahydrofuranopolióis que estão na base das dispersões de poliuretano utilizadas de acordo com a invenção podem ainda ser substituídos até 70% em peso por outros polióis correntemente utilizados em composições desta natureza. Muito genericamente é válido neste caso que estes outros polióis têm que dispor de pelo menos 2 átomos de hidrogénio reactivos e ser essencialmente lineares, podendo o seu peso molecular situar-se entre 300 e 20 000, de preferência entre 500 e 6 000. São preferidos no presente caso poliésteres, poliacetais, poliéteres, politioéteres, poliamidas e/ou poliéster-amidas que possuem, cada um, em média 2 a 4 grupos hidroxilo.

Como poliéteres citam-se por exemplo os produtos de polimerização do óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, assim como os seus produtos de polimerização mista ou de enxerto, assim como os poliéteres que são obtidos por condensação de álcoois polifuncionais ou as suas misturas, e os que são obtidos pela alcoxilação de álcoois, aminas, poliaminas e aminoálcoois polifuncionais. Também podem ter aplicação polipropilenoglicol isotáctico.

Como poliacetais interessam por exemplo os compostos que podem ser preparados a partir de glicóis, como por exemplo dietilenoglicol, trietilenoglicol, 4,4'-dioxietoxi-difenil-dimetilmetano, hexanodiol e formaldeído. Também se podem preparar poliacetais adequados por polimerização de acetais cíclicos.

Entre os politioéteres salientam-se em especial os produtos de condensação de tiodiglicol consigo próprio e/ou com outros glicóis, ácidos dicarboxílicos, formaldeído, áci-

dos aminocarboxílicos ou aminoálcoois. Consoante os cocomponentes trata-se entre estes produtos de politioéter, politioéteres mistos, politioeterésteres, politioéteresteramidas. Estes compostos de polihidroxilo também podem ser empregues numa forma alquilada ou em mistura com agentes de alquilação.

Entre os poliésteres, poliesteramidas e poliamidas contam-se os que são obtidos a partir de ácidos carboxílicos saturados ou ionsaturados, polifuncionais, ou dos seus anidridos, e de álcoois, aminoálcoois, diaminas, poliaminas polifuncionais saturados ou insaturados, e as suas misturas, predominantemente condensados lineares, bem como por exemplo politereftalatos ou policarbonatos. Também são utilizáveis poliésteres formados a partir de lactonas, por exemplo caprolactona, ou a partir de ácidos hidroxicarboxílicos. Os poliésteres podem possuir grupos terminais hidroxilo ou carboxilo. Para a sua síntese podem utilizar-se também como componentes álcool polímeros de alto peso molecular ou condensados, como por exemplo poliéteres, poliacetais, polioximetileno.

Também são utilizáveis compostos de polihidroxilo contendo já grupos uretano ou ureia, bem como eventualmente poliois naturais modificados, tais como óleo de rícino. Basicamente interessam também compostos polihidroxilados que possuam átomos de azoto básicos, por exemplo aminas primárias polialcoxiladas ou poliésteres ou politioéteres que contenham condensadas alquil-dietanolamina. Ainda podem ser utilizados poliois que podem ser produzidos por abertura de anel total ou parcial de triglicéridos epoxidados com compostos de hidroxilo primários ou secundários, por exemplo o produto de reacção de óleo de soja epoxidado com metanol.

Como poliisocianatos nas dispersões de poliuretano de acordo com a invenção são apropriados todos os diisocianatos aromáticos e alifáticos como por exemplo 1,5-naftilenodiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4,4'-dife-

nildimetilmetanodiisocianato, di- e tetraalquil-difenilmeta nodiisocianato, 4,4'-dibenzil-diisocianato, 1,3-fenilenodiisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, os isómeros do toluilenodiisocianato, eventualmente em mistura, 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil-ciclohexano, diisocianatos clorados e bromados, diisocianatos fosforados, 4,4'-diisocianatofenilperfluoretano, tetrametoxi-butano-1,4-diisocianato, butano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato, diciclohexilmetano-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, etileno-diisocianato, ftalato de bis-isocianatoetilo, e ainda poliisocianatos com átomos de halogéneo reactivos, como por exemplo 1-clorometilfenil-2,4-diisocianato, 1-bromometilfenil-2,6-diisocianato, 3,3-bis-cloroemetiléter-4,4'-difenildiisocianato. Obtêm-se poliisocianatos sulfurados por exemplo por reacção de 2-moles de hexametileno-diisocianato com 1 mole de tioglicol ou sulfureto de dihidroxidihexilo. Um diisocianato preferido é o isofooronodiisocianato. Outros diisocianatos importantes são o trimetilhexametilenodiisocianato, os meta- e/ou para-tetrametilxilenodiisocianato, 1-4-diisocianatobutano, 1,2-diisocianatododecano e diisocianatos de dímeros de ácidos gordos. Os isocianatos acima referidos podem ser utilizados isoladamente ou também em mistura. São preferidos diisocianatos cíclicos ou alifáticos de cadeia ramificada, como o isofooronodiisocianato.

Apresentam interesse poliisocianatos parcialmente obstruídos, que permitem a ligação a poliuretanos autorreticulantes, por exemplo o dímero de toluilenodiisocianato, ou por exemplo com fenóis, butanol terciário, ftalimida, caprolactame, e poliisocianato parcialmente não reagido.

Aos agentes de aumento da cadeia com átomos de hidrogénio reactivos pertencem:

10 -
Wifama

-glicóis saturados e insaturados correntes, como etilenoglicol ou condensados de etilenoglicol, butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, butenodiol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, neopentilglicol, hexanodiol, bis-hidroximetilciclohexano, dioxi-toxi-hidroquinona, tereftalato de bis-glicol, di-2-hidroxi-etil-amida de ácido succínico, di-N-metil(2-hidroxi-etil)-amida de ácido succínico, 1,4-di-(2-hidroxi-metil-mercaptop)-2,3,5,6-tetraclorobenzeno, 2-metilenopropanodiol-(1,3), 2-metil-propanodiol-(1,3);

-diaminas alifáticas, cicloalifáticas e aromáticas como por exemplo etilenodiamina, hexametilenodiamina, 1,4-ciclohexilenodiamina, piperazina, N-metil-propilenodiamina, diaminodifenilsulfona, éter diaminodifenílico, diaminodifenildimetilmetano, 2,4-diamino-6-feniltriazina;

são de excluir diaminas com propriedades indesejáveis que possam prejudicar a saúde, como por exemplo hidrazina, diaminodifenilmetano ou os isômeros de fenilenodiamina. E também carbohidrazidas ou hidrazidas de ácidos dicarboxílicos.

-Aminoálcoois como etanolamina, propanolamina, butanolamina, N-metil-etanolamina, N-metil-isopropanolamina;

-Ácidos mono e diaminocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e heterocíclicos, tais como glicina, 1- e 2-alanina, ácido 6-aminocaprônico, ácido 4-aminobutírico, os isômeros de ácidos mono e diaminobenzoicos, os isômeros de ácidos mono e diaminonaftaico;

-Água.

É de salientar que no âmbito da presente invenção não se podem distinguir perfeitamente os compostos com átomos de hidrogênio reativos com um peso molecular de 300 até 20 000 e os chamados "agentes de aumento de cadeia" visto que a transição entre as 2 classes de compostos é indefinida. Os compostos que não são formados por várias unidades mono-

Américas mas que possuem um peso molecular superior a 300, como por exemplo 3,3'-dibromo-4,4'-diaminodifenilmetano, são considerados agentes de aumento de cadeia, mas não são o pentaetilenoglicol, se bem que este último seja na sua composição precisamente um poliéterdiol.

Os agentes de aumento de cadeia especiais tendo pelo menos um átomo de azoto básico são por exemplo aminas primárias mono, bis ou polioxiálquiladas, alifáticas, cicloalifáticas, aromáticas ou heterocíclicas, como por exemplo N-metildietanolamina, N-etil-dietanolamina, N-propil-dietanolamina, N-isopropil-dietanolamina, N-butil-dietanolamina, N-isobutil-dietanolamina, N-oleil-dietanolamina, N-estearil-dietanolamina, amina de óleo de coco oxietilada, N-alil-dietanolamina, N-metil-diisopropanolamina, N-etil-diisopropanolamina, N-propil-diisopropanolamina, N-butil-diisopropanolamina, C-ciclohexil-diisopropanolamina, N,N-dioxiétianilina, N,N-dioxiétiltoluidina, N,N-dioxietil-1-aminopiridina, N,N'-dioxietilpiperazina, dimetil-bis-oxietilhidrazina, N,N'-bis-(2-hidroxietil)-N,N'-dietil-hexahidro-p-fenilenodiamina, N-12-hidroxietil-piperazina, aminas polialcoxiladas como metil-dietanolamina-oxipropilada, e ainda compostos tais como N-metil-N,N-bis-3-aminopropilamina, N-(3-aminopropil)-N,N'-dimetiletilenodiamina, N-(3-aminopropil)-N-metil-etanolamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-N,N'-dimetiletilenodiamina, N,N'-bis-(3-aminopropil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-piperazina, N,N'-bisoxietil-propilenodiamina, 2,6-diaminapiridina, dietanolamino-acetamida, dietanolamidopropionamida, N,N-bis-oxietilfenil-tiosemicarbazida, N,N-bis-oxietil-metil-semicarbazida, p,p'-bis-aminometil-dibenzilmetilamina, 2,6-diaminopiridina, 2-dimetilaminometil-2-metil-propanodiol-1,3.

Os agentes de aumento de cadeia com átomos de halogéneo ou com grupos $R-SO_2O$ aptos para a quaternização são por exemplo glicerino-1-cloridrina, monotosilato de glicerol

na, bis-benzenosulfonato de pentaeritrite, monometanosulfonato de glicerina, aductos de dietanolamina e isocianatos aromáticos clorometilados ou isocianatos de halogéneo alifáticos, tais como N,N-bis-hidroxietyl-N'-m-clorometilfenilureia, N-hidroxietyl-N'-clorohexil-ureia, glicerina-mono-cloroetyl-uretano, bromoacetyl-dipropilenotriamina, cloroaceto-dietanolamida.

Os poliuretanos que estão na origem das dispersões de poliuretano utilizadas de acordo com a invenção têm ainda como componente importante um componente funcional que está apto a formar sais em solução aquosa. Nesta qualidade podem ser utilizados compostos de dihidroxi ou também de diamino que contêm um grupo ácido carboxílico, ácido sulfônico ou amônio ionizável. Estes compostos podem ou ser utilizados tal qual, ou podem ser preparados in situ. Para se incorporarem compostos ionizáveis que transportam um grupo ácido carboxílico no poliuretano o especialista pode adicionar aos poliois ácidos dihidroxicarboxílicos. Um ácido dihidroxicarboxílico preferido é por exemplo o ácido dimetilolpropiónico.

Para se introduzirem grupos ácido sulfônico aptos a formar sais podem-se adicionar aos poliois um ácido diamino-sulfônico. São exemplos o ácido 2,4-diaminobenzenossulfônico ou também os ácidos N-(ω -amino-alcane)- ω' -aminoalcanosulfônicos como estão descritos na Especificação DE 2 035 732.

Para se introduzir no polímero grupos amônio aptos a formar sais pode-se também, de acordo com a já citada especificação DE 1 595 602, modificar o pré-polímero de poliuretano com auxílio de uma diamina alifática e aromática de modo que nas extremidades da cadeia estejam presentes grupos amino primários que seguidamente podem ser transformados, com agentes de alquilação correntes, em compostos de amônio quaternário ou em sais de amina.

De acordo com a invenção é preferível tornar solúveis em água os pré-polímeros de poliuretano a utilizar com auxílio de grupos ácido carboxílico ou ácido sulfônico, visto que as dispersões de poliuretano que contêm os agentes de modificação aniônicos desta natureza podem ser dissolvidos em condições alcalinas, isto é, estas colas são elimináveis por lavagem de diversos substratos, por exemplo de texteis.

Nas dispersões de poliuretano utilizadas de acordo com a invenção os polímeros estão presentes numa forma salina. No caso dos polímeros preferidos modificados com grupos ácido carboxílico ou ácido sulfônico, figuram como contraíões sais de metais alcalinos, amônia ou aminas, isto é, aminas primárias, secundárias ou terciárias. No caso de produtos modificados cationicamente figuram como contraíão aniões de ácidos, por exemplo os aniões cloreto, sulfato, ou os aniões de ácidos carboxílicos orgânicos. Os grupos aptos a formar sais podem pois ser neutralizados total ou parcialmente pelos contraíões. Também é possível utilizar-se um excesso do agente de neutralização.

Para a preparação dos poliuretanos especialmente apropriados para os fins de acordo com a invenção fazem-se reagir os poliois e um excesso de diisocianato, com formação de um polímero que possui grupos isocianato terminais, podendo fazer-se variar as condições da reacção apropriadas e os tempos de reacção, assim como as temperaturas, consoante o correspondente isocianato. Os especialistas sabem que as reactividades dos componentes submetidos a reacção tornam necessário um correspondente equilíbrio entre a velocidade da reacção e a de reacções secundárias indesejáveis que conduzem a uma coloração ou a uma redução do peso molecular. Típicamente a reacção é realizada mediante a agitação, a uma temperatura de aproximadamente 50 até aproximadamente 120°C, dentro

de cerca de 1 a 6 horas.

O processo de preparação preferido é o chamado processo da acetona (D. Dietrich Angew. Makromol, Chem. 98, 133 (1981)). Além disso as dispersões de poliuretano utilizadas de acordo com a invenção também podem ser preparadas de acordo com o processo da especificação DE 1 595 602. Um novo processo para a preparação das dispersões de poliuretano está descrito na especificação DE 3 603 996, assim como noutras especificações da técnica actual ali indicadas, nomeadamente:

DE-PS 8 80 485, DE-AS 10 44 404, US-PS 30 36 998, DE-PS 11 78 586, DE-PS 11 84 946, DE-AS 12 37 306, DE-AS 14 95 745, DE-OS 15 95 602, DE-OS 17 70 068, DE-CS 20 19 324, DE-OS 20 35 732, DE-CS 24 46 440, DE-OS 23 45 256, DE-OS 24 27 274, US-PS 34 79 310 e Angewandte Chemie 82,53 (1970) e Angew. Makromol. Chem. 26,85 e seguintes (1972).

Dos processos mencionados assume particular importância o chamado "processo da acetona" por analogia com o processo descrito na especificação DE-OS 1 495 745 (patente americana 3 479 310) ou na especificação DE-CS 1 495 847 (patente britânica 1 967 788). Neste caso prepara-se em primeiro lugar em geral um pré-polímero com grupos terminais -NCO, o qual em seguida é dissolvido num dissolvente inerte, promovendo-se o aumento da cadeia em solução com obtenção de poliuretanos de peso molecular mais alto. A introdução dos grupos hidrófilos necessários para a dispersão é realizada de preferência ou por introdução no pré-polímero de dióis que transportam grupos hidrófilos iónicos, potencialmente iónicos ou não iónicos, ou por utilização das correspondentes aminas como agentes de aumento de cadeia. A dispersão é realizada de forma descontínua em recipientes com agitação dotados de agitadores e eventualmente de obstáculos às correntes. O dissolvente utilizado é em regra eliminado do re-

— cipiente por destilação imediatamente depois da dispersão em água.

Outros processos para a preparação de pré-polímeros de poliuretano, especialmente para a preparação contínua de pré-polímeros de poliuretano, estão descritos nas patentes alemãs publicadas 2 260 870, 2 311 635 e 2 344 135.

Para se obterem dispersões de poliuretano essencialmente transparentes, isto é, de translúcidas até completamente transparentes, o especialista deve procurar uma determinada proporção entre o componente apto à formação de sais e as restantes substâncias que tomam parte na formação do poliuretano. Deste modo é conveniente utilizar o componente apto à formação de sais - calculado como ácido dimetilolpropiónico - em quantidades desde 1 a 30% e de preferência 2 a 20%, especialmente 10 a 18% em peso referido ao poliol. Além disso a transparência depende de grau de neutralização. Neste caso o especialista pode determinar, a partir de alguns ensaios prévios, a partir de que quantidade do agente modificador apto à formação de iões ou de que quantidade do agente de neutralização é possível obter um grau suficiente de transparência. Em geral utiliza-se o mínimo possível destas substâncias visto que as mesmas, quando utilizadas em excesso, podem prejudicar a resistência à água da película de cola.

O teor de sólidos das soluções adesivas de acordo com a invenção pode variar dentro de amplos limites. Na prática revelaram-se adequados teores de sólidos compreendidos entre 20 e 70% em peso, especialmente entre 30 e 50% em peso.

Exemplos

Processo geral de preparação

— Os poliois são diluídos com acetona até cerca de

- 16 -
Wifama

40% em peso do teor de sólidos, ou são dissolvidos naquela, mediante agitação realiza-se então a adição do componente capaz de formar iões, a temperaturas compreendidas entre 50 e 70°C adiciona-se depois o diisocianato até que o teor de NCO deixe de decrescer. Neutraliza-se depois a 60°C, por exemplo com N-metilmorfolina. Após um período de cerca de 30 min. realiza-se então a adição da água. Depois de 30 min. de agitação elimina-se a acetona por destilação e depois por destilação em alto vácuo a temperaturas de 55 a 60°C.

	Exemplo	Exemplo de comparação 1
Poitetrahidrofurano	100 partes em peso	-
Polieterpoliol iniciado com glicerina, ONZ 34	-	100 partes em peso
Poliololeoquímico correspondente a DE 37 04 350 ONZ 160	-	82 partes em peso
Ácido dimetilolpropio- nico	15,58 partes em peso	21,50 partes em peso
Acetona	50 partes em peso	50 partes em peso
Isoforonodiisocianato	48,9 partes em peso	98,05 partes em peso
N-metilmorfolina	11,63 partes em peso	16,04 partes em peso
Água desionizada	233 partes em peso	450 partes em peso

Poder de colagem (resistência à tracção) com base em "DIN 53254"

BAD ORIGINAL

- 17 -
W. F. A. M.

	<u>Exem</u> <u>plo</u>	<u>Exemplo de</u> <u>comparação</u> 1	<u>Cola tudo,</u> <u>base dis-</u> <u>solvente</u>	<u>Dispersão</u> <u>de PVAc</u>
Madeira/ /PVC Nmm ⁻²	6,0	1,4	n.b.	1,6
Madeira/Ma- deira Nmm ⁻²	8,5	4,5	6 - 7	5,0
Madeira/Alu- mínio Nmm ⁻²	6,0	4,9	1,4	2,0
Madeira/ /ABS Nmm ⁻²	5,0	1,4	5,5 com in- termescimen to do ABS	1,5

60 μ m - valor em papel de crômio

Aplicação de uma película de cola de 60 μ m com uma espátula em espiral sobre papel de crômio. Colagem imediata com papel do mesmo tipo. Deslocação lenta de um sobre o outro até arranque de material, em unidades de tempo:

<u>Exemplo</u>	<u>Exemplo de</u> <u>comparação</u> 1	<u>Cola tudo,</u> <u>base dis-</u> <u>solvente</u>	<u>Dispersão</u> <u>de PVAc</u>
15 sec.	20 sec.	70 sec.	25 sec.

	Exemplo de comparação		Exemplo de comparação		Exemplo de comparação	
	2		3		4	

Poliésterdiol peso molecular ca. 2.000						
Oxiz 60	100	100	100		100	
Ácido dimetilolpropiónico (DMA)	15,9	17,3	16,4			
Acetona	45	45,0	45,0		45,0	
Isoforonodisocianato	50,6	59,3	57,2			
N-metil-2-morfolina	11,9	13,0	12,2			
Água disionizada poder adesivo (com base em "DIN 53254")	256	265	265		265	
Madeira/Plástico (PVC) Nmm ⁻²	5,2 (B)	3,5 (B)	6,0 (B)			
Madeira/Madeira	6,3 (B)	8,3 (B)	7,5 (B)			
Madeira/Alumínio	5,6 (B)	5,5 (B)	8,5 (B)			

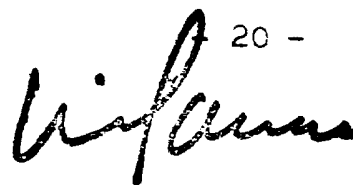
(B) = mistura

Wifama - 18 -

Teste de armazenagem

Dispersões de poliuretano utilizáveis de acordo com a invenção, segundo o exemplo e os exemplo de comparação 1 a 4, foram submetidos a um teste de armazenagem a temperaturas de 50°C. Observaram-se os seguintes desenvolvimentos de viscosidade:

	Viscosidade inicial (μ m Pas)	Viscosidade após 3 meses (m Pas)
Exemplo	4000	4050
Exemplo de comparação 1	4000	5700
Exemplo de comparação 2	3700	180
Exemplo de comparação 3	3500	120
Exemplo de comparação 4	3600	410



REIVINDICAÇÕES:

1ª. - Processo para a preparação de uma cola-tudo doméstica, com base numa dispersão aquosa de poliuretano de um só componente, líquido e isento de dissolventes, caracterizado pelo facto de compreender a reacção de:

- uma mistura de polióis total ou parcialmente constituído por politetrahidrofurano, com
- um componente isocianato bifuncional ou polifuncional, utilizado numa proporção OH:NCO de 1:0,5 até 1:2,0, preferivelmente de 1:1,0 até 1:1,7 e especialmente de 1,05 até 1:1,6,
- um componente funcional capaz de formar sais de solução aquosa e
- eventualmente um agente de aumento de cadeia.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de as misturas de polióis, que constituem a base das dispersões de poliuretano, consistirem em 30% a 100% em peso de politetrahidrofurano, 0% a 70% em peso de um poliéterpoliol, poliacetalpoliol e/ou poliésterpoliol, tendo em média 2 e até ao máximo 4 grupos OH.

3ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de as misturas de polióis, que constituem a base das dispersões de poliuretano, consistirem em 70% a 100% em peso de politetrahidrofurano.

4ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os poliuretanos, que constituem a base das dispersões, serem formados por diisocianatos alifáticos e/ou aromáticos bifuncionais ou polifuncionais, de preferência, diisocianatos cíclicos ou alifáticos de cadeia ramificada.

- 21 -
Wifama

5ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de os poliuretanos, que constituem a base de formar sais em solução aquosa, ácidos carboxílicos, ácidos sulfónicos ou compostos de amónio com 1 a 2 grupos hidroxil ou grupos amino reactivos relativamente aos isocianatos.

6ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de os poliuretanos, que constituem a base das dispersões, conterem condensados ácidos carboxílicos ou ácidos sulfónicos, que estão presentes na forma de sais alcalinos, sais de amónio ou como sais de amina primária, secundária ou terciária.

7ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de os poliuretanos, que constituem a base das dispersões, conterem como agente de aumento de cadeia, diaminas reactivas relativamente aos grupos de isocianato ou compostos de dihidroxi, ou hidrazina.

8ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de, nas dispersões de poliuretano utilizadas, o tamanho das partículas, respondável pelo aspecto límpido, ser controlado através da quantidade dos grupos aptos a formar sais em solução aquosa, e de a quantidade destes grupos, calculada como ácido dimetilpropiónico, ser de 1 a 70% em peso, preferivelmente 2 a 30% em peso, e especialmente 10 a 18% em peso referido ao poliol.

9ª. - Processo de acordo com as reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de nas dispersões de poliuretano utilizados, o tamanho das películas, responsável pela sua transferência, ser controlado pela quantidade do agente de neutralização utilizado para os grupos funcionais aptos a formar sais.

Lisboa, 8 de Agosto de 1989

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Américo da Silva Carvalho
Américo da Silva Carvalho

Agente Oficial da Propriedade Industrial

R. Castilho, 201-3. E-1000 LISBOA

Telefs. 65 13 39-65 46 13