INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) Número de Publicação: **PT 1375550 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/80 (2006.01) ***C09D 175/04*** (2006.01)
C03C 25/32 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2003.06.04**

(30) Prioridade(s): **2002.06.17 DE 1022692**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.01.02**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.02.07**
004/2007

(73) Titular(es):
BAYER MATERIALSCIENCE AG **DE**
51368 LEVERKUSEN

(72) Inventor(es):
CHRISTOPH GÙRTLER **DE**
THORSTEN, DR. RISCHE **DE**
KARIN NAUJOKS **DE**
THOMAS FELLER **DE**
JAN, DR. MAZANEK **DE**

(74) Mandatário:
ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO PARA COLAS**

(57) Resumo:

RESUMO

"COMPOSIÇÃO PARA COLAS"

A invenção relaciona-se com composições novas para colas, sua preparação e utilização.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÃO PARA COLAS"

A invenção relaciona-se com composições novas para colas, sua preparação e utilização.

A utilização de componentes de endurecimento em colas à base de poliisocianatos bloqueados é conhecida, por exemplo, da EP-A 0 792 900. Não se encontram descritos poliisocianatos bloqueados com aralquilaminas e a sua especial adequação para colas, particularmente colas para fibra de vidro.

Os compostos mais importantes que são aplicados para o bloqueamento de poliisocianatos são a ε-caprolactama, butanonoxima, o éster malónico, aminas secundárias assim como derivados de triazole e de pirazole, tal como se encontra descrito, por exemplo, nas publicações de patentes EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 ou EP-A 0 744 423.

Aminas secundárias, e também, por exemplo, aminas substituídas por aralquilo são conhecidas como agente de bloqueamento na EP-A 0 096 210. A utilização desse tipo de aminas em sistemas aquosos, particularmente em colas não é contudo conhecido na EP-A 0 096 210.

Embora a fórmula apresentada na página 2, linhas 20-24 na EP-A 0 096 210 inclua um grande número de diaminas, na página 3 linhas 8 e seguintes é indicado que nem todas as aminas secundárias são adequadas como agente de bloqueamento. De acordo com as linhas 20-29 da página 5 apenas um reduzido número desse tipo de aminas é indicado como adequado. Os exemplos das páginas 9 e 10 referem-se igualmente apenas a dialquilaminas como a diisopropilamina, aminas cicloalifáticas secundárias substituídas, como ciclo-hexilaminas substituídas ou N-heterociclos cicloalifáticos como a 2,2,4,6 tetrametil-piperidina. Com excepção da diisopropilamina, estes compostos são adicionados a isocianatos a temperaturas de pelo menos 120°C, de forma que o especialista deve partir do princípio de que a remoção destes agentes de bloqueamento necessária para a subsequente reacção apenas se realizará a temperaturas nitidamente mais elevadas.

Na EP-A 0 178 398 foi referido o diisocianato de bloqueado sólido como endurecedor para verniz em pó. Também neste caso foram referidas aminas secundárias substituídas por aralquilo como agente de bloqueamento e N-terc-butil-benzilamina, embora sem concretizar qualquer exemplo. Na EP-A 0 787 754 foram referidos esse tipo de agentes de bloqueamento para poliisocianatos seleccionados como endurecedores para verniz em pó; a N-terc-butil-benzilamina ou diaminas substituídas por aralquilo adicionais não são contudo referidas nem na publicação nem nos exemplos. Em ambos os documentos não são referidas preparações contendo solventes em solução ou poliiso-cianatos bloqueados aquosos

ou com capacidade de ser diluídos com água e particularmente a sua adequação para colas.

Na preparação de colas, particularmente colas para fibra de vidro, são aplicados isocianatos bloqueados bloqueados com ε-caprolactama e butanonoxima geraalmente dispersáveis ou solúveis em água geralmente bloqueados com ε-caprolactama e butanonoxima.

A US-A-5157074 publica composições aquosas contendo poliisocianatos pelo menos parcialmente bloqueados. São referidos como agentes de bloqueamento, entre outros, aminas secundárias aromáticas. As composições são adequadas, por exemplo, como aglutinantes para fibras de vidro.

Enquanto para os isocianatos bloqueados por ε-caprolactama geralmente são aplicadas temperaturas de secagem em estufa de cerca de 160°C, os endurecedores bloqueados, em que foi aplicada a butanonoxima como agente de bloqueamento, podem ser desbloqueados a temperaturas 10-20°C mais baixas. Aliás, a estas temperaturas em algumas colas já não são atingidas as propriedades requeridas. Temperaturas de desbloqueamento ou de secagem elevadas originam adicionalmente com frequência um amarelecimento térmico indesejado das colas. Para além disso estas temperaturas de desbloqueamento são consideradas como demasiado elevadas em termos económicos, tendo surgido a necessidade de encontrar colas contendo sistemas reticulantes, em que

seja obtida reticulação a temperaturas mais baixas do que com a butanonoxima.

A preparação de poliisocianatos bloqueados dispersá-veis ou solúveis em água é conhecida no seu fundamento e encontra-se descrita, por exemplo, na DE-A 24 56 469 e na DE-A 28 53 937.

O objecto da presente invenção consiste em proporcionar composições para colas que contêm poli-isocianatos bloqueados dispersáveis ou solúveis em água com uma temperatura de desbloqueamento significativamente mais baixa em comparação com endurecedores do estado da técnica.

Foi verificado que colas contendo poliisocianatos hidrofílicos e bloqueados com aralquilaminas, que são dispersáveis ou solúveis em água, correspondem ao perfil de requisitos anteriormente referido, apresentando, além de uma temperatura de reticulação nitidamente inferior, uma estabilidade à hidrólise sinificativamente acrescida.

O objecto da presente invenção são composições para colas contendo:

1) Poliisocianatos bloqueados com aralquilaminas, dispersáveis ou solúveis em água
2) resinas geradoras de película,
3) promotores de aderência,
4) lubrificantes,

5) antiestáticos opcionais, assim como

6) adjuvantes ou auxiliares adicionais opcionais.

Os poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis ou solúveis em água são estruturados a partir de:

A) pelo menos um poliisocianato ligado por grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos,

B) pelo menos um composto iónico e/ou potencialmente iónico e/ou não iónico,

C) pelo menos um agente de bloqueamento, constituído por pelo menos 20% em peso de aralquilaminas,

D) uma ou mais mono ou poliaminas (ciclo)alifáticas opcionais com 1 até 4 grupos amina de domínio de peso molecular até 300,

E) um ou mais álcoois polifuncionais opcionais com 1 até 4 grupos hidroxilo de domínio de peso molecular até 250

e

F) agentes estabilizadores e auxiliares adicionais assim como

G) solventes opcionais.

Os poliisocianatos 1) bloqueados com aralquilaminas dispersáveis ou solúveis em água contêm preferencialmente 20 até 80% em peso de componente A), 1 até 40% em peso de componente B), 15 até 60% em peso de componente C), 0 até 15% em peso de componente D), 0 até 15% em peso de componente E), 0 até 15% em peso de componente F), 0 até 20% em peso de componente G), em que a soma de A) até G) perfaz 100% em peso.

Os poliisocianatos 1) bloqueados com aralquilaminas dispersáveis ou solúveis em água contêm mais preferencialmente 25 até 75% em peso de componente A), 1 até 35% em peso de componente B), 20 até 50% em peso de componente C), 0 até 10% em peso de componente D), 0 até 10% em peso de componente E), 0 até 10% em peso de componente F), 0 até 15% em peso de componente G), em que a soma de A) até G) perfaz 100% em peso.

Os poliisocianatos 1) bloqueados com aralquilaminas dispersáveis ou solúveis em água contêm ainda mais preferencialmente 30 até 70% em peso de componente A), 5 até 30% em peso de componente B), 25 até 45% em peso de componente C), 0 até 5% em peso de componente D), 0 até 5% em peso de componente E), 0 até 5% em peso de componente F), 0 até 10% em peso de componente G), em que a soma de A) até G) perfaz 100% em peso.

Os poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis em

água podem ser aplicados nas colas de acordo com a invenção como solução ou dispersão aquosa. A solução ou dispersão dos poliisocianatos 1) apresenta um teor de sólidos entre 10 até 70% em peso, preferencialmente 20 até 60% em peso e mais preferencialmente 25 até 50% em peso e o teor de G) na composição total é preferencialmente inferior a 15% em peso e mais preferencialmente inferior a 10% em peso e ainda mais preferencialmente inferior a 5% em peso.

Os poliisocianatos bloqueados 1) apresentam uma funcionalidade de NCO (média) de 2,0 até 5,0, preferencialmente de 2,3 até 4,5, um teor de grupos isocianato (desbloqueados e bloqueados) de 5,0 até 27,0% em peso, preferencialmente de 14,0 até 24,0% em peso e um teor de diisocianatos monómeros inferior a 1% em peso, preferencialmente inferior a 0,5% em peso. Os grupos isocianato dos poliisocianatos A) dos poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis ou solúveis em água encontram-se sob forma bloqueada pelo menos a 50%, preferencialmente pelo menos 60% e mais preferencialmente pelo menos 70%.

Os polisocianatos A) adequados são estruturados por modificação de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos simples preparados de poliisocianatos estruturados a partir de pelo menos dois diisocianatos com estrutura de uretodiona, isocianurato, alofanato, biureto, iminoxadiazinodiona e/ou oxadiazinotriona, assim como, por exemplo, se encontra descrito no *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) páginas 185-200.

Os diisocianatos adequados para a preparação dos poliisocianatos A) são possíveis de obter por fosgenização ou por processo livre de fosgénio, por exemplo por separação térmica de uretano, diisocianatos acessíveis de domínio de peso molecular 140 até 400 ligados por grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos, como por exemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ou 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- e 1,4-diisocianatociclo-hexano, 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclo-hexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiciclo-hexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metil-ciclo-hexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- e 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benzeno (TMXDI), 2,4- e 2,6—diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- e 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftaleno ou quaisquer misturas destes diisocianatos.

Os componentes de partida A) preferencialmente considerados são poliisocianatos ou misturas de poliisocianatos da referida arte ligados exclusivamente por grupos isocianato alifáticos e/ou cicloalifáticos.

Os componentes de partida A) mais preferencialmente considerados são poliisocianatos ou misturas de poliisocianatos com estrutura isocianurato e/ou biureto à

base de HDI, IPDI e/ou 4,4'-diisocianatodiciclo-hexilmetano.

Os compostos considerados adequados para o componente B) são compostos iónicos ou potencialmente iónicos e/ou não iónicos.

Os compostos não iónicos são, por exemplo, álcoois monofuncionais de poliéter de óxido de polialcileno, apresentando na média estatística 5 até 70, preferencialmente 7 até 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como são acessíveis de forma conhecida por alcoxilação de moléculas iniciadoras adequadas (por exemplo na Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edição, volume 19, editora Chemie, Weinheim, páginas 31-38). As moléculas iniciadoras adequadas são, por exemplo, monoálcoois saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, os isómeros pentanóis, hexanóis, octanóis e nonanóis, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclo-hexanol, os isómeros metilciclo-hexanóis ou hidroximetilciclo-hexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano ou álcool tetra-hidrofur-furílico; éter monoalquílico de dietilenoglicol como, por exemplo, éter monobutílico de dietilenoglicol; álcoois insaturados como álcool alílico, álcool 1,1-dimetilalílico ou álcool oleico, álcoois aromáticos como fenol, os isómeros cresóis ou metoxifenóis, álcoois aralifáticos como álcool benzílico, álcool anísico ou álcool cinâmico; monoaminas secundárias como

dimetilamina, dietilemina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- e N-etilciclo-hexilamina ou diciclo-hexilamina, assim como aminas secundárias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina ou 1H-pirazole.

As moléculas iniciadoras preferidas são monoálcoois saturados assim como éter monoalquílico de dietilenoglicol. Como molécula iniciadora mais preferida é aplicado o éter monobutílico de dietilenoglicol.

Os óxidos de alcileno adequados para a reacção de alcoxilação são particularmente o óxido de etileno e o óxido de propileno, que podem ser aplicados na reacção de alcoxilação por qualquer sequência ou também em mistura.

Os álcoois de poliéter de óxido de polialcileno considerados são ou poliéteres de óxido de polietileno puros ou poliéteres de óxido de polialcileno mistos, cujas unidades de óxido de alcileno são constituídas por pelo menos 30% em mol, preferencialmente pelo menos 40% em mol de unidades de óxido de etileno. Os compostos não iónicos preferidos são poliéteres de óxido de polialcileno monofuncionais mistos, que apresentam pelo menos 40% em mol de unidades de óxido de etileno e no máximo 60% em mol de unidades de óxido de propileno.

Os compostos adequados para o componente B) são igualmente compostos iónicos ou potencialmente iónicos, que

podem ser aplicados adicionalmente ou em lugar dos compostos não iónicos como, por exemplo, ácidos mono e di-hidroxicarboxílicos, ácidos mono e diaminocarboxílicos, ácidos mono e di-hidroxissulfónicos, ácidos mono e diaminossulfónicos assim como ácidos mono e di-hidroxi-fosfónicos ou ácidos mono e diaminofosfóricos e os seus sais como o ácido dimetilol-propiónico, ácido hidroxi-piválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanossulfónico, ácido etilenodiamino-propil- ou butilsulfónico, ácido 1,2- ou 1,3-propilenodiamino-β-etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzóico, o agente de hidrofilação de acordo com o exemplo 1 da EP-A 0 916 647 e os seus sais alcalinos e/ou de amónio; são aplicados o aduto de bissulfito de sódio com 1,4-buten-2-diol, sulfonato de poliéter, o aduto propoxilado de 2-butenodiol e $NaHSO_3$ (por exemplo, na DE-A 2 446 440, páginas 5-9, fórmula I-III) assim como componentes com capacidade de ser transferidos para grupos catiónicos como a N-metil-dietanolamina como componentes estruturantes hidrófilos. Os compostos B) iónicos ou potencialmente iónicos preferidos são os que contêm grupos carboxilo e/ou carboxilato e/ou sulfonato e/ou grupos amónio. Os compostos iónicos B) particularmente preferidos são os que contêm grupos carboxilo e/ou sulfonato como grupos iónicos ou potencialmente iónicos, como os sais de N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanossulfónico, o agente de hidrofilação de acordo com o exemplo 1 da EP-A 0 916 647 assim como o ácido dimetilolpropiónico.

O componente B) é preferencialmente uma combinação de agentes de hidrofilação não iónicos e iónicos. São particularmente preferidas as combinações de agentes de hidrofilação não iónicos e aniónicos.

Os exemplos de agentes de bloqueamento C) de acordo com a invenção considerados são: N-metil-, N-etil-, N-(iso)propil-, N-n-butil-, N-iso-butil-, N-terc-butil-benzilamina ou 1,1-dimetilbenzilamina, N-alquil-N-1,1-dimetilmetilfenilamina, adutos de benzilamina com compostos com duplas ligações activadas, como os ésteres malónicos, N,N-dimetilaminopropilbenzilamina e benzilaminas opcionalmente substituídas contendo grupos amina terciários adicionais e/ou dibenzilamina. Evidentemente que também podem ser aplicadas misturas destas aminas entre si e/ou com outros agentes de bloqueamento. São considerados por exemplo álcoois, lactamas, oximas, éster malónico, acetatos alquilacéticos, triazoles, fenóis, omidazoles, pirazoles assim como aminas, como por exemplo butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazole, dimetil-1,2,4-triazole, imidazole, éster dietilmalónico, acetato de etilo, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazole, ε-caprolactama ou quaisquer misturas destes agentes de bloqueamento. Os agentes de bloqueamento C) preferidos aplicados são N-aralquilaminas como N-(iso)-propil-, N-n-butil-, N-iso-butil-, N-terc-buitil-benzil-amina. O agente de bloqueamento C) mais preferido é a N-terc-butilbenzilamina.

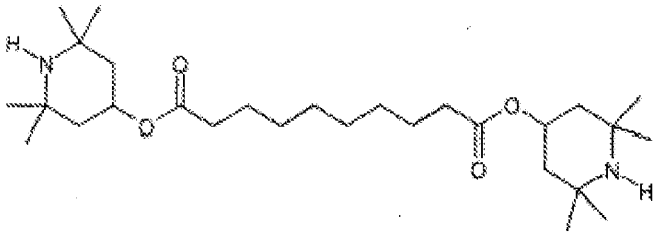
Os componentes D) considerados são substâncias

mono, di, tri e/ou tetraminofuncionais de domínio de peso molecular até 300, como por exemplo a etilenodiamina, o 1,2- e 1,3-diaminopropano, 1,3-, 1,4— e 1,6-diamino-hexano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminoetil-ciclo-hexano (IPDA), 4,4'-diaminodiciclo-hexil-metano, 2,4- e 2,6-diamino-1-metil-ciclo-hexano, 4,4'-di-amino-3,3'-dimetil-diciclo-hexilmetano, 1,4-bis-(2-amino-prop-2-il)-ciclo-hexano ou as misturas destes compostos.

Para o componente E) considera-se substâncias mono, di, tri e/ou tetra-hidroxifuncionais de peso molecular até 250, como por exemplo o etilenoglicol, propilenoglicol, 1,4-butano-diol, 1,6-hexanodióis, glicerol, trimetilol-etano, trimetilolpropano, os isómeros hexanotrióis, penateritritol ou as misturas destes compostos.

Os poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis ou solúveis em água podem opcionalmente conter um estabilizador ou mistura de estabilizadores F). Os compostos F) adequados são por exemplo antioxidantes como o 2,6-diterc-butil-4-metilfenol, absorventes de UV do tipo 2-hidroxifenil-benzotriazole ou protectores da luz do tipo compostos HALS ou outros estabilizadores comerciais, como se encontra descrito, por exemplo, em "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Ed. Vincentz, Hannover, 1996) e "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Ed. Springer, Berlim, 1997, anexo 3, páginas 181-213).

São preferidas as misturas de estabilizadores que apresentam compostos com uma unidade 2,2,6,6-tetrametil-piperidinil, (anel HALS). O azoto piperidinilo do anel HALS não é substituído e não apresenta nenhumas estruturas hidrazida. É particularmente preferido o composto de fórmula (I)



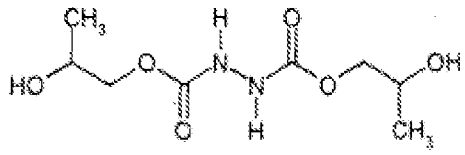
(I),

comercializado por exemplo pela Ciba (Lampertheim, Alemanha) sob a designação Tinuvin® 770 DF.

De uma forma ideal, os compostos acima referidos são combinados com substâncias que dispõem de estruturas hidrazida, como por exemplo hidrazida de ácido e di-hidrazida de ácido, como por exemplo hidrazida acética, hidrazida adípica, ou di-hidrazida adípica ou também adutos de hidrazina a partir de hidrazina e carbonatos cíclicos, como são referidos por exemplo na EP-A 0 654 490 (página 3, linha 48 até página 4, linha 3). É preferencialmente aplicada a di-hidrazida adípica e um aduto de 2 mol de carbonato de propileno e 1 mol de hidrazina de fórmula geral (II)

-CO-NH-NH- (II)

Particularmente preferido é o aduto de 2 mol de carbonato de propileno e 1 mol de hidrazina de fórmula geral (III):



(III)

Os solventes orgânicos (G) adequados considerados são os solventes correntes para vernizes, como por exemplo o acetato de etilo, acetato de butilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclo-hexanona, tolueno, xileno, clorobenzeno ou "white spirit". São igualmente adequadas misturas, que contêm principalmente produtos aromáticos substituídos de peso molecular elevado, como por exemplo se encontram comercialmente sob as designações de nafta dissolvente, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, EUA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha). Solventes adicionais são, por exemplo, ésteres carboxílicos, como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno e carbonato de 1,2-propileno, lactonas, como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona, ε-metilcaprolactona, diacetato de propilenoglicol, éter dimetílico de dietilenoglicol, éter metílico

de dipropilenoglicol, etilacetato de dietilenoglicol e eteracetato butílico de dietilenoglicol, N-metilpirrolidona e N-metilcaprolactama, ou quaisquer misturas destes solventes. Solventes preferidos são a acetona, 2-butanona, 2-acetato de 1-metoxipropilo, xileno, tolueno, misturas que contêm principalmente produtos aromáticos de peso molecular elevado, como por exemplo se encontram comercialmente sob as designações de nafta dissolvente, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, EUA), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha) assim como a N-metilpirrolidona. Particularmente preferida é a acetona, 2-butanona e N-metilpirrolidona.

A preparação de poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis em água pode ser realizada por métodos conhecidos do estado da técnica (por exemplo na DE-A 2 456 469, coluna 7-8, exemplo 1-5 e DE A 2 853 937 páginas 21-26, exemplos 1-9).

Os poliisocianatos 1) bloqueados dispersáveis ou solúveis em água são obtidos adicionando os componentes A), B), C) e opcionalmente D), E), F) por uma sequência qualquer e opcionalmente com o auxílio de um solvente orgânico G).

Preferencialmente adiciona-se inicialmente A) opcio-nalmente com uma parte, preferencialmente uma parte

não iónica do componente B) assim como opcionalmente D) e E). Realiza-se subsequentemente o bloqueamento com o componente C) e segue-se a adição à parte do componente B) contendo o grupo iónico. Opcionalmente podem ser adicionados solventes orgânicos G) à mistura reaccional. Num passo subsequente é adicionado opcionalmente ainda o componente F).

A preparação da solução ou dispersão aquosa realiza-se subsequentemente adicionando água aos poliisocianatos bloqueados com aralquilaminas, dispersáveis com água obtendo-se uma dispersão ou solução aquosa. O solvente G) opcionalmente aplicado pode posteriormente ser removido após a formação da dispersão. Preferencialmente é evitada a utilização do solvente G).

Para a preparação da solução ou da dispersão aquosa contendo dispersão contendo os poliisocianatos 1) blo-queados dispersáveis em água são geralmente aplicados teores de água de forma a resultarem dispersões ou soluções com um teor de sólidos de 10 até 70% em peso, preferencialmente 20 até 60% em peso e mais preferen-cialmente 25 até 50% em peso.

As resinas formadoras de película 2) consideradas adequadas são polímeros emulsionáveis ou solúveis, dispersáveis em água. Exemplos são polímeros de poliéster ou polímeros de poliéster contendo grupos epóxido, poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros vinílicos como ace-

tato de polivinilo, dispersões de poliuretano, dispersões de poliacrilato, dispersões híbridas de poliuretano-poliacri-lato, dispersões de éter polivinílico ou éster polivinílico, poliestireno ou dispersões de poliacrilo-nitrilo, que podem ser aplicadas tanto em misturas como também em combinação com poliisocianatos bloqueados adicionais e resinas aminadas reticuladas como por exemplo resinas de melamina. O teor de sólidos das resinas formadoras de película é preferencialmente de 10 até 100% em peso, mais preferencialmentede 30 até 100% em peso.

Os promotores de aderência 3) aplicados são, por exemplo, os promotores de aderência de silano conhecidos, por exemplo 3-aminopropiltrimetoxi ou trietoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-glicidil-propiltrimetoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltri-etoxissilano ou 3-metacriloxipropiltrietoxissilano. A concentração do promotor de aderência de silano nos produtos para colas de acordo com a invenção é preferencialmente 0,05 até 2% em peso, mais preferencialmente 0,15 até 0,85% em peso referido à cola total.

As colas de acordo com a invenção contêm um ou mais lubrificantes 4) não iónicos e/ou iónicos, que podem ser constituídos, por exemplo, pelos grupos de produtos seguintes: éter de polialcilenoglicol de ácidos gordos ou aminas de ácidos gordos, éter de polialcilenoglicol e éster de glicerol de ácidos gordos com 12 até 18 átomos de carbono, polialcilenoglícois, amidas de ácidos gordos de

elevado peso molecular com 12 até 18 átomos de carbono de polialcilenoglícois e/ou alcilenoaminas, compostos azotados quaternários, por exemplo sais de imidazolínio etoxilados, óleos minerais e ceras. O ou os lubrificante(s) são aplicados preferencialmente numa concentração total entre 0,05 e 1,5% em peso, referido à cola total.

Os produtos para colas de acordo com a invenção podem conter um ou mais antiestáticos 5), como por exemplo cloreto de lítio, cloreto de amónio, sais de Cr-III, compostos orgânicos de titânio, sulfatos ou sulfonatos de arilalquilo, étersulfonatos de arilpoliglicol ou compostos azotados quaternários. Os antiestáticos são aplicados preferencialmente com concentrações de 0,01 até 0,8% em peso.

Adicionalmente as colas de acordo com a invenção contêm opcionalmente ainda auxiliares ou adjuvantes 6) conhecidos do estado da técnica, como são descritos, por exemplo, em K. L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuos Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983.

A preparação das colas pode ser realizada por métodos conhecidos. Preferencialmente é colocado num recipiente misturador adequado cerca da metade da água total necessária e adiciona-se com agitação o aglutinante 2), o endurecedor 1), e subsequentemente o lubrificante 4) e opcionalmente outros auxiliares 6) habituais. De seguida o

valor do pH é ajustado a 5-7 e subsequentemente, de acordo com as instruções do fabricante (por exemplo UCC, New York), adiciona-se o hidrolizado preparado a partir de um promotor de aderência, por exemplo, um trialcoxissilano. Após um tempo de agitação adicional de 15 minutos a cola está pronta para utilização; opcionalmente o valor de pH é ajustado novamente a 5-7.

As colas podem ser aplicadas num substrato adequado por quaisquer métodos, por exemplo por meio de dispositivos adequados, como por exemplo aplicadores para pulverização ou rolos. Os substratos adequados são, por exemplo, seleccionados do grupo de metais, madeira, vidro, fibras de vidro, fibras de carbono, pedra, minerais cerâmicos, betão, materiais sintéticos duros e flexíveis de índole diversa, têxteis tecidos e não tecidos, couro, papel, fibras duras, palha e betume que previamente à gomagem podem opcionalmente ser munidos com primeiros aparelhos correntes. Os substratos preferidos são fibra de vidro, fibra de carbono, metais, têxteis e couro. Um substrato mais preferido é a fibra de vidro.

Para as fibras de vidro coladas são adequadas tanto os tipos de vidro conhecidos aplicados para o próprio fabrico de vidro como o vidro E, A, C e S como igualmente os outros produtos conhecidos dos fabricantes de fibra de vidro. Dos tipos de vidro referidos para a preparação de numerosas fibras de vidro, as fibras de vidro E têm particular importância para o reforço dos materiais

sintéticos devido à sua ausência de alcalis, elevada resistência à tracção e elevado módulo de elasticidade.

O processo para a preparação, o processo para a gomagem e o processamento das fibras de vidro é conhecido e descrito, por exemplo, em K. L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, London, New York, 1983.

Geralmente as colas são aplicadas sobre os filamentos de vidro retirados de fieiras a alta velocidade logo após a sua solidificação, isto é, ainda antes do enrolamento. É contudo também possível proceder à gomagem das fibras num banho de imersão subsequentemente ao processo de fiação. As fibras de vidro coladas podem ser processadas por via húmida ou seca, por exemplo em vidro de corte. A secagem do produto final ou intermediário realiza-se a temperaturas entre 50 até 200°C, preferencialmente 90 até 150°C. Considera-se secagem não só a remoção de componentes adicionais voláteis, mas por exemplo também a solidificação dos componentes das colas. Apenas após terminada a secagem é que a cola se transformou na massa para revestimento acabada. O teor da cola tem preferencialmente 0,1 até 5,0% em peso, mais preferencialmente 0,1 até 3,0% em peso e ainda mais preferencialmente 0,3 até 1,5% em peso referido às fibras de vidro coladas.

Numerosos termoplastos ou polímeros duroplásticos endurecíveis podem ser aplicados como polímeros de matriz.

São adequados como polímeros termoplásticos por exemplo: poliolefinas como polietileno ou polipropileno, cloreto de polivinilo, polimerizados como copolímeros de estireno/acrilonitrilo, ABS, polimetacrilato ou polioxi-metileno, poliamidas aromáticas e/ou alifáticas como 6-poliamida ou 6,6-poliamida, policondensados como policarbonato, terefatalato de polietileno, éster poliarílico cristalino líquido, óxido de poliarileno, polissulfona, sulfito de poliarileno, poliarilsulfona, poliétersulfona, éter poliarílico ou poliétercetona ou poliadutos como poliuretanos. Os polímeros duroplásticos endurecíveis considerados são por exemplo: resinas epóxido, resinas de poliéster insaturadas, resinas fenólicas, resinas de amina, resinas de poliuretano, poli-isocianuratos, resinas combinadas epóxido/isocianurato, resinas de furano, resinas de cianurato e resinas de bismaleinimida.

O objecto da presente invenção é igualmente a utilização da composição para colas de acordo com a invenção para a preparação de fibras de vidro coladas.

O objecto da presente invenção é adicionalmente fibras de vidro coladas com as colas de acordo com a invenção.

Exemplos

A determinação das propriedades macânicas das colas de acordo com a invenção realiza-se em películas livres. Para a preparação das películas livres é necessário

adicionar entre si não as composições para colas completas mas apenas os componentes formadores de películas, como o poliisocianato 1) bloqueado dispersável com água e uma resina formadora de película 2), uma vez que apenas estes são determinantes para as propriedades mecânicas assim como para a resistência à hidrólise da cola. As misturas referidas são preparadas a partir de 60% em peso de Baybond PU 401 (dispersão PUR não iónica-aniónica com um teor de sólidos de 40% e uma dimensão de partícula média de 100-300 nm, Bayer, Alemanha (resina formadora de película 2) e 40% em peso de um poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água correspondente. As películas livres são preparadas a partir destas misturas da forma seguinte: num aparelho de estiramento de películas, constituído por dois rolos polidos, que podem ser ajustados com um espaço exacto, é colocado à frente do rolo posterior um papel de separação. A distância entre o papel e o rolo anterior é ajustado por um sensor de calibragem de filme. Esta distância corresponde à espessura da película (húmida) do revestimento resultante, e pode ser ajustada para cada traço da superfície de contacto. O revestimento também é possível em vários traços consecutivos. Para a utilização de cada traço os produtos são vertidos (as formulações aquosas são ajustadas previamente por adição de amónia/ácido poliacrílico a uma viscosidade de 4500 mPa·s) sobre a fenda entre o papel e o rolo anterior, o papel de separação é removido vertical-mente para baixo, de forma a ser obtida a película sobre o respectivo papel. Se forem aplicados diversos traços, cada traço é seco e o papel introduzido de novo.

A determinação do módulo 100% realiza-se de acordo com a DIN 53504 em películas > 100 µm de espessura.

A armazenagem das películas sob condições de hidrólise realiza-se de acordo com a DIN EN 12280-3. A determinação das propriedades mecânicas destas amostras de película é realizada após 24 horas de armazenagem sob condições climáticas normais (20°C e 65% de humidade atmosférica) de acordo com a DIN 53504.

A determinação da dimensão média das partículas (é referido o valor médio) das dispersões PUR realizou-se por espectroscopia de correlação laser (equipamento: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

As misturas a seguir referidas, que contêm poliisocia-natos bloqueados com aralquilaminas dispersáveis ou solúveis em água, podem ser transformadas em colas de acordo com a invenção, confeccionando-as por forma conhecida com os lubrificantes 4), promotores de aderência 3) e antiestáticos 5) correntes e conhecidos.

Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

Dispõe-se 108,4 g de um poliisocianato contendo grupos biureto à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 23,0% a 40°C. Durante 10 minutos adiciona-se com agitação 91,1 g de poliéter LB 25 (Bayer,

Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25)) e 1,2 g do aduto de hidrazina anteriormente referido obtido a partir de 1 mol de hidrato de hidrazina e 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236 de fórmula III. Subsequentemente aquece-se a mistura reaccional a 90°C e agita-se a esta temperatura o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO. Após arrefecimento a 65°C adiciona-se gota a gota, com agitação, durante 30 minutos 88,3 g de N-terc-butilbenzilamina, de forma a que a temperatura da mistura não ultrapasse 70°C. Subse-quentemente adiciona-se 1,5 g de Tinuvin® 770 DF (produtos Ciba, Lampertheim, Alemanha), agita-se mais 10 minutos e arrefece-se a mistura reaccional para 60°C. A dispersão realiza-se por adição de 713,0 g de água (20°C) a 60°C durante 30 minutos. O tempo de agitação subsequente a 40°C é de 1 hora.

Obtém-se uma dispersão aquosa do poliisocianato bloqueado estável ao armazenamento com um teor de sólidos de 27,3%.

Exemplo 2 (exemplo comparativo)

Dispõe-se 147,4 g de um poliisocianato contendo grupos biureto à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 23,0% a 40°C. Durante 10 minutos adiciona-se com agitação 121,0 g de poliéter LB 25 (Bayer, Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de

etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25)). Subsequentemente aquece-se a mistura reaccional a 90°C e agita-se a esta temperatura o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO. Após arrefecimento a 65°C adiciona-se gota a gota, com agitação, durante 30 minutos 62,8 g de butanonoxima, de forma a que a temperatura da mistura não ultrapasse 80°C. A dispersão realiza-se por adição de 726,0 g de água (T = 20°C) a 60°C durante 30 minutos. O tempo de agitação subsequente a 40°C é de 1 hora.

Obtém-se uma dispersão aquosa do poliisocianato bloqueado estável ao armazenamento com um teor de sólidos de 30,0%.

Os resultados da Tabela 1 mostram que aplicando o reticulante bloqueado com N-terc-butilbenzilamina dispersável com água do exemplo 1, é atingida uma estabilidade à hidrólise fundamentalmente mais elevada do que com o reticulante do estado da técnica (Exemplo 2). Adicionalmente, devido à resistência à tracção e alongamento à rutura verifica-se que com a mistura 1 após um tempo de secagem de 10 minutos a 125°C são atingidas propriedades mecânicas significativamente mais elevadas devido à temperatura de desbloqueamento mais baixa do agente de bloqueamento de reticulantes de acordo com o Exemplo 1 (N-terc-butilbenzilamina) em comparação com a mistura 2 em que o reticulante se encontra incluído num agente de bloqueamento do estado da técnica (butanonoxima) (Exemplo 2).

Tabela 1: Resultados das propriedades mecânicas das películas livres dos Exemplos 1 e 2 em combinação com um aglutinante

	Mistura 1 (de acordo com a invenção)	**Mistura 2 (exemplo comparativo)**
Resina formadora de película 2)	**Baybond PU 401**	**Baybond PU 401**
Teor	60% em peso	60% em peso
Endurecedor 1):	**Dispersão do Exemplo 1 (de acordo com invenção)**	**Dispersão do Exemplo 2 (Exemplo comparativo)**
Teor	40% em peso	40% em peso
Agente de bloqueamento	N-terc-butilbenzilamina	Butanonoxima
Dimensão média de partícula	143 nm	224 nm
Condições de secagem	10 min, 125°C	10 min, 125°C
Preparação da mistura	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**
Ensaio de tracção: valor 0		
Módulo 100% [MPa]	2,7	0,4
Resistência à tracção [MPa]	20,2	4,2
Alongamento à rutura [MPa]	860	1540
Ensaio de tracção após 7 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	19,8	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	500	decomp.
Ensaio de tracção após 14 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	18,3	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	240	decomp.
Ensaio de tracção após 4 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	12,2	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	190	decomp.
Ensaio de tracção após 6 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	7,2	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	130	decomp.
Ensaio de tracção após 8 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	decomp.	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	decomp.	decomp.

Exemplo 3 (de acordo com a invenção):

Dispõe-se 13,5 g de poliéter LB 25 (Bayer, Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25)) e 122,6 g de N-terc-butilbenzilamina e aquece-se com agitação a 90°C. Subsequentemente adiciona-se 193,0 g de um poliisocianato contendo grupos isocianurato à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 21,8% durante 30 minutos de forma a que a temperatura da mistura reaccional não ultrapasse 70°C. Após a adição de 11,1 g do aduto de hidrazina anteriormente referido obtido a partir de 1 mol de hidrato de hidrazina e 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236 agita-se a 70°C o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO. Subsequentemente adiciona-se 3,5 g de Tinuvin® 770 DF (produtos Ciba, Lampertheim, Alemanha) a 70°C durante 5 minutos e agita-se a mistura reaccional durante 5 minutos adicionais. Adiciona-se 24,6 g do agente de hidrofilação KV 1386 (BASF, Ludwigshafen, Alemanha) dissolvido em 73,7 g de água durante 2 minutos e agita-se a mistura reaccional adicionalmente durante 15 minutos. A dispersão realiza-se por adição de 736,4 g de água (T = 60°C) durante 10 minutos. O tempo de agitação subsequente é de 2 horas. É obtida uma dispersão estável à armazenagem com um teor de sólidos de 27,6%.

Exemplo 4 (exemplo comparativo):

Agita-se 963,0 g de um poliisocianato contendo grupos biureto à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 23,0% com 39,2 g de poliéter LB 25 (Bayer, Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25) e 7,8 g do aduto de hidrazina anteriormente referido obtido a partir de 1 mol de hidrato de hidrazina e 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236 durante 30 minutos a 100°C. Subsequentemente adiciona-se 493,0 g de ε-caprolactama durante 20 minutos de forma a que a temperatura da mistura reaccional não ultrapasse 110°C. Agita-se a 110°C durante o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO e subsequentemente arrefece-se a 90°C. Após adição de 7,9 g de Tinuvin® 770 DF (produtos Ciba, Lampertheim, Alemanha) e uma subsequente agitação durante 5 minuto, adiciona-se durante 2 minutos uma mistura de 152,5 g do agente de hidrofilação KV 1386 (BASF, Ludwigshafen, Alemanha) e 235,0 g de água e agita-se a mistura reaccional adicionalmente durante 7 minutos a uma temperatura neutra. Subsequentemente realiza-se a dispersão por adição de 3341,4 g de água. Após um tempo de agitação subsequente de 4 horas é obtida uma dispersão aquosa estável à armazenagem com un teor de sólidos de 29,9%.

Tabela 2: Resultados das propriedades mecânicas das películas livres preparadas a partir dos Exemplos 3 e 4 em combinação com um aglutinante

	Mistura 3 (de acordo com a invenção)	**Mistura 4 (exemplo comparativo)**
Resina formadora de película 2)	**Baybond PU 401**	**Baybond PU 401**
Teor	60% em peso	60% em peso
Endurecedor 1):	**Dispersão segundo o Exemplo 3 (de acordo com invenção)**	**Dispersão segundo o Exemplo 4 (Exemplo comparativo)**
Teor	40% em peso	40% em peso
Agente de bloqueamento	N-terc-butilbenzilamina	ε-caprolactama
Dimensão média de partícula	95 nm	235 nm
Condições de secagem	10 min, 125°C	10 min, 125°C
Preparação da mistura	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**
Ensaio de tracção: valor 0		
Módulo 100% [MPa]	1,8	1,2
Resistência à tracção [MPa]	17,3	8,5
Alongamento à rutura [MPa]	880	1020
Ensaio de tracção após 7 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	17,0	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	480	decomp.
Ensaio de tracção após 14 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	17,5	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	300	decomp.
Ensaio de tracção	**após 4 semanas hi-drólise**	
Resistência à tracção [MPa]	12,8	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	300	decomp.
Ensaio de tracção após 6 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	6,5	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	160	decomp.
Ensaio de tracção após 8 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	decomp.	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	decomp.	decomp.

Os resultados apresentados na Tabela 2 evidenciam que na utilização do reticulante bloqueado com N-terc-butilamina dispersável com água do Exemplo 3 é atingida uma resis-tência à hidrólise fundamentalmente mais elevada do que com reticulantes do estado da técnica (Exemplo 4). Adicionalmente são atingidas propriedades mecânicas signi-ficativamente mais elevadas devido à temperatura mais baixa de desbloqueamento do agente de bloqueamento do reticulante de acordo com o Exemplo 3 (N-terc-butil-benzilamina), em comparação com a mistura 6 em que se encontra contido um reticulante com um agente de bloquea-mento do estado da técnica (caprolactama) (Exemplo 4), o que é verificado pela resistência à tracção e pelo alongamento à rutura, que com a mistura 3 é obtida após um tempo de secagem de 10 minutos a 125°C.

Exemplo 5 (de acordo com a invenção)

Agita-se 192,6 g de um poliisocianato contendo grupos biureto à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 23,0% com 7,8 g de poliéter LB 25 (Bayer, Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25)) durante 30 minutos a 100°C. Subse-quentemente adiciona-se 142,0 g de N-terc-butilbenzilamina durante 30 minutos a 70°C de forma a que a temperatura da mistura reaccional não ultrapasse 75°C. Agita-se a 75°C o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO. Adiciona-se uma mistura de 27,5 g de agente de

hidrofilação KV 1386 (BASF, Ludwigshafen, Alemanha) e 46,8 g de água durante 2 minutos e agita-se adicionalmente durante 7 minutos a uma temperatura neutra. Subsequentemente realiza-se a dispersão por adição de 761,3 g de água. Após um tempo de agitação subsequente de 4 horas é obtida uma dispersão aquosa estável à armazenagem com un teor de sólidos de 28,0%.

Exemplo 6 (exemplo comparativo):

Agita-se 963,0 g de um poliisocianato contendo grupos biureto à base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI) com um teor de NCO de 23,0% com 39,2 g de poliéter LB 25 (Bayer, Alemanha, poliéter monofuncional à base de óxido de etileno/óxido de propileno com um peso molecular médio de 2250 (OHZ = 25)) durante 30 minutos a 100°C. Subsequentemente adiciona-se 493,0 g de ε-caprolactama durante 20 minutos de forma a que a temperatura da mistura reaccional não ultrapasse 110°C. Agita-se a 110°C o tempo suficiente até que seja atingido o valor teórico de NCO e de seguida arrefece-se a 90°C. Após um tempo de agitação de 5 minutos adiciona-se uma mistura de 152,5 g de agente de hidrofilação KV 1386 (BASF, Ludwigshafen, Alemanha) e 235,0 g de água durante 2 minutos e agita-se adicionalmente durante 7 minutos a uma temperatura neutra. Subsequentemente realiza-se a dispersão por adição de 3325,1 g de água. Após um tempo de agitação subsequente de 4 horas é obtida uma dispersão aquosa estável à armazenagem com un teor de sólidos de 30,0%.

Tabela 3: Resultados das propriedades mecânicas das películas livres preparadas dos exemplos 5 e 6 em combinação com um aglutinante

	Mistura 5 (de acordo com a invenção)	**Mistura 6 (exemplo comparativo)**
Resina formadora de película 2)	**Baybond PU 401**	**Baybond PU 401**
Teor	60% em peso	60% em peso
Endurecedor 1):	**Dispersão segundo o Exemplo 5 (de acordo com invenção)**	**Dispersão segundo o Exemplo 6 (Exemplo comparativo)**
Teor	40% em peso	40% em peso
Agente de bloqueamento	N-terc-butilbenzilamina	ε-caprolactama
Dimensão média de partícula	110 nm	153 nm
Condições de secagem	10 min, 125°C	10 min, 125°C
Preparação da mistura	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**	**Adição de 1) a 2); 5 min agitação à temp. ambiente**
Ensaio de tracção: valor 0		
Módulo 100% [MPa]	2,0	0,8
Resistência à tracção [MPa]	16,9	8,4
Alongamento à rutura [MPa]	1020	1250
Ensaio de tracção após 7 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	17,8	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	190	decomp.
Ensaio de tracção após 14 d de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	18,0	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	240	decomp.
Ensaio de tracção após 4 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	20,0	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	210	decomp.
Ensaio de tracção após 6 semanas de hidrólise		
Resistência à tracção [MPa]	15,7	decomp.
Alongamento à rutura [MPa]	200	decomp.

Os resultados apresentados na Tabela 3 evidenciam que na utilização do reticulante bloqueado com N-terc-butilamina dispersável com água do Exemplo 5 é atingida uma resis-tência à hidrólise fundamentalmente mais elevada do que com reticulantes do estado da técnica (Exemplo 6). Adicionalmente são atingidas propriedades mecânicas significativamente mais elevadas devido à temperatura mais baixa de desbloqueamento do agente de bloqueamento do reticulante de acordo com o Exemplo 5 (N-terc-butil-benzilamina), em comparação com a mistura 6 em que se encontra contido um reticulante com um agente de bloquea-mento do estado da técnica (caprolactama) (Exemplo 6), o que é verificado pela resistência à tracção e pelo alongamento à rutura, que com a mistura 5 é obtida após um tempo de secagem de 10 minutos a 125°C.

As misturas 1-6 são por exemplo confeccionadas em colas como se segue: num recipiente para misturas adequado é disposta cerca de metade da água necessária e adicionado com agitação sucessivamente uma das misturas anteriormente referidas de resina 2) formadora de película e reticulante 1), lubrificante 4) (por exemplo Breox® 50-A 140, BP-Chemicals) e opcionalmente adjuvantes 5,6) correntes adicionais. Subsequentemente o valor do pH é ajustado a 5-7 e de seguida é adicionado um hidrolisado de 3-aminopropil-trietoxissilano (A1100) em água preparado de acordo com indicações do fabricante (UCC, New York). Após um tempo de agitação adicional de 15 minutos a cola está pronta para utilização; opcionalmente o valor do pH é novamente ajustado a 5-7. As composições para acabamento resultantes

das misturas 1, 3 e 5 são consideradas composições para colas de acordo com a invenção.

	Cola 1	Cola 2	Cola 3	Cola 4	Cola 5	Cola 6
Água	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Agluti-nante	15,0 kg mistura 1	15,0 kg mistura 2	15,0 kg mistura 3	15,0 kg mistura 4	15,0 kg mistura 5	15,0 kg mistura 6
A 1100	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg	0,6 kg
Breox® 50-A140	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg	0,4 kg
Água	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg	42,0 kg
Total	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg	100,0 kg

Preparam-se fibras de vidro de uma forma corrente e conhecida a partir das colas 1, 3 e 5 de acordo com a invenção assim como com as colas dos exemplos comparativos 2, 4 e 6, tendo sido coladas, cortadas e secas. As fibras de vidro foram combinadas com uma poliamida para fortificação. Os resultados das películas livres das misturas são muito satisfatoriamente comparáveis com os resultados das colas de fibra de vidro no que respeita a estabilidade à hidrólise e às propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas das colas de acordo com a invenção preparadas a partir das misturas 1, 3 e 5 mostram na fibra de vidro propriedades mecânicas significativamente acrescidas e estabilidade à hidrólise muito mais satisfatória em comparação com as colas a partir das misturas 2, 4 e 6.

Lisboa, 2 de Abril de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para colas contendo:

1) poliisocianatos bloqueados com aralquilaminas dispersáveis ou solúveis em água,
2) resinas geradoras de película,
3) promotores de aderência,
4) lubrificantes
5) antiestáticos opcionais, assim como
6) adjuvantes ou auxiliares adicionais opcionais.

2. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o poliisocianato 1) bloqueado dispersávl ou solúvel em água ser estruturado a partir de:

A) pelo menos um poliisocianato ligado por grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos,

B) pelo menos um composto iónico e/ou potencialmente iónico e/ou não iónico,

C) pelo menos um agente de bloqueamento, constituído por pelo menos 20% em peso de aralquilaminas e

D) uma ou mais mono ou poliaminas (ciclo)alifáticas

opcionais com 1 até 4 grupos amina de domínio de peso molecular até 300,

E) um ou mais álcoois polifuncionais opcionais com 1 até 4 grupos hidroxilo de domínio de peso molecular até 250

e

F) agentes estabilizadores e auxiliares adicionais assim como

G) solventes opcionais.

3. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água ser estruturado a partir de:

A) 20 até 80% em peso de pelo menos um poliisocianato ligado por grupos isocianato alifáticos, ciclo-alifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos,

B) 1 até 40% em peso de pelo menos um composto iónico e/ou potencialmente iónico e/ou não iónico,

C) 15 até 60% em peso de pelo menos um agente de bloqueamento, constituído por pelo menos 20% em peso de aralquilaminas e

D) 0 até 15% em peso de pelo menos uma ou mais mono ou poliaminas (ciclo)alifáticas opcionais com 1 até 4 grupos amina de domínio de peso molecular até 300,

E) 0 até 15% em peso de pelo menos um ou mais álcoois polifuncionais opcionais com 1 até 4 grupos hidroxilo de domínio de peso molecular até 250,

F) 0 até 15% em peso de um estabilizador ou mistura de estabilizadores, assim como

G) 0 até 20% em peso de pelo menos um solvente.

4. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os poliisocianatos1) bloqueado dispersávelou solúvel em água ser estruturado a partir de:

A) 25 até 75% em peso de pelo menos um poliisocianato ligado por grupos isocianato alifáticos, ciclo-alifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos,

B) 1 até 35% em peso de pelo menos um composto iónico e/ou potencialmente iónico e/ou não iónico,

C) 20 até 50% em peso de pelo menos um agente de bloqueamento, constituído por pelo menos 20% em peso de aralquilaminas e

D) 0 até 10% em peso de pelo menos uma ou mais mono ou poliaminas (ciclo)alifáticas opcionais com 1 até 4 grupos amina de domínio de peso molecular até 300,

E) 0 até 10% em peso de pelo menos um ou mais álcoois polifuncionais opcionais com 1 até 4 grupos hidroxilo de domínio de peso molecular até 250,

F) 0 até 15% em peso de estabilizadores ou mistura de estabilizadores, assim como

G) 0 até 15% em peso de pelo menos um solvente.

5. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água ser estruturado a partir de:

A) 30 até 70% em peso de pelo menos um poliisocianato ligado por grupos isocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e/ou aromáticos,

B) 5 até 30% em peso de pelo menos um composto iónico e/ou potencialmente iónico e/ou não iónico,

C) 25 até 45% em peso de pelo menos um agente de bloqueamento, constituído por pelo menos 20% em peso de aralquilaminas e

D) 0 até 5% em peso de pelo menos uma ou mais mono ou poliaminas (ciclo)alifáticas opcionais com 1 até 4 grupos amina de domínio de peso molecular até 300,

E) 0 até 5% em peso de pelo menos um ou mais álcoois polifuncionais opcionais com 1 até 4 grupos hidroxilo de domínio de peso molecular até 250

F) 0 até 5% em peso de estabilizadores ou mistura de estabilizadores, assim como

G) 0 até 10% em peso de pelo menos um solvente.

6. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o componente A) dos poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água apresentar um teor de grupos isocianato (desbloqueado e bloqueado) de 5,0 até 27,0% em peso.

7. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os grupos isocianato do componente A) do poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água estarem presentes pelo menos em 50% sob forma bloqueada.

8. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o poliisocianato 1) bloqueado dispersável ou solúvel em água conter benzilamina secundária como agente de bloqueamento.

9. Composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o poliisocianato 1) bloqueado dispersávl ou solúvel em água conterem N-terc-butilbenzilamina como agente de bloqueamento.

10. Utilização da composição para colas de acordo com a reivindicação 1 em ou como colas para fibra de vidro.

11. Utilização da composição para colas de acordo com a reivindicação 1 para gomagem de fibra de vidro.

12. Utilização da composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a solução ou dispersão do componente 1) apresentar um teor de sólidos de 10 até 70% em peso.

13. Utilização da composição para colas de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a solução ou dispersão do poliisocianato 1) apresentar um teor inferior a 15% em peso de G) na composição total do componente 1).

14. Fibras de vidro coladas com composição para colas de acordo com as reivindicações 1 até 9.

Lisboa, 2 de Abril de 2007