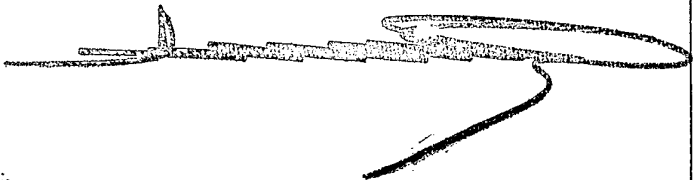


Descrição referente à patente de invenção de ICI AMERICAS INC., norte-americana, industrial e comercial, estabelecida em Concord Pike and New Murphy Road, Wilmington, Delaware 19897, Estados Unidos da América e de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank London SW1P, Inglaterra, (inventores: Edward Francis Cassidy residente na Bélgica, Herbert Russell Cillis, residentes nos E.U.A., Malcolm Nannaby, Jan Willem Leeslag e Alain Parfondry residentes na Bélgica), para, "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS REACTIVOS COM ISOCIANATO".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a composições de materiais e mais particularmente a polímeros e composições reactivos com isocianato e sua utilização na preparação de produtos moldados por um processo de moldagem por injeção com reacção.

Um dos mais importantes processos



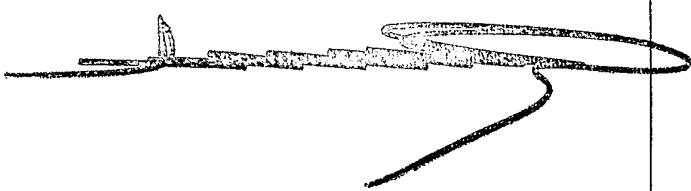
para a preparação de elastómeros celulares ou não celulares com base em isocianato é a técnica conhecida como moldagem por injeção de reação (MIR) em que dois fluidos altamente reactivos são misturados por adição e são rapidamente injectados na cavidade de um molde. Os dois fluidos compreendem geralmente um poliisocianato com um seu derivado reactivo, geralmente conhecido como componente " A ", e um fluido reactivo de isocianato, conhecido como componente " B ", contendo geralmente reagentes de poliol e/ou poliamina.

Os elastómeros de poliureia moldados por injeção de reação, obtidos geralmente de componentes " B " compreendendo uma mistura de poliaminas aromáticas e alifáticas, possuem muitas vantagens no processamento e nas propriedades físicas sobre os elastómeros de poliuretano e poliuretano-ureia correspondentes. Contudo, devido à elevada reactividade das aminas alifáticas, o caudal e as características de enchimento do molde destes sistemas de poliureia deixam muitas vezes muito a desejar.

Na Patente US Nº. 4794129 da requerente, foi referido que certas iminas derivadas de certos poliésteres alifáticos terminados em amino têm um perfil de reactividade muito mais desejável do que as aminas, particularmente as aminas alifáticas primárias, utilizadas nos sistemas de MIR de poliureia. Embora as iminas descritas nesse pedido possam ser preparadas a partir de poliéter poliaminas por reações químicas bem conhecidas (por exemplo fazendo reagir a poliamina com um aldeído ou acetona), as poliéter poliaminas são elas próprias geralmente difíceis de preparar e são portanto caras.

Verificou-se agora que os polímeros terminados em imina ou terminados em eminas, úteis na produção de elastómeros de MIR e outros produtos, podem ser preparados por reação simples a partir de materiais de partida relativamente baratos.

Deste modo, a presente invenção pro-



porciona um polímero reactivo com isocianato compreendendo o produto da reacção de:

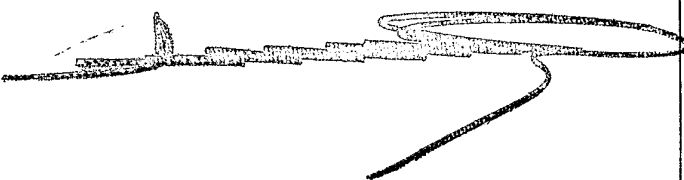
(a) um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato obtido fazendo reagir um poliol polimérico com um peso equivalente de hidroxilo de pelo menos 500 com um excesso estequiométrico de um poliisocianato orgânico,

(b) um excesso estequiométrico, em relação aos grupos livres de isocianato presente no pré-polímero de um composto contendo funções imino ou contendo enamina com um peso molecular inferior a cerca de 750.

A menos que se especifique o contrário, as expressões "peso equivalente" e "peso molecular" utilizados ao longo da presente descrição referem-se aos valores do peso equivalente calculado medindo o teor de grupos funcionais por peso de amostra de polímero, e os pesos moleculares podem ser calculados a partir do peso equivalente obtido deste modo e da funcionalidade teórica dos polímeros.

Os poliisocianatos orgânicos que podem ser utilizados na preparação dos pré-polímeros de poliuretano terminados em isocianato incluem poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e aromáticos, por exemplo diisocianato de hexametileno, diisocianato de sisoforona, 1,4-diisocianato de ciclohexano, 4,4-diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de p-xilileno, diisocianatos de fenileno, diisocianatos de tolileno, diisocianato de 1,5-naftileno e os isómeros de MDI **disponíveis**, isto é o diisocianato de 4,4-difenilmetano, diisocianato de 2,4-difenilmetano e suas misturas. Embora os diisocianatos sejam os poliisocianatos preferidos para utilização na preparação dos pré-polímeros, podem utilizar-se misturas de diisocianatos com pequenas proporções de poliisocianatos com funcionalidade superior se desejado, embora as viscosidades dos pré-polímeros resultados sejam geralmente superiores.

Os diisocianatos não simétricos como por exemplo diisocianatos de 2,4-tolileno e o diisocianato de isofoforona são úteis para minimizar a extensão da cadeia.



Os polióis poliméricos que podem ser utilizados na preparação de pré-polímeros de poliuretano terminados em isocianato têm tipicamente funcionalidades de hidroxilo nominais médias de 2 a 5 e pesos equivalentes de hidroxilo médios na gama de 750 a 5000. Os polióis poliméricos preferidos têm funcionalidades de hidroxilo nominais médias de 2 ou 3 e pesos equivalentes de hidroxilo médios na gama de cerca de 1000 a cerca de 3000. Os polióis adequados e os processos para a sua preparação estão totalmente descritos na técnica anterior, . Como exemplos de polióis adequados, podem mencionar-se poliésteres, poliéster-amidas, politioéteres, policarbonatos, poliacetais, poliolefinas, hidrocarbonetos, polisiloxanos e, especialmente, poliéteres.

Os poliéter polióis que podem ser utilizados incluem produtos obtidos pela polimerização de um óxido cíclico, por exemplo óxido de etileno, óxido de propileno ou tetradrofurano na presença, quando necessário, de iniciadores polifuncionais. Os compostos iniciadores adequados contêm vários átomos de hidrogénio activos e incluem água e polióis, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, dietileno, glicol, ciclohexano dimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexamotriol ou pentaeritritol. Podem utilizar-se misturas de iniciadores e/ou óxidos cíclicos.

Os poliéter polióis especialmente úteis incluem polioxipropileno dióis e trióis e poli(oxietileno-oxipropileno) dióis e trióis obtidos por adição simultânea ou sequencial de óxidos de etileno e propileno a iniciadores di ou trifuncionais como completamente descrito na técnica anterior. Os polioxipropileno dióis e/ou trióis são os mais preferidos. A mistura dos referidos dióis e trióis podem ser particularmente úteis. Outros poliéter polióis particularmente úteis incluem politetrametileno glicóis obtidos por polimerização de tetrahidrofurano.

Os poliéster polióis que podem ser utilizados incluem produtos de reacção terminados em hidro-

xilo de alcoóis polihídricos como por exemplo etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butandiol, tereftalato dos bis(hidroxi etilo), glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol ou poliéter polióis ou misturas desses alcoóis polihídricos, e ácidos policarboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos ou os seus derivados formadores de ésteres, por exemplo ácidos sucínico, glutárico e adípico e os seus ésteres de dimetilo, ácido sebácico, anídrido ftálico, anídrido tetracloroftálico ou tereftalato de dimetilo ou suas misturas. As poliesteramidas podem ser obtidas por inclusão de aminoálcoois como por exemplo etanolamina em misturas de poliestерificação. Os poliésteres obtidos pela polimerização de lactonas, por exemplo caprolactona, em ligação com um poliol, podem também ser utilizados.

Os politioéter polióis que podem ser utilizados incluem produtos obtidos do tiodiglicol isoladamente quer com outros glicóis, óxidos de alquilenos, ácidos dicarboxílicos, formaldeído, amino-álcoois ou ácidos aminocarboxílicos.

Os policarbonato polióis que podem ser utilizados incluem produtos obtidos fazendo reagir dióis como por exemplo 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietileno glicol ou tetraetilenoglicol com carbonatos de diarilo, por exemplo carbonato de difenilo, carbonatos cíclicos ou fosgênio.

Os poliacetal polióis que podem ser utilizados incluem os preparados fazendo reagir glicóis como por exemplo dietileno glicol, trietilenoglicol, ou hexanodiol com formaldeído. Os poliacetais adequados podem também ser preparados por polimerização de acetais cíclicos.

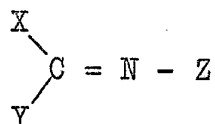
As poliolefinas polióis adequadas incluem homo- e copolímeros de butadieno terminados em hidróxi e os polisiloxano polióis adequados incluem os polidimetilsiloxano dióis e trióis.

Na preparação de pré-polímeros de

poliuretano terminados em isocianato, o poliisocianato e o poliol podem ser feitos reagir um com o outro em condições que são totalmente descritas na técnica anterior para a produção de pré-polímeros. Assim, pode-se fazer reagir um ou mais poliisocianatos com um ou mais polióis em condições essencialmente anódras a temperaturas entre cerca de 50° e cerca de 180°C, opcionalmente na presença de catalisadores, até que a reacção entre os grupos isocianato e os grupos de hidroxilo esteja essencialmente completa,. Os catalisadores adequados são conhecidos da técnica dos poliuretanos e incluem compostos de estanho como por exemplo dilaurato de dibutil-estanho e aminas terciárias como por exemplo trietileno diamina. É preferível evitar os catalisadores que, em condições de formação de pré-polímero, promovam reacções de competição de isocianato como por exemplo trimerização .

O excesso de poliisocianato orgânico utilizado na preparação de pré-polímeros é o adequado para os pré-polímeros terem teores de NCO livres na gama de cerca de 0,3 a cerca de 10%, preferivelmente entre cerca de 2 a cerca de 4% em peso.

Os compostos com funções imino com um peso molecular na gama de cerca de 43 a menos do que cerca de 750 podem ser feitos reagir com os pré-polímeros terminados em isocianato da invenção, contendo pelo menos um grupo imino reactivo com isocianato por molécula e de acordo com a estrutura geral seguinte:



na qual X, Y e Z são radicais químicos que formam colectivamente a parte restante do referido composto e são cada um independentemente escolhidos de entre hidrogénio e de radicais orgânicos que são ligados à unidade imino:

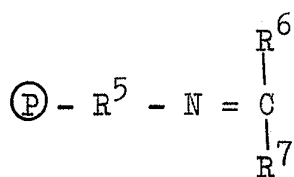


do referido composto através de N, C, S, Si, ou P, estando o átomo de carbono central da referida unidade imino ligado aos três átomos. Na estrutura acima referida, nem o átomo de carbono nem o átomo de azoto da unidade imino devem ser incorporados dentro de um aromático ou outro anel totalmente conjugado ou sistema em anel. Prefere-se que Z esteja ligado à unidade imino através do átomo de carbono e que X e Y sejam independentemente H ou radicais orgânicos ligados através de C, N ou O. Prefere-se ainda mais que X, Y e Z estejam ligados através de átomos saturados, preferivelmente átomo de carbono alifáticos.

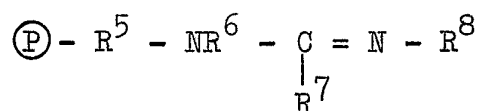
Muitos tipos de compostos com funções imino são úteis nesta invenção, incluindo (mas não limitando-a) os referidos na Tabela 4, seguinte :

TABELA A

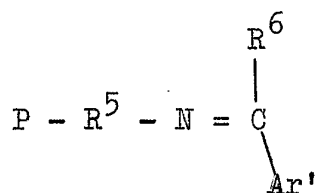
<u>TYPE</u>	
$\textcircled{P} - R^5 - \underset{\substack{ \\ R^6}}{C} = N - R^7$	Imina Simples
$\textcircled{P} - R^5 - O - \underset{\substack{ \\ R^6}}{C} = N - R^7$	Imino éster
$\textcircled{P} - Ar - O - \underset{\substack{ \\ R^6}}{C} = N - R^7$	Imino éster (aromático)



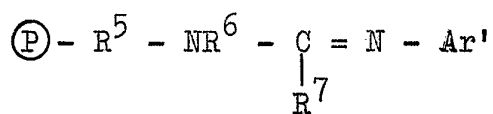
Imina Simples



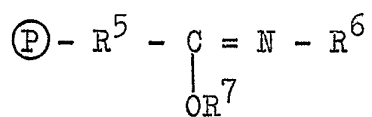
Amidina



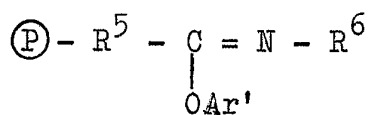
Imina Simples
(aromática)



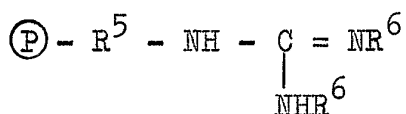
Amidina
(aromática)



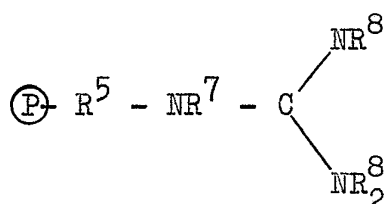
Almino éster
(alifático)



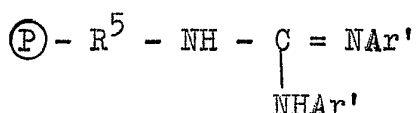
Imino éster
(aromático)



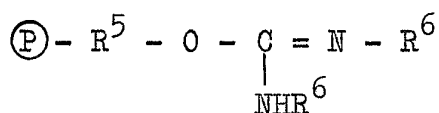
Guanidina



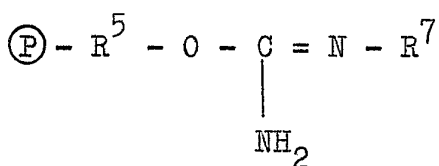
Guanidina



Guanidina
(aromática)



Isoureia



Isoureia

em que :

R^5 e Ar são grupos de ligação orgânicos alifáticos e aromáticos, respectivamente;

\textcircled{P} representa uma cadeia ou radical orgânico, a que o referido grupo funcional imino ($C=N$) está ligado como indicado nos desenhos.

R^6 é H ou um grupo alifático orgânico monovalente com 1 a 10

átomos de carbono, e

Ar' é um grupo orgânico aromático monovalente com 6 a 18 átomos de carbono.

Estes grupos referidos são bem conhecidos. Assim, R⁵ pode ser em particular propileno, Ar metoxifenileno, R⁶ propilo, R⁷ propilo e Ar' metoxifenilo.

Deve notar-se que nas fórmulas acima referidas quaisquer dois dos três substituintes ligados à unidade imino pode ser incorporado como membros de um anel não aromático com 5 ou 6 membros. O anel pode ser carboxílico ou heterocíclico dependendo, obviamente, dos substituintes particulares incorporados e se o átomo de carbono ou azoto (ou ambos) da unidade imino são também incorporados.

Quando os grupos aromáticos estão presentes na unidade imino é preferível que eles estejam ligados ao átomo de carbono da referida unidade e é ainda mais preferível que o referido grupo aromático tenha substituintes dadores de electrões como por exemplo hidroxí, alcoxi, N,N-dialquiloamino, etc.

A preparação destes grupos funcionais imino nas formas cíclicas e acíclicas é bem conhecida.

As isoureias são geralmente preparadas por reacção de um álcool com uma carbodiimida na presença de um catalisador adequado. O componente álcool pode ser alifático, como descrito em E. Schmidt, F. Moosmuller, Lieb. Ann. 597, 235, (1956), ou aromático como em E. Vowinkel, Chem. Ber. 96, 1702, (1963). O catalisador utilizado nestas reacções é frequentemente constituído por sais de cloreto de cobre, como por exemplo a utilização de cloreto de cobre (I) em E. Vowinkel I. Buthe, Chem. Ber., 107, 1353, (1974), ou cloreto de cobre (II), como em E. Schmidt, E. Dabritz, K. Thulke, Lieb. Ann., 685, 161, (1965).

Contudo a reacção pode também ser efectuada por adição de um metal alcalino ao componente alcoó-

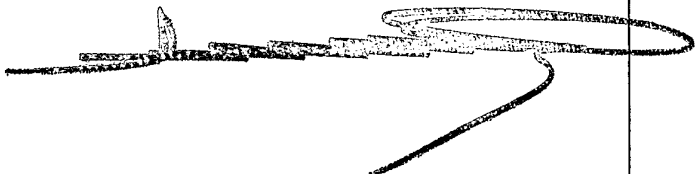
lico como exemplificado pela utilização do sódio metálico em H. G. Khorana, Canad. J. Chem. 32, 261, 1953.

As guanidinas podem ser preparadas por reacção de uma amina com uma carbodiimina de modo semelhante ao referido nas referências acima citadas.

Alternativamente podem preparar-se as alquiguanidinas pela reacção de um sal de alquilamina com dicianidamina como em E.A. Werner, J. Bell, J. Chem. Soc., 121 1970, (1922). Num outro processo combina-se o sulfato de S-metilthiourea com uma alquilamina como descrito em "Heterocyclic Chemistry" A. Albert, Althos Press, Londres, 1968.

É feita uma revisão geral da preparação de imidatos em "The Chemistry of amidines and imidates", Ed. S. Patai, capítulo 9, "Imidates including cyclic imidates" D.C. Neilson, John Wiley, Londres, 1975. Este trabalho inclui referências à preparação dos análogos de tioimidatos. A preparação de imidatos acíclicos por combinação de um nitrilo alifático ou aromático com um álcool em condições ácidas ou básicas é descrito em F. C. Schaefer, C.A. Peters, J. Org. Chem. 26, 412, (1961).

A preparação de imidatos cíclicos como por exemplo oxazolininas e dihidro-1,3-oxazinas, pela reacção de Ritter (adição de 1,3-dióis ou epóxidos a um nitrilo em condições de catálise ácida) é descrita em "Advances in heterocyclic chemistry", vol. 6, Ed. A.R. Katritzky, A.R. Boulton, Secção II.A, "Heterocyclic synthesis involving nitrilium salts and nitriles under acidic conditions", F. Johnson, R. Madronero, Academic Press., Nova Iorque, 1966 e referências nela incluídas. Além disso este texto ensina a preparação de tioimidatos como por exemplo tiazolininas e dihidro-1,3-tiazinas. Os processos para a preparação de oxazolininas e oxazinas são também descritos em US 3630996 de D. Tomalia, US 3640957 de D. Tomalis e R.J. Thomas, em H. Witte, W. Seeliger, Angew. Chem. Int. Ed., 1972, 287 e em US 3813378 de H. Witte e W. Seeliger.



É apresentada uma revisão geral da preparação de amidinas em "The Chemistry of amidines and imidates", Ed. S. Patái, capítulo 7, "Preparation and synthetic uses of amidines".

A classe geral de amidinas em anel com cinco membros conhecidos como imidazolininas pode ser preparada de modo semelhante ao acima descrito por combinação de um composto contendo nitrilo com etilenodiamina na presença de um catalisador ácido. Alternativamente estes materiais podem ser preparados por combinação de etilenodiamina com ácidos carboxílicos em condições desidratantes. Outros processos para a preparação destes materiais incluem a combinação de etilenodiamina com tioamidas ou com um cloridrato de imino éter. Estes procedimentos são descritos em "The Chemistry of Heterocyclic compounds: Imidazole and its Derivatives", Parte I, Ed. A. Weissberger, autor K. Holfman, Interscience Publishers, Nova Iorque, 1953 e referências nelas contidas. Particularmente úteis para a preparação de blocos macios terminados em imidazolinina de poliéter polióis cianoetilados é o processo descrito na Patente US 4006247 de H.P. Panzer.

A preparação das tetrahidropirimidinas homólogas pode ser efectuada de modo semelhante utilizando a 1,3-propanodiamina como componente de diamina. Os processos específicos são descritos em "The Chemistry of Heterocyclic Compounds: The Pyrimidines, Supplement I", Ed. A. Weissberger e E.C. Taylor, autor D.J. Brown, Interscience Publishers, Nova Iorque, 1953.

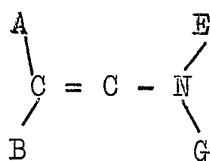
A preparação de uma imina pode ser efectuada por qualquer dos vários procedimentos bem documentados. Em particular estes materiais podem ser obtidos por combinação de uma amina primária com um aldeído ou uma cetona em condições desidratantes. Estes e outros processos alternativos estão contidos em "The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond", Ed. S. Patai, Interscience Publishers, Londres, 1970 e referências nelas contidas.

Os grupos com funções imino adequa-

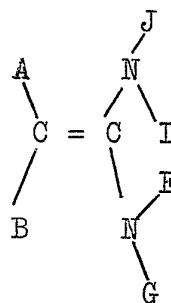
dos contêm um a quatro, preferivelmente um a três e mais preferivelmente duas unidades imino por molécula embora este valor dependa da utilização que se pretende dar ao pré-polímero reactivo com isocianato. Os compostos preferidos têm pesos moleculares na gama de cerca de 57 a cerca de 749.

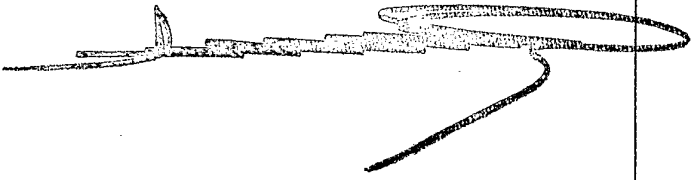
Exemplos de compostos preferidos com funções imino incluem aldíminas e/ou cetíminas simples como as que podem ser obtidas fazendo reagir aldeídos, por exemplo formaldeído, acetaldeído, propinaldeído, n-butiraldeído, isobutiraldeído, heptaldeído, alfa-metilvaleraldeído, beta-metilvaleraldeído, caproaldeído, isoaproaldeído ou ciclohexil aldeído e suas misturas ou cetonas, por exemplo acetona, metil etil cetona, metil n-propil cetona, metil isopropil cetona, dietil cetona, benzil metil cetona ou ciclo-hexanona e suas misturas com aminas primárias, especialmente diaminas alifáticas incluindo particularmente diaminas assimétricas. Exemplos de aminas adequadas incluem hexametileno diamina, metano diamina, isoforona diamina, xilileno diamina, 2-metilpentametileno diamina, polioxialquileno diaminas e/ou triaminas e misturas dessas aminas. As mono-aminas primárias podem também ser utilizadas isoladamente ou em conjunto com diaminas.

Os compostos contendo enamina com peso molecular de cerca de 60 ou menos de cerca de 750 podem ser feitos reagir pré-polímeros terminados em isocianatos para se obterem os polímeros reactivos com isocianato da invenção que incluem compostos com as estruturas:



e





nas quais cada valor de A, B, D, E, G, J e L, representam, independentemente hidrogénio ou um radical hidrocarboneto opcionalmente substituído, qualquer de A, B e D e, independentemente, cada E, C, J e L está opcionalmente ligado em conjunto para formar um ou mais carboxílicos ou heterocíclos.

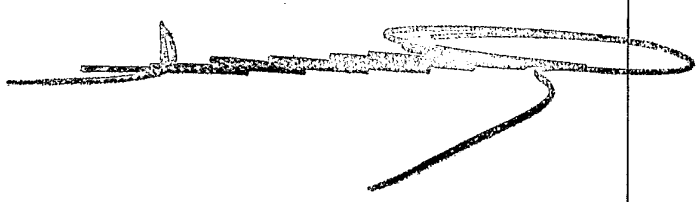
Nos compostos com funções enamina preferidos, E, C, J e L não são hidrogénio. É também preferido que A e B não sejam simultaneamente hidrogénio. Exemplos de compostos com funções enamino contêm dois ou mais grupos de enamino como resultado de qualquer de A, B, D, E, C, J e/ou L ser um radical terminado em um ou mais grupos enamino. São também adequadas às mono-enaminas e misturas de mono- e di-enaminas.

Os compostos com funções enamina adequados podem ser obtidos de forma conhecida fazendo reagir um composto de carboxilo contendo pelo menos um átomo de alfa-hidrogénio, por exemplo um aldeído ou cetona alifático, cicloalifático ou aralifático como por exemplo acetaldeído, propionaldeído, isobutiraldeído, ciclohexil aldeído, acetona, metil etil cetona, benzil metil cetona, ciclopentanona, ciclohexanona, trimetilciclohexanona, misturas destes e produtos semelhantes com uma mono ou poliamina alifática, cicloalifática aromática ou heterocíclica secundária por exemplo morfolina, piperazina ou polímeros de **baixo peso molecular** terminados em amino secundário como por exemplo poliéteres com baixo peso molecular.

As técnicas gerais para a síntese de enaminas foram descritas em, por exemplo, Org. Coatings and Plastics Chem., 44 151 e 157, (1981) ACSPMSE preprints, Agosto/Setembro 1983, 456 e 461, e Patentes US 4 342 841 e 4 552 945.

As di-iminas ou di-enaminas assimétricas são úteis para minimizar a extensão da cadeia.

A reacção entre os pré-polímeros de poliuretano terminados em isocianeto e os compostos contendo funções imino ou enamina para formarem os polímeros reactivos com isocianato da invenção pode ser efectuada por simples mistura à




temperatura ambiente mas podem ser utilizadas se desejado temperaturas de reacção inferiores ou superiores. Num processo conveniente, adiciona-se o pré-polímero a um excesso do composto com funções imino ou contendo enamina de baixo peso molecular. Podem ser utilizados solventes mas estes devem ser de preferência evitados. O excesso de grupos funcionais imino ou enamina deve ser preferivelmente tal que produza pelo menos uma mole de composto com funções imino ou contendo enamina por equivalente de isocianato, sendo o produto uma composição reactiva com isocianato contendo um polímero reactivo com isocianato possuindo funções imino ou grupos enamina terminais ou produtos da reacção intermediários de compostos com funções imino ou contendo enamina não reagidos com peso molecular inferior a cerca de 75°C. Se desejado, o composto contendo funções imino ou enamina pode ser removido a pressão reduzida, utilizando por exemplo um evaporador de filme fino, deixando o polímero reactivo com isocianatos que pode ser utilizado directamente ou em combinação com outros materiais reactivos com isocianato.

As viscosidades das composições reactivas com isocianato podem ser controladas por escolha selectiva do tipo e quantidade do composto contendo funções imino ou enamina utilizado. Prefere-se que essas composições reactivas com isocianato tenham viscosidade não superiores a 6 000 centipoises à temperatura de processamento utilizada. Prefere-se ainda mais que as viscosidades não excedem 4 000 centipoises a 25°C.

Os polímeros reactivos com isocianato e as composições reactivas com isocianato da invenção podem ser feitas reagir com poliisocianatos orgânicos utilizando técnicas e processos e equipamento de processos que foram totalmente descritos na técnica anterior de modo a se obterem materiais macromoleculares celulares ou não-celulares úteis.

As composições reactivas com isocianato da invenção têm valor particular na preparação de elastó-



meros moldados pela técnica MIR, sendo as composições feitas reagir como componentes "B" opcionalmente em conjunto com outros ingredientes convencionais, por exemplo diaminas aromáticas, com componentes "A" convencionais, isto é, poliisocianatos orgânicos.

Assim, num aspecto adicional da presente invenção, proporciona-se um sistema reaccional para utilização na preparação do elastómero moldado por injeção com reacção, compreendendo o referido sistema os seguintes componentes:

- (A) um poliisocianato orgânico, e
- (B) um componente reactivo com isocianato compreendendo :
 - (i) uma composição reactiva com isocianato compreendendo o produto da reacção de :
 - (a) um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato obtido por reacção de um poliol polimérico com um peso equivalente de hidroxilo de pelo menos 500 com excesso estequiométrico de um poliisocianato orgânico, e
 - (b) pelo menos uma mole, em relação aos grupos livres de isocianato presentes no pré-polímero, de um composto com funções imino ou contendo enamina com um peso molecular inferior a cerca de 750, e
 - (ii) um extensor de cadeia compreendendo uma poliamina aromática contendo dois ou três grupos aminos primários e/ou secundários aromaticamente ligados e com um peso molecular de entre cerca de 100 a cerca de 400.

Os poliisocianatos orgânicos que podem estar presentes na Componente A dos sistemas reaccionais da invenção incluem os poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e, especialmente, aromáticos acima mencionados em relação com a preparação do pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato. Os poliisocianatos preferidos incluem os isómeros de MDI acima mencionados bem como os MDI poliméricos (brutos) e MDI e variantes de MDI em que o MDI

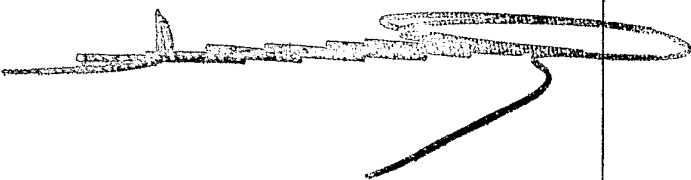
foi modificado pela introdução de resíduos de uretano, alofanato, ureia, biureto, amida, carbodiimida, uretonimina ou isocianurato.

Os poliisocianatos particularmente úteis incluem pré-polímeros terminados em isocianato preparados por reacção de MDI com polióis e/ou poliaminas poliméricos e também pré-polímeros com base em poliol em que pelo menos 20% dos grupos uretano formados foram convertidos em grupos alofanato. As poliaminas aromáticas úteis como extensoras de cadeia nos sistemas reaccionais da invenção incluem particularmente diaminas, especialmente aquelas com peso molecular entre 122 e 300.

As diaminas adequadas foram descritas compeltamente na literatura e incluem 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina, 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, DETDA que é uma mistura de cerca de 80% em peso de 3,5-dietil-2,4-toluenodiamina e cerca de 20% em peso de 3,5-dietil-2,6-toluenodiamina, 1,3-trietil-2,6-diaminobenzeno, 2,4-diaminotolueno, 2,6-diaminotolueno, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-5,5'-dietil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano e semelhantes e suas misturas.

Se desejado, o componente "B" dos sistemas reaccionais da invenção pode ainda conter extensores de cadeia além da poliamina aromática presente no Componente B (ii) e qualquer composto não reagido com baixo peso molecular e com funções imino ou contendo enamina presente no Componente B (i). Esses extensores de cadeia adicionais têm adequadamente pesos moleculares inferiores a 1000 e podem ser escolhidos de entre polióis, por exemplo glicóis, poliaminas alifáticas, por exemplo diaminas, e enaminas adicionais.

O Componente "B" pode também conter outros materiais de bloco macio, por exemplo polióis ou poliaminas com pesos moleculares superiores a 1000, ou outras poliaminas ou polienaminas com pesos moleculares superiores a 1000.



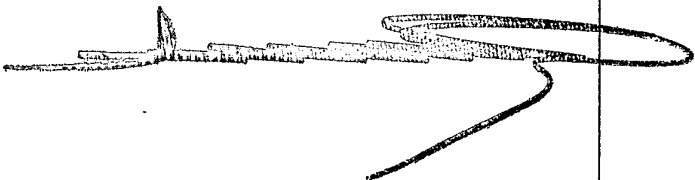
Os polióis adequados incluem os acima mencionados em relação com a preparação do pré-polímero, especialmente poliéter dióis e/ou trióis. Essas poliaminas adequadas incluem as poliéter diaminas e triaminas comercialmente disponíveis.

Os sistemas reaccionais da presente invenção podem ainda conter outros ingredientes convencionais desses sistemas como por exemplo agentes internos de libertação do molde, catalisadores, tensioactivos, agentes de expansão, cargas de enchimento (que podem ser reforços), plastificantes, retardadores do fogo, agentes de acoplamento, e semelhantes.

Os agentes internos de libertação do molde incluem, por exemplo, estearato de cobre, estearato de zinco e um dimetil polisiloxano com grupos de ácidos orgânicos que está comercialmente disponível como Dow-Corning Q2-7119 da Dow-Corning Corporation. Podem também ser utilizados outros organo-polisiloxanos contendo grupos orgânicos de hidroxilo (em vez de ácidos). Um exemplo específico de um aditivo para libertação do molde interno de polisiloxano com funções hidroxil, muito eficaz é o L-412T (disponível de Goldschmidt A.G.). A quantidade de agente interno de libertação do molde utilizado pode ser de cerca de 0,001 a cerca de 5,0 por cento em peso dos reagentes totais (isto é polímero total).

Não são geralmente necessários catalisadores durante a preparação de poliureias por MIR. Os catalisadores podem, contudo, serem utilizados se desejado. Os catalisadores adequados incluem, por exemplo, aminas terciárias ou compostos de sestanho orgânico, como por exemplo dilaurato de dibutilestanho, diacetato de dibutilestanho, diacetato de dietilestanho, diacetato de dihexilestanho, óxido de di-2-etilhexilestanho, octoato estanoso, oleato estanoso, ou uma sua mistura.

Os catalisadores de amina terciária incluem trialquilaminas incluem, por exemplo, trietilamina, aminas heterocíclicas tais como N-alquilomorfólinas que incluem por exemplo, N-metil-morfolina, N-etilmorfolina, éter 2,2'-




-bis (dimetilamino) dietílico, 1,4-dimetilpiperazina, trietilendiamina, e poliaminas alifáticas tais como N, N, N', N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, ou alcanolaminas como por exemplo N-metil dietanolamina. A quantidade de catalisadores utilizados será geralmente inferior a cerca de 5 por cento em peso dos reagentes totais, preferivelmente, menos do que 1%. São utilizadas frequentemente combinações de catalisadores de amina terciária e de estanho orgânico. Podem também ser adicionados às formulações de invenção catalisadores de cianurato, como por exemplo sais de metais alcalinos ou de alcalino terrosos de ácidos carboxílicos.

Os agentes tensoactivos adequados incluem, por exemplo, sais de sódio de sulfonatos de óleo de rícino, sais de metal alcalino ou de amónio de ácidos sulfónicos como por exemplo o ácido docecil benzeno sulfónico; e poliéter siloxanos com uma estrutura tal que se liga um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno a um radical de polidimetil siloxano. A quantidade de agente tensoactivos utilizado é inferior a cerca de 2 por cento em peso dos reagentes totais, preferivelmente menos do que 1%.

Os agentes de expansão adequados incluem, por exemplo, gases dissolvidos ou dispersos como por exemplo o ar, CO_2 , N_2O , ou azoto, e hidrocarbonetos halogenados de baixo ponto de ebulição tal como cloreto de metileno e tricloromonofluorometano. A quantidade de agentes de expansão utilizados é preferivelmente inferior a cerca de 4% em peso dos reagentes totais.

As cargas de enchimento adequada incluem fibras de reforço de tipo fibras de vidro, particularmente as que possuem comprimentos entre 0,16 cm a cerca de 1,27 cm e fibras de vidro moidas com o comprimento de 0,16 cm 0,32 cm ou 0,64 cm e semelhantes. Preferem-se sempre fibras mais curtas para facilitar de processamento quando elas são incorporadas como parte de fluxos dos componentes "A" ou "B". Outras cargas de enchimento particularmente adequadas são a




mica, sílica fumada, vidro partido, Volastonite, carbonato de cálcio, negro de fumo, e produtos semelhantes.

Os produtos da presente invenção podem ser conformados para artigos úteis como por exemplo peças de automóvel, ou painéis de automóveis, por processos de moldagem por injeção de reação (MIR), que é executado numa máquina de MIR.

As máquinas de MIR são bem conhecidas e incluem as fornecidas por Admiral Equipment Corp. Akron, Ohio de Cincinnati Milacron Corp., Cincinnati Ohio, de Battelfeld GmbH, Meinerzhagen, República Federal da Alemanha e por Krauss-Maffei GmbH, República Federal da Alemanha.

Os reagentes podem ser misturados num recipiente adequado e agitados a uma temperatura entre cerca de 20°C a cerca de 100°C. Prefere-se misturar e processar os ingredientes do componente (B) a ou próximo da temperatura ambiente (20°C). Os ingredientes B (i) e B (ii) não devem ser de preferência aquecidos (em conjunto) após mistura.

Os componentes "A" e "B" são colocados em recipientes separados, são geralmente equipados com agitadores, da máquina MIR em que a temperatura do componente "A," é de 20°C a cerca de 125°C. Prefere-se que a temperatura do isocianato utilizado no processamento e mistura seja inferior a cerca de 50°C, particularmente se o isocianato contiver um catalisador ou um catalisador latente para a reação de imino-isocianato. A temperatura do Componente "B" pode ser de entre cerca de 20°C a cerca de 80°C, mas é preferivelmente de cerca de 20°C a cerca de 40°C. O Componente "A" e o Componente "B" são misturados por adição, por uma cabeça de mistura forçada como por exemplo uma cabeça de mistura de Krauss-Maffei. Os Componentes "A" e o "B" são enviados por meio de uma bomba para a cabeça de mistura por uma bomba de medida, por exemplo, de tipo Viking Mark 21A, a uma pressão de descarga de entre 4,827MPa e 34,5 MPa. Prefere-se por vezes manter os caudais dos componentes (A e B) dentro dos pistões (ou bombas), cabeça

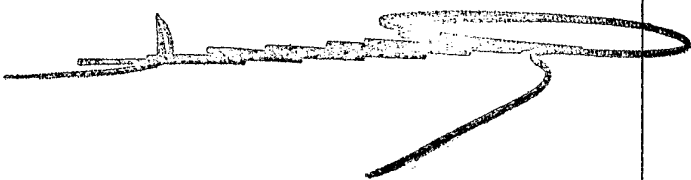


de mistura, e todas as condições que ligam estes componentes, a temperaturas comparáveis com aqueles que existem nos tanques de armazenagem. Isto é frequentemente feito por traçagem térmica e/ou por recirculação independente dos componentes.

As quantidades dos Componentes "A" e "B" enviados por bomba para a cabeça de mistura é medida com a proporção em peso do componente "A" em relação ao Componente "B" em que a proporção é de cerca de 9:1 a cerca de 1:9, preferivelmente de 3:1 a 1:3, dependendo dos reagentes utilizados e do índice de isocianato pretendido. Prefere-se utilizar a proporção em peso que dê origem a uma proporção de equivalentes de isocianato no fluido (A) em relação a grupos funcionais reactivos com isocianato no fluido "B" entre 0,70 e 1,90, preferivelmente 0,90 a 1,30, mais preferivelmente 0,95 a 1,20. Esta proporção de equivalentes é conhecido como o índice e é muitas vezes expressa como percentagem. A expressão "grupos funcionais reactivos com isocianato" aqui é definida para incluir grupos imino, grupos amino primários e/ou secundários (aromáticos ou alifáticos), grupos hidroxilo, grupos enamina, grupos de ceteno amina, grupos mercapto (-SH) e ácidos carboxílicos, sendo os preferidos grupos organicamente ligados.

Um ou ambos os fluidos podem conter até 40% do seu peso sob a forma de cargas de enchimento sólidas ou reforços. Numa realização preferida, esses fluidos contêm cada um pelo menos 70% em peso de espécies reactivas, não mais do que 30% em peso de cargas de enchimento e/ou reforços, e não mais do que 10% de outros aditivos opcionais.

A mistura obtida por adição de fluidos é injectada num molde a uma velocidade de cerca de 0,14hg/s a cerca de 32hg/s, preferivelmente 2,3 a 9,1hg/s. O molde é aquecido a uma temperatura de cerca de 20°C a 250°C. Os moldes adequados feitos de metal como por exemplo alumínio ou aço, embora se possam utilizar outros materiais se eles conseguirem resistir às condições de desgaste de serviços. Geralmente o agente de libertação externa de um molde é aplicado antes




da primeira moldagem. Eles são habitualmente sabões ou ceras que são sólidas às temperaturas de molde utilizadas.

Um artigo moldado de polímero é obtido após a mistura por adição atingir a molde e permanecer cerca de 1 segundo a cerca de 30 segundos, preferivelmente de 5 a 20 segundos. O molde é em seguida aberto e o produto moldado é removido do molde. O produto moldado pode ser em seguida curado colocando o produto numa estufa a uma temperatura entre 50°C e cerca de 250°C durante um período de tempo de entre meia hora a cerca de 3 horas.

O enchimento do molde pode ser efectuado nesta invenção de um modo mais fácil devido ao perfil de reacção do sistema aqui apresentado. Geralmente existe um período de indução de cerca de 1 a 5 segundos, geralmente de 1 a 3 segundos, durante o qual a reacção entre os ingredientes contendo funções isocianato e imino ou contendo enamina pára é retardada. Após este período de indução a reacção acelera muito. Este comportamento é muito diferente do das aminas alifáticas primárias utilizadas na técnica anterior. Estas aminas parecem começar a reagir com isocianatos aromáticos por contacto. Estes perfis da reacção podem ser visualizados por meio de técnicas de aumento da temperatura adiabática, que envolvem sistemas reaccionais (ou dois ou mais ingredientes individuais) através de um dispositivo de mistura por colisão para uma taça isolada equipada com termopares. O aumento da temperatura devido à reacção é assim medida, em intervalos de 0,1 ou inferiores, e representados em função do tempo. Obviamente, como esperado, os períodos de indução são mais evidentes quando os compostos de imino e/ou os compostos de enamino são reagidos limpos (isto é, sem outros ingredientes) com os isocianatos aromáticos. Os objectos moldados podem ser desmoldados após um tempo de residência no molde de 30 segundos frequentemente 15 segundos ou menos a uma temperatura de moldagem inferior a 177°C, preferivelmente inferior a 82°C.

Embora não seja essencial para a execução correcta desta invenção, cai ainda dentro do âmbito da



invenção incorporar ingredientes reactivos, nos sistemas reaccionais da invenção, em quantidades pequenas, que são diferentes dos tipos de reagentes especificamente descritos.

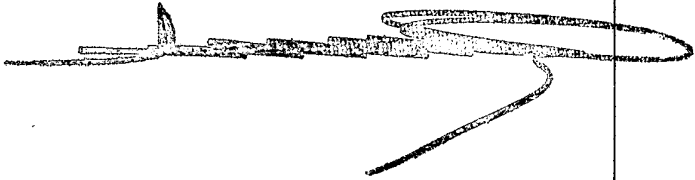
Os componentes individuais dos sistemas reaccionais são desejavelmente armazenados e processados numa atmosfera inerte como por exemplo ar ou azoto seco.

As formulações da invenção são processadas a um índice de isocianato entre 0,70 e 1,90, preferivelmente entre 0,95 e 1,20, com a condição de, se estiver presente um catalisador para a conversão do isocianato em grupos isocianurato, o índice poder atingir cerca de 15,00. Exemplos de catalisadores de isocianurato adequados incluem sais de metais alcalinos de ácidos carboxílicos, por exemplo, 2-etilhexoato de potássio. A invenção é ilustrada mas não limitada aos seguintes Exemplos em que todas as partes, percentagens e proporções são em peso a menos que se indique o contrário. Nos exemplos, o Módulo de Flexão foi determinado utilizando a norma ASTM D790;

A seguir apresenta-se uma lista de materiais nos Exemplos e experiências comparativas.

Preparou-se um pré-polímero com um teor de isocianato de 4,5% fazendo reagir uma mistura 80/20 de isocianato de 4,4'- e 2,4'-difenilmetano com um polioxipropileno triol com um peso molecular de 5000. Preparou-se uma composição reactiva com isocianato agitando 25,0 partes do pré-polímero assim obtido com 25,0 partes de uma diimina preparada a partir de ciclohexanona e de uma polioxipropileno diamina com peso molecular de 400. Adicionaram-se 50,0 partes de DETDA à composição reactiva de isocianato para se obter o componente "B" B1.

Preparou-se um pré-polímero com um teor de isocianato de 4,0% fazendo reagir a mistura de isómero MDI acima referida com um polioxipropileno triol com um peso molecular de 5000. Preparou-se uma composição reactiva com isocianato agitando 33,3 partes do pré-polímero assim obtido



com 33,3 partes de uma diimina preparada de ciclohexanona e 2-metil-1,5-pentanodiamina. Adicionou-se 33,3 partes de DETDA à composição reactiva de isocianato para se obter o componente "B" B2.

Misturaram-se 50 partes do componente "B" com 50 partes do componente "B" B2 para se obter o componente reactivo com isocianato "B" B3.

Preparou-se um pré-polímero com um teor de isocianato de 2,1% a partir de uma solução de ciclohexanona fazendo reagir a mistura de isómero MDI descrita para o Pré-polímero P1 (descrita a seguir) com um polioxipropileno triol com um peso molecular de 5000. O ciclohexano foi removido por evaporação. Preparou-se uma composição reactiva com isocianato agitando 30,3 partes do pré-polímero assim obtido com 30,3 partes de uma diimina preparada de ciclohexanona e de uma polioxipropileno diamina com peso molecular 400. Adicionou-se 30,4 partes de DETDA à composição reactiva com isocianato para se obter o componente "B" B4.

Preparou-se o pré-polímero de isocianato P1 com um teor de isocianato de 14,7% fazendo reagir 53,4 partes da mistura de isómero MDI acima descrita com 46,6 partes de uma polioxipropileno diamina com um peso molecular de 2000.

Preparou-se o pré-polímero de isocianato P2 com um teor de isocianato de 14,3% fazendo reagir 42,3 partes da mistura de isómero MDI acima descrita com 23,9 partes de uma polioxipropileno diamina com peso molecular de 2000, 23,9 partes de um polioxipropileno triol capeado com óxido de etileno com um teor de óxido de etileno de 15% e um peso molecular de 5250 e 10 partes de uma variante modificada com uretonimina de 4,4'-MDI puro com um teor de NCO de 29,5%.

Preparou-se o pré-polímero de isocianato P3 com um teor de isocianato de 17,3% fazendo reagir 56,14 partes da mistura de isómero MDI acima descrita com 43,86 partes de um polioxipropileno diol com um peso molecular de 2000.

Preparou-se o pré-polímero de isocianato P4 com um teor de isocianato de 15,1% fazendo reagir 28,62 partes de polioxipropileno glicol 2000 com 36,42 partes de uma mistura 80/20 de 4,4'- e 2,4'-difenilmetano durante duas horas a 115°C.

Nos Exemplos, prepararam-se os elastômeros numa máquina de MIR de Battenfeld SHK-65 a uma temperatura de moldagem de 90°C. Os pré-polímeros de isocianato e componentes "B" foram misturados por adição nas proporções referidas na tabela.

TABELA 1

Exemplos	1	2	3	4
pbp de prépolímeros				
de isocianato	190 P1	209 P4	196 P2	215 P2
pbp de componente				
"B"	100 B1	100 B1	100 B1	100 B1
Módulo à Flexão (MPa)	843	900	853	769
Along.(%)	59	59	83	70
Cedência Térmica				
(150mmO/H, 160°C) 30'	10.5	4.0	1.0	11
(mm) 60'	20.5	19	2.0	29
Impacto (J) +20°C	39	38	45	36
-20°C	18	19	15	26

TABELA 1 (Continuação)

Exemplos	5	6	7	8
pbp de prépolímero de isocianato	179 P1	196 P1	185 P2	203 P2
pbp de componente "B"	100 B3	100 B3	100 B3	100 B3
Módulo à Flexão (MPa)	813	827	724	671
Along. (%)	36	26	49	41
Cedência Térmica (150 mm O/H, 160°C) 30'	3	8	6.5	1
(mm) 60'	13	18.5	17.5	5
Impacto (J) + 20°C	75	65	60	63
- 20°C	31	34	58	36
Exemplos	9	10	11	12
pbp de prépolímero de isocianato	153 P3	168 P3	164 P1	180 p1
pbp de componente de "B"	100 B3	100 B3	100 B4	100 B4
Módulo à Flexão (MPa)	724	721	744	821
Along. (%)	88	61	59	40
Cedência Térmica (150 mm O/H, 160°C) 30'	10	9	1.5	1.0
(mm) 60'	26	18.5	8.5	1.0
Impacto (J) + 20°C	64	72	32	33
- 20°C	41	36	23	24

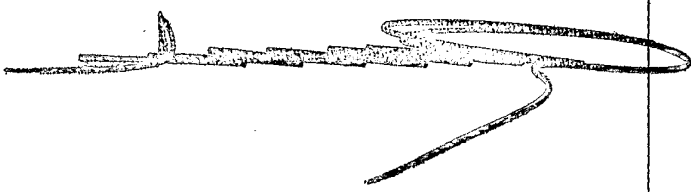
TABELA 1 (Continuação)

Exemplos	13	14	15	16
pbp de prépolímero de isocianato	169 P2	185 P2	164 P4	180 P4
pbp de componente "B"	100 B4	100 B4	100 B2	100 B2
Módulos à Flexão (MPa)	816	840	890	900
Along. (%)	37	25	15	10
Cedência Térmica (150 mm O/H, 160°C)	30' 1	2	4	8
(mm)	60' 2.5	3	8	12
Impacto (J) +20°C	32	25	18	7
-20°C	20	15	11	5

O pré-polímero P5 com um teor de isocianato de 1,97 por cento foi preparado em 100 partes de ciclohexanona seca fazendo reagir 13 partes de diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI) com 87 partes de um polioxipropileno triol capeado com óxido de etileno com um teor de óxido de etileno de 15% de um peso molecular de 5250 na presença de 0,05 partes de catalisador de dilaurato de dibutilestanho.

Exemplo 17

Preparou-se um componente de resina reactiva com isocianato fazendo reagir 100 partes de solução de pré-polímero P5 com 50 partes de uma base de Schiff formada por reacção de 2-metil-1,5-pentano diamina com 3-pentanona . Após se remover o solvente residual, misturaram-se 50 partes deste produto da



reacção com 50 partes de DEDTA para se obter um componente B B5 com uma viscosidade de 24 poise à temperatura ambiente.

Exemplo 18

Preparou-se um componente de resina reactiva com isocianato, fazendo reagir 80 partes de uma solução de pré-polímero P5 com 60 partes de base de Schiff formada por reacção de ciclohexanona com uma polioxipropileno diamina com um peso molecular 400. Após se remover o solvente residual, misturaram-se 50 partes deste produto da reacção com 50 partes de DEDTA para se obter um componente B com uma viscosidade fde 16,4 poise à temperatura ambiente.



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de um polímero reactivo com isocianato caracterizado por se fazerem reagir:

- (a) um prépolímero de poliuretano terminado em isocianato obtido por reacção de um poliol polimérico com um peso equivalente de hidroxilo de pelo menos 500 com um excesso estequiométrico de um poliisocianato orgânico, e
- (b) um excesso estequiométrico, em relação aos grupos livres de isocianato presentes no prepolímero, de um composto com função imino ou contendo enamina com um peso molecular inferior a cerca de 750.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o poliisocianato utilizado na preparação do pré-polímero compreender um diisocianato de difenilmetano.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o poliisocianato ser diisocianato assimétrico.

- 4ª -

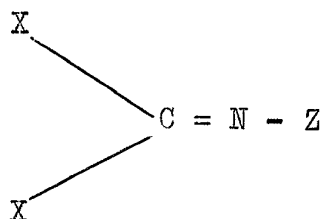
Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o poliol polimérico ter uma funcionalidade de hidroxido nominal média de 2 a 3 e um peso equivalente de hidroxilo de cerca de 1000 a cerca de 3000.

- 5ª -

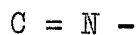
Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o pré-polímero ter um teor de NCO na gama de cerca de 0,3% a cerca de 10% em peso.

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o composto com funções imino que é feito reagir com o prépolímero conter pelo menos um grupo imino reactivo com isocianato por molécula e com a estrutura geral seguinte:



na qual X, Y e Z são radicais químicos que colectivamente formam a parte restante do referido composto e são cada um deles independentemente escolhidos de entre hidrogénio e radicais orgânicos que estão ligados à unidade imino.

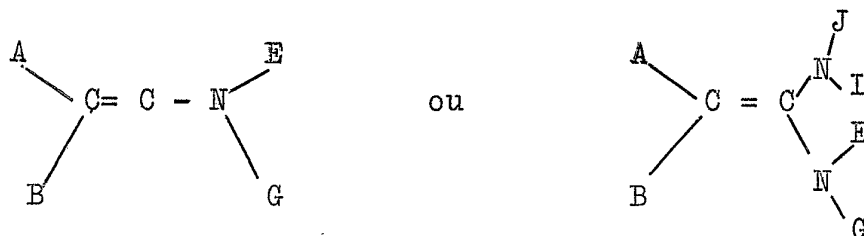


do referido composto através de N, C, O, S, Si ou P, sendo o átomo central de carbo da referida unidade imino ligada aos três átomos .

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o composto contendo enamina que se

faz reagir com o prépolímero ter a seguinte fórmula de estrutura:



nas quais cada valor de A, B, D, E, J e L, representa independentemente hidrogénio ou um radical hidrocarboneto opcionalmente substituído, sendo qualquer de A, B e D e, independentemente, e qualquer de E, G, J e L opcionalmente ligados em conjunto para formarem um ou mais anéis carboxílicos ou heterocíclicos.

- 8ª -

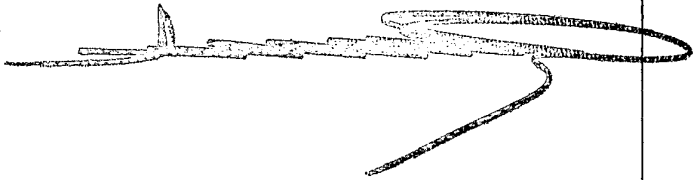
Processo de acordo com a reivindicação 7 caracterizado por E, G, J e L serem diferentes de hidrogénio e não serem A e B simultaneamente hidrogénio.

- 9ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por o composto com funções imino ou contendo enamina ser uma di-imina ou di-enamina assimétrica.

- 10ª -

Processo para a preparação de uma com posição reactiva com isocianato caracterizado por se incorporar um polímero reactivo com isocianato quando preparado de acordo com a reivindicação 1 em associação com um composto não reagido com funções imino ou contendo enamina com um peso mo-



lecular de cerca de 343 a cerca de 750.

- 11ª -

Processo para a preparação de um elastómero moldado por injeção de reacção, caracterizado por se utilizar um sistema reaccional compreendendo os seguintes componentes:

- (A) um poliisocianato orgânico, e
- (B) um componente reactivo com isocianato compreendendo:
 - (i) uma composição reactiva com isocianato quando preparada de acordo com a reivindicação 10 e
 - (ii) um extensor de cadeia compreendendo uma poliamina aromática contendo dois ou três grupos amino primários ou secundários ligados aromaticamente e com um peso molecular de cerca de 100 a cerca de 400.

- 12ª -

Processo de acordo com a reivindicação 11 caracterizado por o poliisocianato orgânico compreender um diisocianato de difenilmetano.

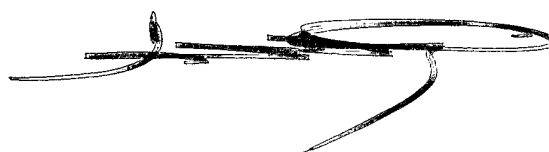
- 13ª -

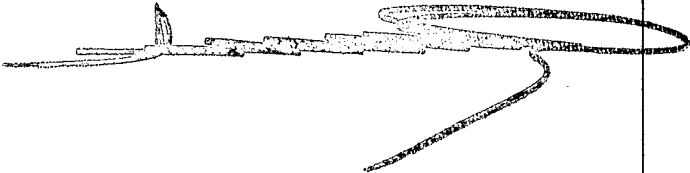
Processo de acordo com a reivindicação 11 caracterizado por a poliamina aromática ser uma diamina com um peso molecular entre 122 e 300.

As requerentes reivindicam a prioridade do pedido britânico apresentado em 9 de Setembro de 1988,

sob o nº 881183.4.

Lisboa, 8 de Setembro de 1989
O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A stylized handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke.



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS REACTIVOS COM ISO- CIANATO"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um polímero reactivo com isocianato que compreende fazerem-se reagir:

- (a) um prépolímero de poliuretano terminado em isocianato obtido por reacção de um poliol polimérico com um peso equivalente de hidroxilo de pelo menos 500 com um excesso estequiométrico de um poliisocianato orgânico, e
- (b) um excesso estequiométrico, em relação aos grupos livres de isocianato presentes no prépolímero, de um composto com função imino ou contendo enamina com um peso molecular inferior a cerca de 750