



**Dispersões Aquosas de
Poliuretano e Poliuretano-ureia.
Concepção do Produto e
Metodologias de Caracterização**

Isabel Patrícia Martins Fernandes

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientado por

Professora Doutora Maria Filomena Filipe Barreiro

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

Bragança
2008

Ao João Paulo e aos meus pais

Agradecimentos

Quero aqui agradecer às pessoas que de forma directa ou indirecta contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, quero agradecer à Professora Filomena Barreiro, pela orientação deste trabalho, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos, bem como pela sua dedicação motivação e paciência ao longo de todo este tempo. É para mim um enorme prazer trabalhar com alguém que admiro pelo seu carácter e profissionalismo.

Ao Professor Mário Rui Costa, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por possibilitar a caracterização do tamanho de partícula nesta instituição.

Ao LSRE e à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Processos de Separação e Reacção pela entreaajuda, espírito de equipa e apoio.

À Maria João Afonso e à Paula Plasencia pela motivação e apoio.

Às empresas Bayer, Alberdingk-Boley e Cytec Industries pelo fornecimento das amostras de produtos comerciais utilizadas neste trabalho.

Quero ainda agradecer à minha família, pela paciência e apoio incondicional ao longo de toda a minha carreira.

Por fim, quero agradecer a todos os membros do júri, pela disponibilidade na apreciação deste trabalho.

SUMÁRIO:

Nas últimas décadas, as dispersões aquosas de poliuretano-ureia (PUD) desenvolveram uma sólida reputação no campo das aplicações de elevada performance, em particular na área dos adesivos e revestimentos. As PUD são produtos compatíveis com o ambiente; são isentas ou possuem apenas pequenas quantidades de solventes orgânicos voláteis (COVs). Esta é uma característica fundamental tendo em vista as políticas ambientais actualmente impostas pelos governos e agências de regulamentação, que colocam cada vez mais ênfase no desenvolvimento de processos sustentáveis, na melhoria das condições de trabalho e na redução da emissão de substâncias tóxicas e poluentes para a atmosfera. Adicionalmente, os poliuretanos são conhecidos como produtos “feitos por medida” com propriedades resultantes da combinação da elevada variedade de matérias-primas disponíveis.

A concepção do produto (*Chemical Product Design (CPD)*) é apenas uma parte da Engenharia Química do produto (*Chemical Product Engineering (CPE)*). Resulta da identificação dos desejos dos consumidores, procurando seleccionar e gerar ideias que resultem em produtos que satisfaçam especificações e performances de acordo com pré-requisitos. Neste trabalho são revistos os conceitos gerais associados ao desenvolvimento de PUD (matérias-primas e processos), descritos os desenvolvimentos recentes no tema e a concepção de uma metodologia para suporte ao desenvolvimento das PUD. As metodologias de caracterização, usadas como ferramenta de monitorização do desenvolvimento de PUD, foram validadas recorrendo à caracterização de produtos industriais. É apresentado ainda um resumo dos principais produtores de PUD e respectivas aplicações.

Palavras-chave: Dispersões aquosas de poliuretano-ureia, Desenvolvimento, Caracterização

ABSTRACT:

Over the past few decades, polyurethane-urea aqueous dispersions (PUD) have developed a solid reputation for high performance applications, particularly in the field of adhesives and coatings. PUD are mostly environmentally compatible products; they are totally devoid or contain only low amounts of volatile organic compounds (VOC). This is an important feature in view of the present environmental policies where governments and internal agencies are placing emphasis on developing sustainable processes, improving work conditions and reducing emissions of toxic and polluting substances into the atmosphere. Moreover, polyurethanes are known as "tailor-made" products with properties resulting from a wide diversity of raw-materials which can be combined in different ways during the synthesis.

Chemical Product Design (CPD) is a part of Chemical Product Engineering (CPE) and evolves from identification of customer needs, generation and selection of ideas up to product manufacture satisfying target specifications and performance. With this work we intend to review the concepts associated with PUD development (raw-materials and process), describe the most recent developments and design a methodology to support PUD development. Characterization methodologies, used as monitoring tools to support PUD development, were validated based on the characterization of industrial products. The work presents also a survey of PUD producers and applications.

Keywords: Polyurethane-urea aqueous dispersions, Development, Characterization

Índice

Índice de figuras	a
Índice de tabelas	d
Lista de Abreviações	e
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Importância e motivação	1
1.2 Objectivos	3
1.3 Organização da tese	3
2. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO E POLIURETANO-UREIA	
2.1 Introdução	4
2.1.1 Poliuretanos: resumo histórico	4
2.1.2 Química dos poliuretanos	5
2.1.3 Dispersões aquosas de poliuretano	7
2.2 Processos de síntese	9
2.2.1 Processo da acetona	10
2.2.2 Processo do pré-polímero	11
2.2.3 Processo da dispersão do fundido (<i>melt dispersion</i>)	12
2.2.4 Processo Cetamina/Cetazina	13
2.2.5 Considerações sobre a etapa de dispersão	15
2.3 Matérias-Primas	17
2.3.1 Poliois	18
2.3.2 Diisocianatos	21
2.3.3 Agente de extensão de cadeia	23
2.3.4 Emulsionante interno	23
2.3.5 Catalisadores	26
2.3.6 Agente de neutralização	27
2.3.7 Solventes	27
2.4 Principais aplicações e fabricantes	28
2.5 Pós-formulação	32
2.4 Desenvolvimentos recentes	34
3. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO	
3.1 Concepção e caracterização de uma PUD	37
3.2 Mecanismo de formação do filme	38
3.3 Ficha técnica de um produto	41

3.4 Metodologias de caracterização	41
3.5 Caracterização de produtos comerciais e semi-comerciais	49
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO	54
Referências Bibliográficas	I
Anexos	
Anexo I	VI
Anexo II	XIII

Índice de Figuras

Figura 1. Consumo mundial de poliuretanos por segmentos de aplicação industrial (Magalhães, 2006).	5
Figura 2. Reacção genérica de formação de um poliuretano.	6
Figura 3. Processo da acetona.	10
Figura 4. Processo do pré-polímero.	12
Figura 5. Processo da dispersão do fundido.	13
Figura 6. Processo da cetamina/cetazina.	14
Figura 7. Etapas da dispersão no processo da acetona.	16
Figura 8. Etapas da dispersão no processo do pré-polímero.	17
Figura 9. Estrutura molecular do polietileno glicol.	18
Figura 10. Estrutura molecular do polipropileno glicol.	18
Figura 11. Estrutura molecular do poli(tetrametileno éter glicol).	18
Figura 12. Estrutura molecular da policaprolactona.	19
Figura 13. Estrutura molecular do poli(etileno adipato).	19
Figura 14. Estrutura molecular do poli(hexametileno carbonato)diol.	20
Figura 15. Estrutura molecular do poli(2-hidroxietil metacrilato).	20
Figura 16. Estrutura molecular do diisocianato de tolueno (mistura de isómeros).	21
Figura 17. Estrutura molecular do diisocianato de metileno 4,4'-difenileno.	21
Figura 18. Estrutura molecular do diisocianato de isoforona.	22
Figura 19. Estrutura molecular do diisocianato de m-tetrametilxilileno.	22
Figura 20. Estrutura molecular do diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo.	22
Figura 21. Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniónico, (B) catiónico e (C) não iónico.	24
Figura 22. Estrutura molecular do DMPA.	24

Figura 23. Estrutura molecular do DMBA.	24
Figura 24. Estrutura molecular do AAS.	24
Figura 25. Estrutura molecular da NMDEA.	25
Figura 26. Estrutura molecular da TETHA.	25
Figura 27. Estrutura molecular do óxido de polietileno.	25
Figura 28. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano de cura oxidativa.	34
Figura 29. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano de cura por radiação UV.	34
Figura 30. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano terminado em grupos funcionais OH.	34
Figura 31. Isocianato convencional.	34
Figura 32. Poliisocianato emulsionável.	34
Figura 33. Relação entre a formulação da dispersão e as propriedades finais.	37
Figura 34. Sistema químico, composição e variáveis do processo associados a um processo de síntese de uma PUD.	38
Figura 35. Mecanismo de formação do filme a partir da secagem física de uma PUD.	39
Figura 36. Associação das partículas no processo de coalescência – volume livre: (A) Distribuição unimodal – partículas de tamanho pequeno, (B) Distribuição unimodal – partículas de tamanho grande, (C) Distribuição bi ou multimodal – diferentes tamanhos de partícula.	40
Figura 37. Resumo das metodologias de caracterização das PUD.	42
Figura 38. Evolução da massa de amostra na determinação do teor de sólidos de uma PUD.	43
Figura 39. Exemplo do procedimento realizado para a determinação do teor de sólidos.	43
Figura 40. Determinação da viscosidade de uma PUD.	44
Figura 41. Resultados de duas medições consecutivas da viscosidade de uma PUD.	44
Figura 42. Avaliação da estabilidade electrolítica: coagulação de uma PUD.	45

Figura 43. Avaliação da estabilidade térmica de uma PUD.	46
Figura 44. Avaliação da estabilidade de duas PUD no armazenamento.	47
Figura 45. Distribuição de tamanho de partícula em número e volume da dispersão Alberdingk U3251.	47
Figura 46. Distribuição de tamanho de partícula em número e volume da dispersão Alberdingk U3251.	48

Índice de Tabelas

Tabela 1. Principais reacções do grupo isocianato.	7
Tabela 2. Resumo dos processos de síntese das PUD (Adaptado de Dieterich, 1981).	14
Tabela 3. Vantagens e desvantagens da utilização de PE na produção de PUD.	19
Tabela 4. Vantagens e desvantagens da utilização de PES na produção de PUD.	19
Tabela 5. Vantagens e desvantagens da utilização de PC na produção de PUD.	20
Tabela 6. Vantagens e desvantagens da utilização de diois acrílicos na produção de PUD.	20
Tabela 7. Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos aromáticos na produção de PUD.	21
Tabela 8. Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos alifáticos na produção de PUD.	22
Tabela 9. Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iónicos.	26
Tabela 10. Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes não iónicos.	26
Tabela 11. Relação entre os agentes de neutralização e o tipo de emulsionante interno.	27
Tabela 12. Principais fabricantes e aplicações das PUD.	29
Tabela 13. Algumas PUD produzidas pela Bayer para revestimentos (www.specialchem4coatings.com).	30
Tabela 14. Algumas PUD produzidas pela Bayer para adesivos (www.specialchem4adhesives.com).	31
Tabela 15. Resumo da informação mais relevante presente na ficha técnica.	41
Tabela 16. Lista das PUD comerciais e semi-comerciais e respectivas aplicações.	49
Tabela 17. Resumo da informação disponível nas fichas técnicas das dispersões comerciais.	50
Tabela 18. Resumo da informação geral das dispersões semi-comerciais.	52
Tabela 19. Resumo da caracterização das dispersões comerciais e semi-comerciais.	53

Lista de Abreviações

PUD	Dispersão Aquosa de Poliuretano-ureia
CPE	Chemical Product Engineering
CPD	Chemical Product Design
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
1K	Um componente
2K	Dois Componentes
THF	Tetrahidrofurano
MEK	Metil-etil-cetona
DMPA	Ácido dimetilol propiónico
NMP	N-metil-2-pirrolidona
TEA	Trietilamina
EDA	Etilenodiamina
PE	Poliéter
PES	Poliéster
PC	Policarbonato
TDI	Diisocianato de tolueno
MDI	Diisocianato de metileno 4,4'-difenileno
IPDI	Diisocianato de isoforona
TMXDI	Diisocianato de m-tetrametilxilileno
HMDI	Diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo
AAS	Ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfônico
DMBA	Ácido dimetilol butanóico
NMDEA	N-metil dietanolamina
TETHA	Trietanolamina
DBTDL	Dilaurato de dibutilestanho
DMF	Dimetilformamida
UV	Ultra violeta
DMSO	Dimetil sulfóxido
NEP	N-etil pirrolidona
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
SEC	Cromatografia de Exclusão de tamanho
DSC	Calorimetria de Varrimento Diferencial

1. INTRODUÇÃO

1.1 Importância e motivação

A Engenharia Química do Produto (*Chemical Product Engineering (CPE)*) tornou-se o novo paradigma da Engenharia Química como resposta às modificações das necessidades do mercado de emprego. A concepção do produto (*Chemical Product Design (CPD)*) é apenas uma parte da Engenharia Química do produto. Resulta da identificação dos desejos dos consumidores, procurando seleccionar e gerar ideias que resultem em produtos que satisfaçam especificações e performances de acordo com pré-requisitos.

O presente trabalho insere-se numa das linhas de investigação do Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE) e resulta do conhecimento gerado através da participação em projectos de I&DT vocacionados para o desenvolvimento de produtos para o sector industrial no tema das dispersões aquosas de poliuretano (PUD). No presente trabalho são apresentadas algumas ferramentas desenvolvidas para suportar a concepção e a caracterização do produto.

As dispersões aquosas de poliuretano são produtos de base polimérica que têm vindo a assumir uma importância crescente em diversas áreas de aplicação. Para além das propriedades únicas destes materiais, outros factores justificam o interesse e o crescimento observado no mercado mundial. São formuladas em base aquosa, portanto isentas ou incluindo apenas quantidades residuais de solventes orgânicos, minimizando os problemas de inflamabilidade e toxicidade associados aos produtos de base solvente. Aliado a este facto há que considerar ainda o cumprimento de imposições legais que restringem a emissão de compostos voláteis (COV) para a atmosfera. A associação destes factores ao bom desempenho observado para estes materiais leva a que as dispersões aquosas de poliuretano sejam consideradas alternativas viáveis para a substituição dos tradicionais produtos de base solvente.

As dispersões aquosas de poliuretano possuem propriedades excelentes, nomeadamente resistência à abrasão e ao risco, elevada elasticidade, boa resistência térmica e química, boa aderência à maior parte dos substratos, principalmente a metais, boa compatibilidade com pigmentos, boas propriedades ópticas, etc. As áreas de aplicação mais significativas correspondem aos adesivos e aos revestimentos (incluindo tintas). Esta gama de aplicação alargada só é possível devido à versatilidade associada à formulação dos poliuretanos: escolhem-se as matérias-primas e condições de síntese de

acordo com as propriedades desejadas para o produto final. Esta particularidade justifica a designação genérica dos poliuretanos como "polímeros feitos por medida".

Para além das vantagens anteriormente apresentadas, é necessário realçar ainda o facto de as dispersões aquosas de poliuretano poderem ser pós-formuladas, ajustando desta forma as propriedades desejadas. Resumindo, as dispersões de poliuretano podem ser aplicadas da seguinte forma:

- (a) **Directamente** (simples ou misturadas com dispersões de outros tipos de polímeros);
- (b) **Formuladas** com diversos aditivos (reticulantes, espessantes, biocidas etc.).

Os sistemas do tipo (a) são correntemente designados por sistemas 1K (um componente) e os sistemas do tipo (b) por sistemas 2K (dois componentes) sendo utilizados em diferentes áreas de aplicação. Os sistemas 1K são utilizados, por exemplo, em adesivos para contacto indirecto com alimentos; enquanto os sistemas 2K são utilizados em áreas como os revestimentos para madeiras.

Existem vários processos para a síntese de dispersões aquosas de poliuretano e poliuretano-ureia, sendo o processo da acetona e o processo do pré-polímero os mais utilizados. Ambos os processos envolvem as seguintes etapas básicas: (1) formação do pré-polímero (polímero de baixa massa molecular); (2) dispersão do pré-polímero em água e (3) extensão de cadeia (obtenção de polímero de massa molecular elevada). O processo da acetona corresponde a um processo originalmente desenvolvido e patenteado pela Bayer enquanto o processo do pré-polímero surge como uma via alternativa a este.

A implementação do processo produtivo exige o controlo de diversas variáveis: pré tratamento dos reagentes, condições de agitação, temperatura, consumo energético, etc; e a utilização de um sistema químico complexo (isocianatos, poliois, emulsionantes internos, agentes de neutralização, extensores de cadeia, catalisadores e co-solventes). Como objectivo final pretende-se obter um produto com propriedades adequadas à aplicação em desenvolvimento: viscosidade, teor de sólidos, distribuição de tamanho de partícula, etc.

Nas últimas décadas tem-se assistido a um forte desenvolvimento deste tipo de produtos. Não obstante a maior parte da investigação inicial ter sido realizada em laboratórios associados à indústria e a informação divulgada ser pouco detalhada ou

então sujeita a protecção intelectual, assistiu-se, nos últimos 20 anos, a um acréscimo muito significativo de publicações científicas nesta área. A maioria concentra-se na concepção do produto e respectiva caracterização. Embora existam diversos estudos, denotam-se algumas lacunas no que respeita à existência de informação sistemática e estudos comparativos sobre as diferentes áreas de aplicação e propriedades das dispersões aquosas de poliuretano.

1.2 Objectivos

Os principais objectivos do presente trabalho são, numa primeira etapa, analisar os fundamentos da produção das dispersões aquosas de poliuretano e poliuretano-ureia. Será revista e sistematizada a informação relativa a matérias-primas, processos de síntese, principais áreas de aplicação, fabricantes e desenvolvimentos recentes. Numa segunda etapa serão apresentados os fundamentos associados às metodologias de caracterização. Seguidamente serão validadas as metodologias apresentadas através da caracterização de amostras de produtos comerciais, seleccionados tendo em consideração diferentes áreas de aplicação; e de dispersões produzidas à escala laboratorial.

1.3 Organização da tese

A base científica, os conceitos teóricos, o estado da arte e os desenvolvimentos recentes serão apresentados no Capítulo 2, de forma a enquadrar o presente trabalho na linha de investigação seguida.

No Capítulo 3 serão descritas e fundamentadas as metodologias de caracterização das dispersões aquosas de poliuretano que serão validadas através da caracterização de dispersões aquosas comerciais e laboratoriais.

No Capítulo 4 serão discutidas as principais conclusões desta dissertação e propostos desenvolvimentos futuros.

2. DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO E POLIURETANO-UREIA

2.1 Introdução

2.1.1 Poliuretanos: resumo histórico

Os poliuretanos são uma classe de polímeros muito extensa. As primeiras fibras de poliuretano foram sintetizadas por Otto Bayer e colaboradores em 1937 na I.G. Farbenindustrie, Alemanha, na tentativa de encontrar um material concorrente às patenteadas poliamidas de Carothers na Dupont. No entanto, este material foi ignorado dado que as suas propriedades não tinham comparação com as do Nylon. Apenas algum tempo depois, em 1938, foi registada a primeira patente por Rinke e colaboradores (ver Szycher, 1999). A sua produção industrial iniciou-se em 1940 e teve um crescimento exponencial com a II Guerra Mundial onde as espumas de poliuretano foram utilizadas no revestimento térmico e acústico de submarinos e aviões alemães. No entanto, apenas na década de 50 foi iniciada a comercialização destes materiais, surgindo em 1952 o grande impulso na produção de poliuretanos a partir da utilização do diisocianato de tolueno (TDI) (ver Szycher, 1999). Nos anos seguintes assistiu-se a um grande desenvolvimento desta indústria, com registo de várias patentes nos vários domínios de aplicação: desde elastómeros, termoplásticos a resinas termoendurecíveis.

Na década de 60 foram sintetizados os primeiros poliuretanos solúveis em água através da incorporação de grupos iónicos hidrófilos na cadeia molecular que permitiam a auto-dispersão do polímero, formando partículas capazes de permanecerem estáveis por longos períodos de tempo. Neste campo, é necessário salientar o trabalho pioneiro desenvolvido por Dieterich e colaboradores da Bayer A.G. que lançaram e consolidaram as bases do desenvolvimento comercial das dispersões aquosas de poliuretano (Kim, 1996).

Desde o final da década de 70 até à actualidade assistiu-se a um forte desenvolvimento na área das dispersões aquosas de poliuretano. Este facto foi devido em grande parte às vantagens que estes produtos apresentam comparativamente com os produtos de base solvente no que diz respeito às questões ambientais e de higiene e segurança no trabalho, mas também às suas excelentes propriedades e à versatilidade de formulação que permite obter vários tipos produtos adequados às mais diversas aplicações.

O mercado mundial dos poliuretanos, de acordo com dados publicados em 2000, correspondia a cerca de 8.5 milhões de toneladas. A figura 1 mostra a percentagem de consumo de poliuretanos nos diferentes segmentos de aplicação industrial (Magalhães, 2006). Actualmente, a nível europeu e de acordo com dados da indústria, o sector dos

poliuretanos gera anualmente um valor de mercado de aproximadamente 138 biliões de euros e emprega cerca de 1,200,000 pessoas (www.alipa.org; www.isopa.org).

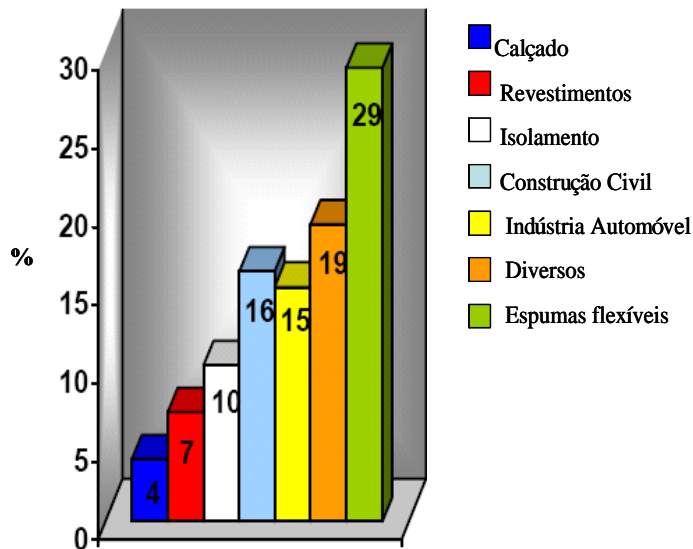


Figura 1. Consumo mundial de poliuretanos por segmentos de aplicação industrial (Magalhães, 2006).

As dispersões aquosas de poliuretano têm uma cota de mercado significativa, principalmente nas áreas correspondentes aos revestimentos para aplicação industrial, revestimentos de materiais não metálicos, adesivos, acabamento de peles, tratamento de têxteis, tintas, produção de compósitos de fibra de vidro e membranas para separação de misturas gasosas.

2.1.2 Química dos poliuretanos

Os poliuretanos são polímeros que contêm o grupo uretano (também denominado carbamato). O grupo uretano resulta da reacção do grupo isocianato (NCO) com o grupo hidroxilo (OH) conforme representado na figura 2. De salientar, que o grupo uretano não é na maior parte dos casos, o grupo funcional maioritário. A gama alargada de propriedades destes materiais advém da capacidade de incorporar outros grupos funcionais na cadeia do polímero.

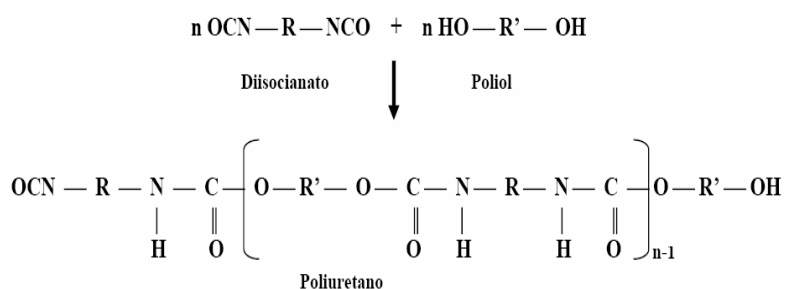


Figura 2. Reacção genérica de formação de um poliuretano.

Os isocianatos reagem com compostos que apresentam na sua constituição átomos de hidrogénio activos, como é o caso da reacção com os álcoois para formar ligações uretano. Apresentam também a capacidade de reagir com aminas formando ureias. A reacção com água forma um intermediário que depois se decompõe numa amina e CO_2 . Por reacção com ácidos orgânicos forma uma amida e também liberta CO_2 . Em determinadas condições de síntese, o grupo isocianato tem a capacidade de reagir com o grupo uretano formando alofanatos e com os grupos ureia formando biuretos. Estes grupos introduzem pontos de reticulação química no poliuretano. De referir que quando se pretende obter poliuretanos lineares, deve evitar-se a formação destas ligações. Os alofanatos formam-se a baixas temperaturas (na presença de isocianato em excesso) mas também a temperaturas entre 120-150 °C. A formação de biuretos ocorre a temperaturas entre 100-150 °C. A estabilidade térmica das ligações alofanato e biureto é baixa, dissociando-se nos seus componentes originais acima de 150 °C (Petrovic et al., 1991). A tabela 1 apresenta um resumo das reacções onde intervém o grupo isocianato mostrando as fórmulas estruturais dos grupos formados.

Os poliuretanos lineares são obtidos a partir da reacção de monómeros difuncionais (diisocianatos e diois). Os diisocianatos podem ser aromáticos ou alifáticos e os diois (na realidade poliois) podem ser de dois tipos principais: de base poliéster ou base poliéter. De forma a evitar o aparecimento de reticulação (formação de grupos alofanato e biureto), a temperatura de síntese não deve exceder os 80 °C (Lamba et al., 1998). Outra das variáveis a controlar é a razão de grupos reactivos NCO/OH .

A influência da natureza do álcool é importante na medida em que está directamente relacionada com a sua reactividade. Um álcool primário é mais reactivo que um secundário, que por sua vez é mais reactivo que um terciário. Relativamente a outros compostos que tenham um hidrogénio activo, a reactividade relativa com grupo isocianato é a seguinte:

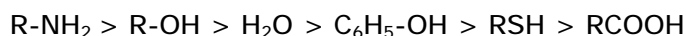


Tabela 1. Principais reacções do grupo isocianato.

Reagentes	Reacção	Tipo de ligação
Álcoois	$R-NCO + R'-OH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$	Uretano
Aminas	$R-NCO + R'-NH_2 \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR'$	Ureia
Água	$R-N=C=O + H-O-H \Rightarrow$ $\left[\begin{array}{c} R-N-C-OH \\ \quad \\ H \quad O \end{array} \right] \Rightarrow RNH_2 + CO_2^{\uparrow}$ $R-N=C=O + RNH_2 \Rightarrow R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R$	Ureia
Ácidos	$R-NCO + R'-COOH \Rightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' + CO_2^{\uparrow}$	Amida
Uretano	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \Rightarrow$ $RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR'$ $ $ $CONHR$	Alofanato
Ureia	$R-NCO + R-\overset{\overset{H}{ }}{N}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R' \Rightarrow$ $RN-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{H}{ }}{N}-R'$ $ $ $CONHR$	Biureto

2.1.3 Dispersões aquosas de poliuretano

A maioria dos polímeros sintéticos, incluindo os poliuretanos não é solúvel ou compatível com água. Um dos meios utilizados para compatibilizar os poliuretanos com água passa por modificar a sua cadeia molecular, incorporando, por reacção química, grupos hidrofílicos que permitam a sua posterior dispersão em meio aquoso. A cadeia do poliuretano é alterada, passando a ser composta por segmentos hidrofóbicos com pontos hidrofílicos distribuídos. Os grupos hidrofílicos ou grupos iónicos são referidos correntemente como emulsionante interno. Após incorporado na cadeia molecular do poliuretano por reacção química, segue-se a activação dos sítios iónicos por neutralização ou quaternização para formar sais compatíveis com a água. Para diferenciar este tipo de poliuretanos, estes designam-se geralmente como poliuretanos iónicos ou apenas por ionómeros (Dieterich, 1981; Kim, 1996).

As dispersões aquosas de poliuretano (PUD) são definidas como um sistema coloidal binário no qual as partículas estão dispersas num meio aquoso contínuo (Kim, 1996). As PUD são formadas por partículas esféricas de diâmetro inferior a 5 µm estabilizadas em água. Essas partículas são constituídas por cadeias lineares de poliuretano e/ou

poliuretano-ureia de elevada massa molecular. Em determinadas aplicações, pode ser vantajoso introduzir uma ligeira reticulação química à custa de monómeros tri-funcionais ou favorecendo as reacções secundárias do grupo isocianato conducentes a reticulação química.

As PUD apresentam diversas vantagens quando comparadas com os tradicionais produtos de base solvente:

- Reduzem o risco de incêndio, explosão e toxicidade já que se elimina o uso de solventes orgânicos;
- Apresentam boa compatibilidade com pigmentos e com outros polímeros;
- Formam sistemas com viscosidade independente da massa molecular. Mais, é possível ajustar a viscosidade introduzindo aditivos (espessantes);

As PUD apresentam também vantagens relativamente a outras dispersões aquosas:

- Possuem grande versatilidade de formulação. As matérias-primas são escolhidas de acordo com as propriedades pretendidas para o produto final;
- Possuem excelentes propriedades físicas: resistência à abrasão, boa elasticidade, etc;
- Possuem temperaturas de formação de filme baixas dispensando a adição de plastificantes externos;
- Aderem facilmente a metais e plásticos;
- Geram forças coesivas elevadas;
- Secam por reticulação física;
- Apresentam maior resistência à água por não utilizarem emulsionantes externos;
- Formam filmes finos e flexíveis de elevada elasticidade;
- Apresentam boa resistência ao envelhecimento provocado pela exposição à luz, calor, oxidação e hidrólise;

As principais desvantagens relacionam-se com a necessidade de investimento em equipamento resistente à corrosão e numa secagem com tempo e consumo de energia elevados (a água têm capacidade calorífica e calor latente de vaporização elevados). Outra desvantagem apontada reside nos problemas associados ao transporte de grandes volumes de líquido associados aos produtos contendo baixo teor de sólidos. Esta questão seria solucionada caso fosse viável comercializar PUD na forma de pó dispersável em água, o que não acontece correntemente. O investimento ao nível do equipamento é minimizado devido ao custo inferior da água comparativamente com o custo dos

solventes orgânicos. O tempo e custos de secagem elevados podem ser minimizados produzindo PUD com teor de sólidos superiores (35-45%) comparativamente com as dispersões de base solvente (15-20%). Para dispersões com teor de sólidos superiores, a quantidade de água a evaporar é menor, diminuindo a energia necessária e o tempo de secagem (Gomes, 2000).

Os sistemas de PUD são sistemas versáteis, tal como referido anteriormente, possuem um conjunto alargado de mais-valias. Através da selecção das matérias-primas é possível controlar propriedades tais como: dureza, flexibilidade, pegajosidade, rigidez, tamanho de partícula, estabilidade ao longo da armazenagem, teor de sólidos, viscosidade, etc. (Dieterich, 1981). É importante mencionar aqui que as propriedades referidas representam propriedades de dois tipos: propriedades medidas directamente sobre a dispersão produzida e medidas sobre o filme resultante após secagem.

Existem diversos estudos disponíveis na literatura que focam o processo de produção das PUD. A grande maioria incide sobre aspectos de síntese e caracterização de dispersões produzidas a partir de diferentes monómeros (Hourston et al., 1999; Jang et al., 2002; Coutinho et al., 2002) e vocacionadas para aplicações, tais como, adesivos (Perez-Limiñana et al., 2005; Delpech et al., 2000), revestimentos (Dearth et al., 1996; Gündüz et al., 2004) e elastómeros (Poussard et al., 2006). Outros estudos focam o efeito do tipo de emulsionante interno utilizado, dado a relevância que este desempenha na estabilização das partículas dispersas e conseqüentemente nas propriedades finais do produto (Lee et al., 2005; Son et al., 1998).

2.2 Processos de Síntese

Ao longo do tempo foram desenvolvidos vários processos de síntese. Apesar das diferenças existentes, todos os processos se iniciam com uma etapa comum: a síntese de um pré-polímero de massa molecular intermédia terminado em isocianatos. Os mais conhecidos são: o processo da acetona, o processo do pré-polímero, o processo da dispersão do fundido (*melt dispersion*) e o processo cetamina/cetazina. Ao nível da aplicação industrial, os processos de maior importância são o da acetona e do pré-polímero (Gertzman et al., 2007). Seguidamente descrevem-se as etapas que constituem cada um dos referidos processos.

quantidades de solvente. Este facto traduz-se em desvantagens ao nível energético, económico e ambiental (Kim, 1996).

Ao nível industrial, a multinacional Bayer é detentora da patente do processo (Patente USP6084051 – actualmente disponível) e adicionalmente é produtora do ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico destinado ao processo, não sendo comercializado. As empresas que pretendam produzir dispersões por este método têm de conseguir alternativas a este composto.

2.2.2 Processo do pré-polímero

O processo do pré-polímero consiste em produzir, numa primeira etapa, um pré-polímero terminado em grupos isocianato que inclui na sua espinha dorsal grupos hidrofílicos. Após neutralização dos grupos iónicos procede-se à dispersão do polímero em água sob forte agitação (figura 4). Mais detalhadamente, começa-se por produzir um pré-polímero terminado por grupos isocianato pela reacção do isocianato com o poliol e o emulsionante interno (diol contendo um grupo ácido pendente, habitualmente o ácido dimetilol-propiónico - DMPA). O DMPA não é solúvel na mistura reactiva e necessita de ser adicionado em solução. Normalmente utiliza-se NMP (N-metil-2-pirrolidona). A temperatura do processo depende das matérias-primas utilizadas, no entanto a reacção de síntese do pré-polímero ocorre numa gama compreendida entre 70 e 90 °C. Seguidamente é adicionado o agente de neutralização (amina terciária, normalmente a trietilamina - TEA) para activar os sítios iónicos do emulsionante interno. A temperatura utilizada nesta etapa situa-se na gama entre 35 e 50 °C. Segue-se a inversão de fases, isto é, sob agitação forte adiciona-se água ao pré-polímero a uma temperatura inferior (25 a 35 °C). Após obtenção da dispersão, segue-se a etapa de extensão de cadeia destinada a aumentar a massa molecular do polímero. O agente de extensão de cadeia pode ser uma diamina ou um diol sendo mais utilizadas as diaminas, como por exemplo, a etilenodiamina (EDA) (Kim, 1996).

A viscosidade do pré-polímero deve ser controlada, caso contrário, a etapa de dispersão torna-se impraticável. Assim, este processo é utilizado preferencialmente com pré-polímeros de baixa viscosidade. Adicionalmente, a etapa de dispersão deve ser realizada a temperaturas suficientemente baixas para minimizar a reacção entre os grupos isocianato terminais e a água. Esta é a principal razão pela qual o processo utiliza isocianatos alifáticos em vez dos aromáticos (mais reactivos com a água). Quando os pré-polímeros apresentam viscosidades elevadas é usual adicionar uma pequena quantidade de solvente, normalmente acetona, como forma de reduzir a viscosidade e viabilizar o processo. Para distinguir o processo com esta modificação passará a ser designado por processo do pré-polímero modificado.

Comparativamente com o processo da acetona, a grande vantagem deste processo reside no facto de não serem utilizadas grandes quantidades de solvente orgânicos. A principal desvantagem reside no facto de a extensão de cadeia ser feita em meio heterogéneo, isto é, após formação das partículas de poliuretano. Esta particularidade dificulta a etapa de extensão de cadeia (reacção dos isocianatos localizados no interior das partículas) e conseqüentemente a obtenção de polímero de elevada massa molecular. Este processo é, a par do processo da acetona, o que tem maior implementação a nível industrial.

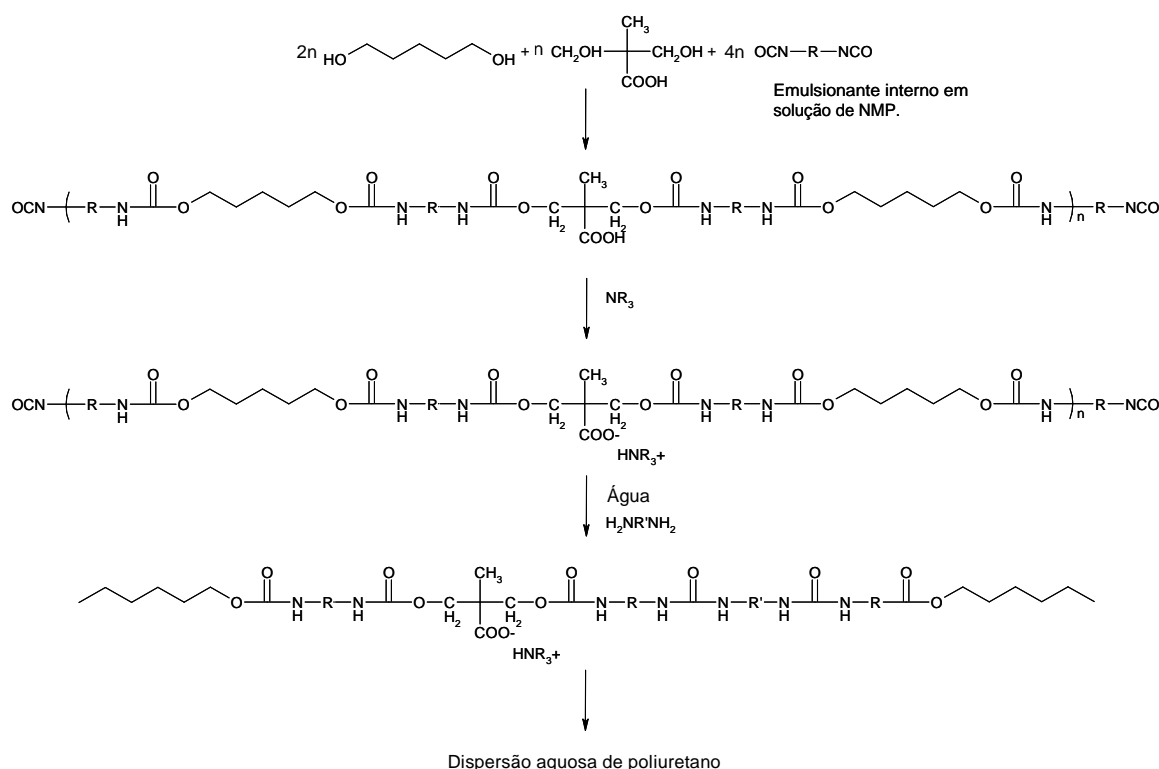


Figura 4. Processo do pré-polímero.

2.2.3 Processo da dispersão do fundido (*melt dispersion*)

Neste processo (figura 5), não se faz a extensão de cadeia com diaminas. O pré-polímero terminado em NCO é colocado na presença de excesso de amoníaco ou ureia a temperaturas superiores a 130 °C. Nestas condições, formam-se ligações ureia e biureto, consumindo os isocianatos residuais. Este pré-polímero é imediatamente disperso em água sob forte agitação e a temperatura elevada (superior a 100 °C). A extensão de cadeia é feita por reacção dos grupos terminais amina com o formaldeído formando grupos metilol e posteriormente pontes de metileno (Kim, 1996). Este processo apresenta a vantagem de não ser necessário solvente, mas em contrapartida apresenta como desvantagens de operação, viscosidades elevadas, o facto de as dispersões

produzidas poderem apresentar reticulação e baixa massa molecular. Adicionalmente, o formaldeído tem fortes restrições ambientais.

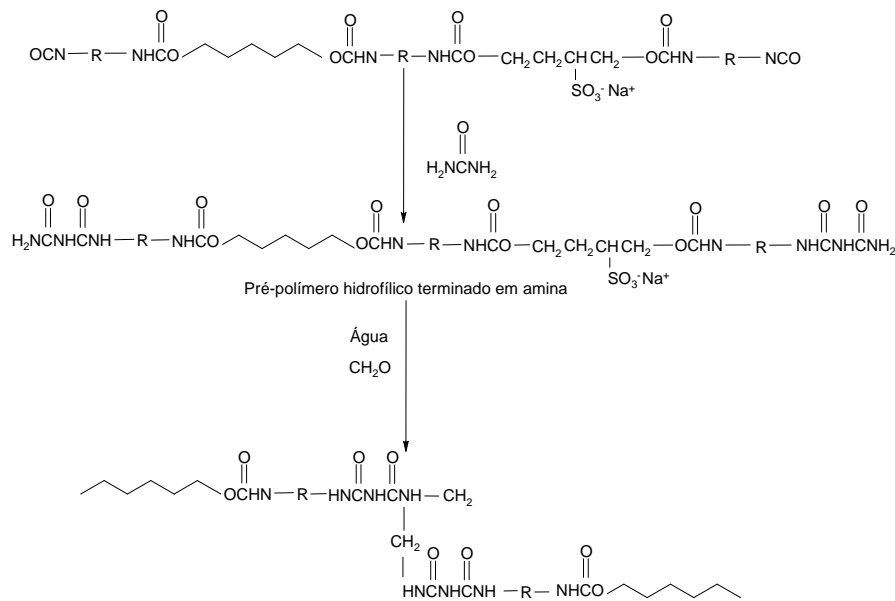


Figura 5. Processo da dispersão do fundido.

2.2.4 Processo cetamina/cetazina

Este processo (figura 6) é similar ao do pré-polímero nas primeiras etapas: formação do pré-polímero terminado em NCO incorporando grupos iónicos, seguido da sua neutralização. A extensão de cadeia e dispersão em água são feitas em simultâneo. Este procedimento é viável porque ao pré-polímero terminado em NCO adicionam-se diaminas e hidrazina bloqueadas, isto é, diaminas e hidrazina que reagiram previamente com cetonas para formar cetaminas e cetazinas, respectivamente. As cetamidas e cetazinas funcionam como extensores de cadeia "camuflados", isto é, durante as condições de síntese do pré-polímero são praticamente inertes perante os grupos NCO mas por reacção com a água libertam a diamina e a hidrazina originais. Desta forma, estas reagem com os grupos NCO terminais livres finalizando a formação da cadeia do poliuretano-ureia (Kim, 1996). O facto da extensão de cadeia e da dispersão ocorrerem simultaneamente provoca aumentos de viscosidade significativos, sendo por isso necessária a adição de solvente e a utilização de condições de agitação fortes. Este processo está particularmente adaptado à produção de dispersões à base de isocianatos aromáticos. O produto final apresenta propriedades excelentes.

Os processos de produção de PUD descritos são os referidos com mais frequência na literatura (Kim, 1996; Dieterich, 1981; Coutinho et al., 2002) e estão resumidos na tabela 2 para melhor compreensão das diferenças e etapas comuns.

Como etapas comuns a todos os processos podem definir-se três: (1) formação do pré-polímero, (2) dispersão em água e (3) extensão de cadeia. De uma forma geral, a etapa de dispersão em água é uma das etapas com maiores restrições processuais. Devido à importância assumida esta será descrita seguidamente de forma detalhada (Ponto 2.2.5). As restantes etapas serão discutidas juntamente com a descrição das matérias-primas, uma vez que as suas particularidades estão intimamente ligadas ao tipo de reagentes utilizados.

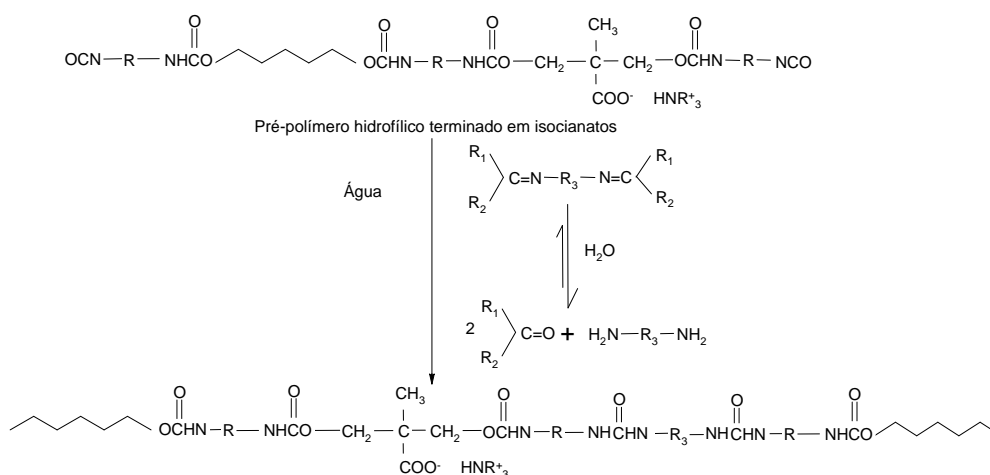


Figura 6. Processo cetamina/cetazina.

Tabela 2. Resumo dos processos de síntese das PUD (Adaptado de Dieterich, 1981).

	Acetona	Pré-polímero	Dispersão do fundido	Cetamina/Cetazina
Poliol	Poliéteres/Poliésteres Outros	Poliéteres/Poliésteres	Poliéteres/Poliésteres Outros	Poliéteres/Poliésteres Outros
Isoocianato	Alifáticos/Aromáticos	Alifáticos	Alifáticos	Alifáticos/Aromáticos
Emulsionante Interno	Iónico/Não iónico	Iónico	Iónico	Iónico/Não iónico
Pré-polímero	Terminado em NCO Não inclui grupos hidrofílicos	Terminado em NCO Inclui grupos hidrofílicos	Terminado em aminas Inclui grupos hidrofílicos	Terminado em NCO bloqueados (cetamina/cetazina) Inclui grupos hidrofílicos
Dissolução do pré-polímero (Solvente, %)	Acetona, (40-70)	N-metil pirrolidona (NMP), (10-30)	Não utiliza solvente	Acetona ou equivalente, (5-30)
Agitação Dispersão	Moderada	Elevada	Elevada	Elevada
Temp. (°C) Dispersão	≈50	25 - 35	50 - 130	50 - 80
Etapa após Dispersão	Destilação acetona	Extensão de cadeia	Extensão de cadeia	Destilação acetona
Produto Final	Poliuretano-ureia	Poliuretano Poliuretano-ureia	Poliuretano-ureia-biureto	Poliuretano-ureia
Dispersão final (Solvente, %)	<0.5	5 - 15	0	<2
Tamanho médio de Partícula (nm)	30 a 1000	10 a 500	30 a 1000	30 a 1000

2.2.5 Considerações sobre a etapa de dispersão

A etapa de dispersão pode ser realizada aplicando dois procedimentos diferentes:

- (i) Adição de água ao pré-polímero;
- (ii) Adição do pré-polímero à água.

O procedimento mais usual, de acordo com a literatura (Dieterich, 1981; Coutinho et al., 2002; Durrieu, 2002) consiste na adição de água ao pré-polímero, embora existam algumas referências recentes sobre a adição do pré-polímero à água (Perez-Limiñana et al., 2005).

(i) Adição da água ao pré-polímero

A adição de água ao pré-polímero origina uma dispersão aquosa através de um processo de precipitação e inversão de fases, dependendo directamente da quantidade de grupos iónicos incorporados na cadeia do pré-polímero. A dispersão desenvolve-se de forma diferente, de acordo com o processo de síntese utilizado: em solução (processo da acetona) ou em massa (processo pré-polímero). Os mecanismos envolvidos são semelhantes mas diferem na formação das partículas (Dieterich, 1981). Por este motivo serão explicados seguidamente em separado.

(a) Dispersão no processo da acetona

A dispersão decorre em três etapas sequenciais de acordo com a figura 7. Na 1ª etapa, o pré-polímero inicialmente em solução orgânica, tem associações ao nível dos grupos iónicos e a solução é viscosa e límpida (A). A adição de uma pequena quantidade de água diminui as interacções entre os grupos iónicos e baixa a viscosidade da solução (B). Com a adição de um pouco mais de água a viscosidade aumenta e diminui a concentração de solvente orgânico entre as cadeias de polímero. Os segmentos hidrofóbicos da cadeia do polímero não estão completamente solvatados e começam a associar-se entre si (C). Na 2ª etapa a água penetra lentamente no interior dos agregados iónicos. Os segmentos hidrofóbicos agregam-se e iniciam a formação das partículas. A solução fica turva e a viscosidade atinge o valor máximo (D). Por último, na 3ª etapa inicia-se a dissociação dos agregados iónicos e aumenta a associação dos segmentos hidrofóbicos. Obtêm-se duas fases: a fase contínua (água) e a fase dispersa (partículas de poliuretano) (E). Os agregados formados na 2ª etapa rearranjam-se e formam partículas esféricas. A viscosidade diminui bruscamente indicando que a inversão

de fases está completa (F). A inversão de fases traduz-se numa reorganização das interacções entre os segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos das partículas dispersas em água (Dieterich, 1981; Herrera, 2006).

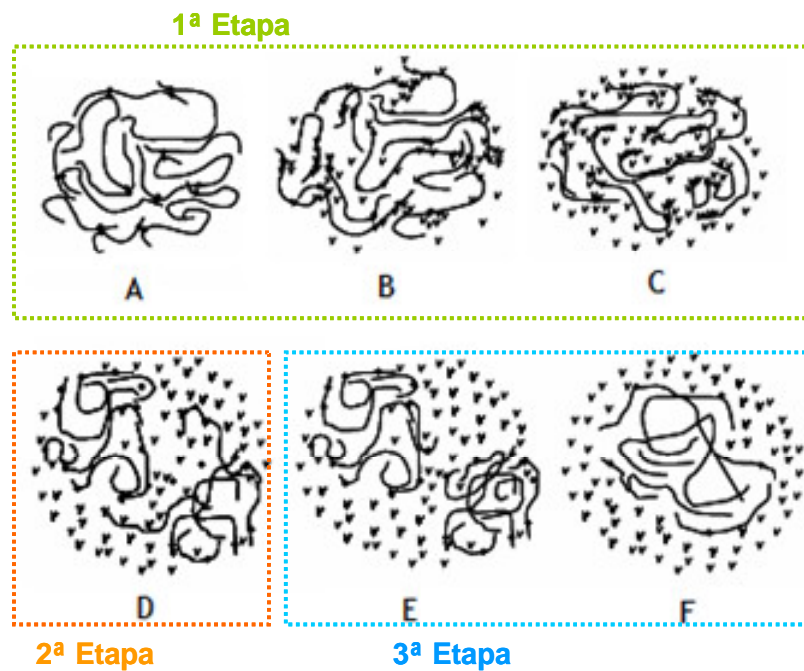


Figura 7. Etapas da dispersão no processo da acetona.

(b) Dispersão no processo do pré-polímero

A dispersão decorre em três etapas sequenciais de acordo com a figura 8. Na 1ª etapa, a adição da água ao pré-polímero provoca uma diminuição da viscosidade (A). Os grupos iónicos absorvem alguma da água iniciando a separação das cadeias (B). Por sua vez, na 2ª etapa o aumento da quantidade de água provoca um aumento da hidratação no interior das cadeias (C). A água ocupa os espaços entre as partes hidrofóbicas das cadeias formando pequenos domínios aquosos. Os grupos iónicos orientam-se em direcção à interface água/cadeia de polímero. A viscosidade sofre um aumento brusco porque os segmentos hidrofóbicos perdem a mobilidade à medida que a água é incorporada (D). Por fim, na 3ª etapa as partículas organizam-se, isto é, no centro estão concentradas as partes hidrofóbicas das cadeias e à superfície concentram-se as partes hidrofílicas. A interface polímero/água reestrutura-se e desintegra-se para formar uma dispersão de partículas esféricas na fase aquosa contínua (E). A viscosidade diminui bruscamente (Dieterich, 1981; Herrera, 2006).

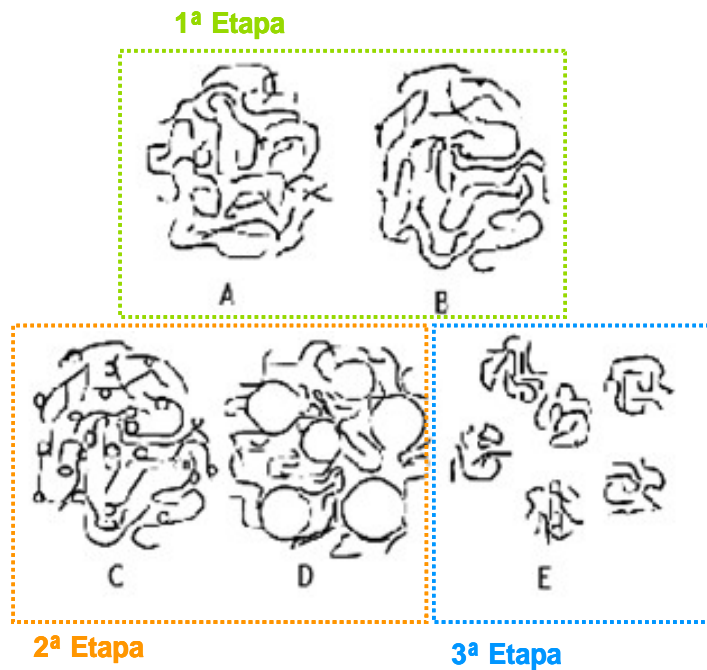


Figura 8. Etapas da dispersão no processo do pré-polímero.

(ii) Adição do pré-polímero à água

O pré-polímero é adicionado lentamente à água sob agitação forte. À medida que entra em contacto com a água este dispersa, evitando desta forma o aumento de viscosidade acentuada que se regista no processo inverso (adição de água ao pré-polímero) (Peres-Limiñana, et al., 2005). Do ponto de vista de implementação industrial do processo este procedimento pode ser atractivo, não obstante exigir equipamento adicional para a dispersão.

2.3 Matérias-primas

A síntese de PUD requer a utilização dos componentes básicos necessários para a formação de um poliuretano elastomérico: polioliol, diisocianato e extensor de cadeia. Para além destes utilizam-se também: emulsionante interno, catalisador e agente de neutralização. Em alguns processos são também utilizados solventes.

De forma resumida, as matérias-primas utilizadas na síntese de PUD são:

- Polioliol: de base poliéter ou poliéster, policarbonato e ainda diois acrílicos;
- Diisocianato: aromático ou alifático;
- Agente de extensão de cadeia: diol ou diamina de cadeia curta;
- Emulsionante interno: iónicos e não iónicos;

- Catalisadores: principalmente compostos à base de estanho;
- Agente de neutralização: depende directamente do tipo de emulsionante interno utilizado;
- Solventes: acetona, metil-etil-cetona, tetrahidrofurano, N-metil-2-pirrolidona e dimetilformamida.

A escolha das matérias-primas está relacionada com as propriedades pretendidas para o produto final, com o processo de síntese utilizado e as restrições ambientais, isto é, com o aparecimento de nova legislação cada vez mais restrita.

Seguidamente é feita uma descrição detalhada das matérias-primas utilizadas e das propriedades que cada uma confere ao produto final.

2.3.1 Poliois

As duas principais famílias de poliois utilizados na síntese de poliuretanos são de base poliéter e poliéster. Quando se pretende obter produtos finais de elevada performance, vocacionados para aplicações de elevado desempenho utilizam-se policarbonatos ou diois acrílicos.

Poliéteres (PE)

São polímeros que contêm o grupo funcional éter (-CO-). Obtêm-se através da reacção de adição de éteres cíclicos (óxido de etileno, óxido de propileno ou tetrahidrofurano) na presença de um iniciador (etilenoglicol, propilenoglicol, glicerol, entre outros) e de um catalisador, habitualmente uma base forte. Os grupos hidroxilo terminais dos poliois podem ser primários ou secundários (Durrieu, 2002). Nas figuras 9, 10 e 11 estão representadas as estruturas moleculares de alguns poliéteres utilizados na indústria de poliuretanos. As vantagens e desvantagens da utilização de um poliéter estão descritas na tabela 3.

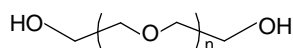


Figura 9. Estrutura molecular do polietileno glicol.

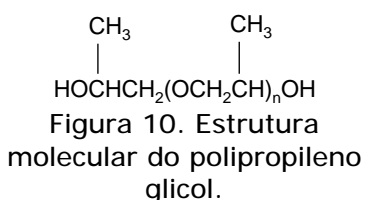


Figura 10. Estrutura molecular do polipropileno glicol.

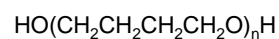


Figura 11. Estrutura molecular do poli(tetrametileno éter glicol).

Tabela 3. Vantagens e desvantagens da utilização de PE na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Baixa viscosidade • Baixo custo • Produtos finais com elevada flexibilidade, resistência à hidrólise, boa resistência química e térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Sofrem envelhecimento por acção da luz • Produtos finais com propriedades adesivas e resistência mecânica inferiores

Poliésteres (PES)

São polímeros que contêm a unidade repetitiva éster (-COO-). Podem ser produzidos a partir da reacção de policondensação (também denominada esterificação) entre ácidos dicarboxílicos e diois. Os grupos hidroxilo terminais podem ser primários ou secundários e as cadeias podem ser lineares ou ligeiramente ramificadas. Os poliésteres produzidos podem ser saturados ou insaturados. Os saturados têm maior durabilidade e são os eleitos para a síntese de PUD (Durrieu, 2002). A grande variedade de matérias-primas disponíveis permite uma gama alargada de produtos finais com propriedades diversificadas. Nas figuras 12 e 13 estão representadas as estruturas moleculares de dois poliésteres. As vantagens e desvantagens que os poliésteres apresentam são descritas na tabela 4.

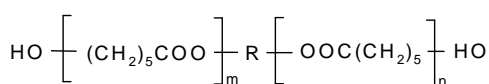


Figura 12. Estrutura molecular da policaprolactona.

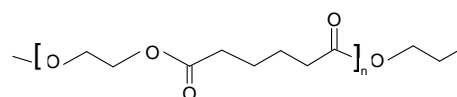


Figura 13. Estrutura molecular do poli(etileno adipato).

Tabela 4. Vantagens e desvantagens da utilização de PES na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade à luz • Produtos finais com elevada flexibilidade, boas propriedades adesivas e boa resistência química e térmica 	<ul style="list-style-type: none"> • Maior viscosidade (comparativamente aos PE) • Estabilidade à hidrólise inferior à dos PE • Custo superior aos PE

Policarbonatos (PC)

São polímeros que têm a unidade repetitiva carbonato (-O-(C=O)-O). Os diois de base policarbonato são geralmente obtidos por policondensação do fosgénio com diois ou pela transesterificação de carbonatos cíclicos com diois. São utilizados para produzir materiais

de elevado valor acrescentado (Durrieu, 2002). Na síntese de PUD, são incluídos na formulação juntamente com PE, devido à sua elevada viscosidade. Na figura 14 está representada a estrutura molecular de um policarbonato. As vantagens e desvantagens da utilização de policarbonatos estão descritas na tabela 5.

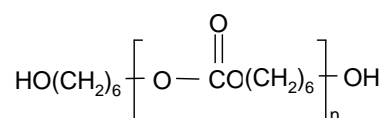


Figura 14. Estrutura molecular do poli(hexametileno carbonato) diol.

Tabela 5. Vantagens e desvantagens da utilização de PC na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produtos finais com excelentes propriedades ópticas, mecânicas, boa estabilidade térmica e resistência química 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo elevado • Viscosidade elevada

Diois Acrílicos

Os diois acrílicos pertencem a uma grande família de polímeros derivados do ácido acrílico e do ácido metacrílico, ou dos seus ésteres polimerizados. As suas propriedades dependem dos monómeros e do processo de produção. São sintetizados através de uma reacção de poliadição e a massa molecular pode ser controlada. Estes diois são utilizados na produção de PUD para aplicações de elevada performance (Chattopadhyay e Raju, 2007). Na figura 15 está representada a estrutura molecular de um diol acrílico. As vantagens e desvantagens da utilização destes polímeros estão descritas na tabela 6.

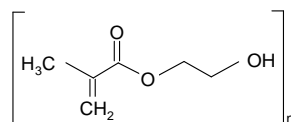


Figura 15. Estrutura molecular do poli(2-Hidroxiethyl metacrilato).

Tabela 6. Vantagens e desvantagens da utilização de diois acrílicos na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produtos finais com brilho elevado, excelente resistência química e boa durabilidade 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo elevado • Viscosidade elevada

2.3.2 Diisocianatos

Os diisocianatos, genericamente referidos apenas como isocianatos, utilizados na síntese de poliuretanos podem ser aromáticos e alifáticos. A diferença entre ambos os tipos reside na estrutura molecular e, conseqüentemente, nas propriedades físicas.

Isocianatos aromáticos

Estes isocianatos têm o grupo NCO directamente ligado ao anel aromático. São mais reactivos que os alifáticos, têm custo relativamente inferior e conseqüentemente são os mais consumidos a nível mundial (Magalhães, 2006). Na síntese de PUD são empregues misturados com isocianatos alifáticos (Coutinho et al., 2002) ou então bloqueados após a síntese do pré-polímero (Subramani et al., 2004). Os dois isocianatos aromáticos mais utilizados para o efeito são: o diisocianato de tolueno (TDI) e diisocianato de metileno 4,4'-difeníleno (MDI). Nas figuras 16 e 17 estão representadas as estruturas moleculares de TDI e MDI, respectivamente. As vantagens e desvantagens da utilização destes isocianatos estão descritas na tabela 7.

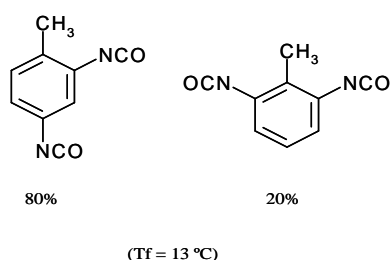


Figura 16. Estrutura molecular do diisocianato de tolueno (mistura de isómeros).

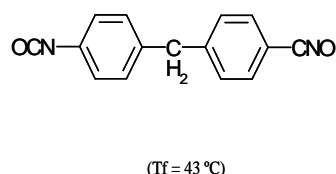


Figura 17. Estrutura molecular do diisocianato de metileno 4,4'-difeníleno.

Tabela 7. Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos aromáticos na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">Baixo custoMuito reactivos: não requerem utilização de catalisadores	<ul style="list-style-type: none">Muito reactivos com águaOriginam produtos de elevada viscosidade e que sofrem envelhecimento por acção da luz

As desvantagens apresentadas pelos isocianatos aromáticos restringem a sua aplicação na síntese de PUD, dado que, a reactividade com a água e a viscosidade elevada dos produtos obtidos dificultam o processo de síntese. O facto de o produto final sofrer

envelhecimento por acção da luz elimina a possibilidade uma eventual aplicação, por exemplo, como revestimento.

Isocianatos alifáticos

Este tipo de isocianatos não têm o grupo NCO directamente ligado ao anel aromático e por este motivo são menos reactivos que os aromáticos. Os isocianatos alifáticos mais utilizados na síntese de PUD são o diisocianato de isoforona (IPDI), o diisocianato de m-tetrametilxilileno (TMXDI) e o diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo (HMDI). Nas figuras 18, 19 e 20 estão representadas as estruturas moleculares de IPDI e TMXDI e HMDI, respectivamente. As vantagens e desvantagens da utilização destes isocianatos estão descritas na tabela 8. Os isocianatos alifáticos são muito utilizados na síntese de PUD porque permitem um melhor controlo, nomeadamente, sobre as possíveis reacções secundárias, principalmente com a água na etapa de dispersão. Originam também produtos finais com maior resistência ao envelhecimento por acção da luz.

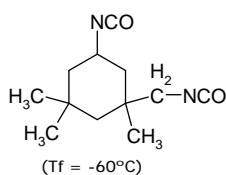


Figura 18. Estrutura molecular do diisocianato de isoforona.

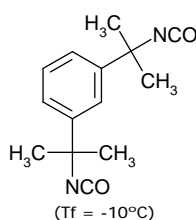


Figura 19. Estrutura molecular do diisocianato de m-tetrametilxilileno.

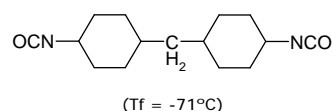


Figura 20. Estrutura molecular do diisocianato de 4,4'-metilenobisciclohexilo.

Tabela 8. Vantagens e desvantagens da utilização de isocianatos alifáticos na produção de PUD.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Menor reactividade • Produtos finais com boa resistência ao envelhecimento por acção da luz • Produtos de viscosidade inferior 	<ul style="list-style-type: none"> • Requerem utilização de catalisadores • Necessitam de temperaturas de síntese superiores (80 a 100°C) • Custo superior

2.3.3 Agentes de extensão de cadeia

Na produção de PUD, os agentes de extensão de cadeia, também designados por extensores de cadeia, têm como função reagir com os isocianatos residuais de forma a aumentar a massa molecular do poliuretano. Os extensores de cadeia são compostos de cadeia curta, normalmente diois (1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol) ou diaminas (1,2-etileno diamina, hidrazina), permitindo obter polímeros predominantemente lineares. Nos casos em que se pretende obter alguma reticulação utilizam-se extensores de cadeia tri ou poli-funcionais, como por exemplo, dietileno triamina.

Se o extensor de cadeia for um diol formam-se grupos uretano, se for uma diamina formam-se grupos ureia obtendo-se, neste último caso, um poliuretano-ureia. A utilização de diaminas na síntese de PUD é mais usual devido à sua elevada reactividade com o grupo NCO, o que permite realizar a extensão de cadeia em meio aquoso. Os diois, por sua vez, são utilizados em processos de síntese em que a extensão de cadeia é feita antes da etapa de dispersão em água, de forma a evitar a competição entre os grupos OH do extensor e a água (Peres-Limiñana, et al. 2005). O extensor de cadeia forma parte dos segmentos rígidos da cadeia do polímero, tendo por isso influência ao nível das propriedades finais.

2.3.4 Emulsionante Interno

Os emulsionantes internos são incorporados por reacção química na cadeia do pré-polímero possibilitando a sua dispersão em água. A concentração de emulsionante no polímero influencia, para além das propriedades da dispersão final, o processo de dispersão em água. Para concentrações elevadas, o polímero pode adquirir propriedades de solubilidade total e para baixas concentrações pode considerar-se apenas dispersável. Os grupos hidrofílicos dos emulsionantes podem ser de natureza iónica ou não iónica. No primeiro caso podem ainda subdividir-se em aniónicos e catiónicos.

A estabilidade das dispersões baseadas em emulsionantes iónicos é justificada pela repulsão electrostática entre as partículas. A repulsão electrostática tem origem nos grupos iónicos que formam a camada eléctrica dupla na superfície das partículas. No caso dos emulsionantes internos não iónicos, as partículas são estabilizadas por cadeias de um composto hidrofílico (figura 21).

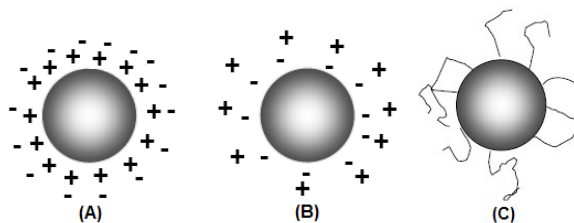


Figura 21. Partículas estabilizadas por emulsionantes internos: (A) aniónico, (B) catiónico e (C) não iónico.

Emulsionantes Internos Aniónicos

Os emulsionantes internos aniónicos são estruturalmente mais apropriados para a síntese de PUD, dado que conferem maior estabilidade à dispersão, o que justifica a sua vasta aplicação nos produtos disponíveis no mercado. A escolha do emulsionante interno é feita de acordo com os requisitos da aplicação final, uma vez que, o grupo iónico predominante afecta várias propriedades (estabilidade da formulação, adesão, absorção de água e a estabilidade electrolítica (Markusch e Tirpak, 1990)).

De acordo com a literatura, os emulsionantes internos aniónicos mais utilizados são compostos que originam grupos carboxilato ou sulfonato (Nanda et al., 2006; Son et al., 1998; Harjunalanen e Lahtinen, 2003). Os mais referidos são o ácido dimetilol propiónico (DMPA), o ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetano sulfónico (AAS). Recentemente surgiram algumas referências ao ácido dimetilol butanóico (DMBA) (Kim et al., 2005; Gertzmann et al., 2007). Nas figuras 22, 23 e 24 estão representadas as estruturas moleculares do DMPA, DMBA e AAS, respectivamente.

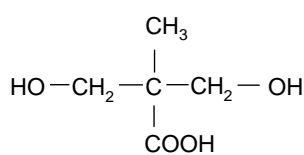


Figura 22. Estrutura molecular do DMPA.

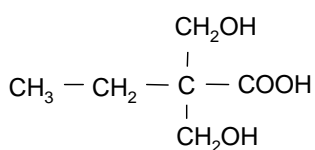


Figura 23. Estrutura molecular do DMBA.

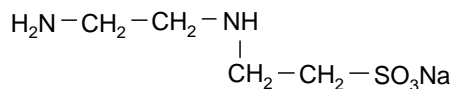


Figura 24. Estrutura molecular do AAS.

Entre os emulsionantes aniónicos utilizados, o DMPA é o mais referido. Apresenta a grande vantagem de o grupo COOH estar localizado numa posição estereoquímica que favorece a sua protecção, impedindo a reacção deste com os grupos isocianato. A dispersão em água é feita após a activação dos grupos iónicos por neutralização com uma amina (Markusch e Tirpak, 1990).

Existem alguns estudos que comparam a influência do DMPA e AAS nas propriedades finais das PUD (Markusch e Tirpak, 1990). Os resultados indicam que as PUD que contêm AAS têm maior estabilidade electrolítica, enquanto as PUD à base de DMPA produzem

filmes com dureza e resistência à abrasão superiores. Portanto, é previsível que as PUD vocacionadas para revestimentos de madeira contenham DMPA enquanto as PUD para aplicação em têxteis contenham AAS.

Emulsionantes Internos Catiônicos

Os emulsionantes internos catiônicos funcionam de forma semelhante aos emulsionantes aniônicos sendo, contudo, pouco utilizados e referidos na literatura (Sundar et al., 2004). Em geral, este tipo de emulsionantes contém grupos amina terciários. Os grupos amina são convertidos em catiões por adição de ácidos fortes (protonação) ou agentes alquilantes (quaternização) (Peres-Limiñana et al., 2005). Os compostos mais utilizados como emulsionantes internos catiônicos são a N-metil dietanolamina (NMDEA) e a trietanolamina (TETHA). Nas figuras 25 e 26 estão representadas as estruturas moleculares da NMDEA e TETHA, respectivamente.

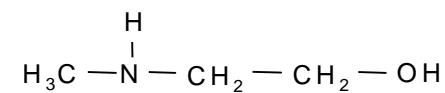


Figura 25. Estrutura molecular da NMDEA.

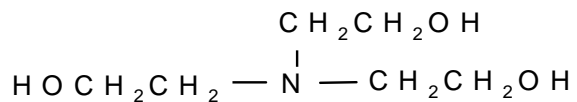


Figura 26. Estrutura molecular da TETHA.

Emulsionantes Internos Não iônicos

O emulsionante interno não iônico mais utilizado na síntese de PUD é o óxido de polietileno (Peres-Limiñana et al., 2005). Comparativamente com os emulsionantes iônicos, este tipo de emulsionante não é muito utilizado dado que exige uma incorporação elevada de óxido de polietileno na cadeia molecular do poliuretano de forma a garantir uma dispersão estável. Quanto maior for a quantidade de óxido de polietileno presente na cadeia molecular do poliuretano (figura 27), maior é a sensibilidade na presença de água (Kim, 1996).

Nas tabelas 9 e 10 estão resumidas as vantagens e desvantagens da utilização dos emulsionantes iônicos (aniônicos e catiônicos) e não iônicos.

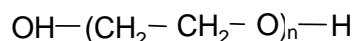


Figura 27. Estrutura molecular do óxido de polietileno.

Tabela 9. Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes iónicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade mecânica e química • Boa capacidade de formação do filme • Boas propriedades adesivas 	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilidade da dispersão, na presença de electrólitos • Coagulação da dispersão a baixas temperaturas

Tabela 10. Vantagens e desvantagens da utilização de emulsionantes não iónicos.

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Boa estabilidade mecânica e química (presença de solventes e/ou electrólitos) • Boa estabilidade a baixas temperaturas 	<ul style="list-style-type: none"> • Instabilidade dos filmes na presença de água • Instabilidade da dispersão a temperaturas elevadas • Propriedades adesivas e capacidade de formação de filme inferiores

Avaliando as vantagens e desvantagens dos emulsionantes iónicos e não iónicos conclui-se que os pontos negativos de um tipo são apresentados como vantagens para o outro tipo (Markuch e Tirpak, 1990). Neste sentido, parece viável considerar a possibilidade de incorporação na mesma PUD, de ambos os tipos de emulsionantes, melhorando significativamente a estabilidade e o desempenho da aplicação final. Não obstante esta consideração e tanto quanto é do nosso conhecimento, não existem disponíveis no mercado dispersões deste tipo.

2.3.5 Catalisadores

Os catalisadores utilizados na síntese de PUD são principalmente de dois tipos: complexos organometálicos (de estanho, bismuto, mercúrio, ferro e cobalto) e aminas terciárias (trietilamina e trietileno diamina, por exemplo). No caso da produção de PUD, para além da actividade catalítica, a selectividade é uma característica importante. Por exemplo, na etapa de adição de água ao pré-polímero, o qual tem isocianatos por reagir, interessa minimizar a reacção com a água. Não obstante a elevada actividade catalítica das aminas terciárias, os complexos organometálicos, nomeadamente os compostos de estanho são os mais utilizados. Estes últimos favorecem a reacção entre o isocianato e o hidroxilo dos poliois, enquanto as aminas terciárias catalisam tanto a reacção do isocianato com o grupo hidroxilo do polioliol como com a água. De entre os catalisadores de base estanho, o mais utilizado e referido na literatura para produção de PUD é o dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) (Peres-Limiñana et al., 2005). Contudo, deve realçar-se o

facto de o DBTDL começar a ter fortes restrições ambientais, sendo necessário encontrar soluções alternativas à sua utilização (Extance, 2007).

2.3.6 Agentes de neutralização

O agente de neutralização utilizado depende directamente do tipo de emulsionante interno utilizado (Dieterich, 1981). Na tabela 11 são referidos os de agentes neutralização de acordo com esta relação.

Tabela 11. Relação entre os agentes de neutralização e o tipo emulsionante interno.

Emulsionante Interno	Agente de Neutralização
Aniónico	<ul style="list-style-type: none">• Aminas terciárias: trietilamina• Bases inorgânicas: hidróxido de sódio, hidróxido de potássio
Catiónico	<ul style="list-style-type: none">• Ácidos fortes: ácido clorídrico, ácido fosfórico• Agentes alquilantes: compostos de bromo

2.3.7 Solventes

Alguns processos de síntese de PUD requerem a adição de um solvente orgânico. Mais concretamente, nos processos da acetona e cetamina/cetazina, a adição de solvente é feita apenas com o objectivo de baixar a viscosidade de modo a facilitar a síntese. No processo do pré-polímero, por sua vez, a adição de solvente é necessária numa primeira etapa, para dissolver o emulsionante interno, permitindo a sua incorporação num meio reaccional homogéneo. No entanto, se a viscosidade atingida ao longo deste processo for elevada, é usual adicionar solvente numa etapa posterior para diluição do meio. Neste caso, o solvente utilizado deve cumprir os seguintes requisitos:

- Não ser reactivo com o isocianato;
- Ter custo relativamente baixo;
- Ser miscível com água;
- Ser isento ou apresentar odor fraco;
- Ter boa capacidade de dissolução do emulsionante interno;
- Idealmente ser volátil para ser removido no final da síntese.

De entre os solventes apropriados, os mais referidos como adequados para síntese de PUD são: acetona, metil-etil-cetona (MEK), tetrahidrofurano (THF), n-metil-2-pirrolidona (NMP) e dimetilformamida (DMF). O THF e a DMF, embora considerados adequados, são apenas referidos em poucos estudos (Dieterich, 1981). Ao nível industrial, os solventes mais utilizados são a acetona, MEK e o NMP. A acetona e a MEK apresentam a vantagem de ter um ponto de ebulição baixo possibilitando a sua remoção da dispersão final, cumprindo assim as restrições relativas à presença e libertação de COV. Por outro lado, têm como principal desvantagem, a baixa capacidade de dissolução do emulsionante interno de eleição – o DMPA. O NMP tem a grande desvantagem de ter o ponto de ebulição elevado impossibilitando a remoção da dispersão final. Não obstante este facto, o NMP é particularmente utilizado no processo do pré-polímero devido à boa capacidade de dissolução do DMPA. De referir que a presença de NMP na dispersão final tem vindo a ter fortes restrições fomentando o interesse em desenvolver processos alternativos de forma a obter dispersões baseadas em DMPA mas isentas de NMP (Gertzmann et al., 2007).

2.4 Principais Aplicações e Fabricantes

As PUD têm um vasto mercado sendo aplicadas em 2 grandes áreas: revestimentos e adesivos. A sua extensa área de aplicação obriga os principais fabricantes a desenvolver produtos específicos de acordo com os requisitos de cada sector.

Na tabela 12 é feita uma listagem dos principais fabricantes, são dados exemplos de produtos e respectiva aplicação. Nesta tabela, na coluna correspondente à área de aplicação optou-se por utilizar a classificação genérica "revestimentos ou adesivos". De uma forma geral, a ficha técnica do produto disponibilizada apenas informação generalista. Informação mais específica é normalmente obtida por contacto directo com o fornecedor.

O maior produtor de PUD a nível mundial, a multinacional Bayer, comercializa dispersões para praticamente todas as áreas de aplicação. Além da informação genérica, as fichas técnicas apresentam também informação relativa às diferentes aplicações, desde procedimentos de aplicação do produto até à formulação para sistemas 2K. Nas tabelas 13 e 14 resume-se a informação relativa a algumas das PUD e respectivas aplicações deste fabricante. A Bayer disponibiliza várias PUD baseadas em diferentes sistemas químicos e mecanismos de cura. As PUD produzidas a partir de distintos sistemas químicos e destinadas a revestimentos são referidas como: (1) convencionais, (2) isentas de NMP, (3) quimicamente modificadas e (4) com funcionalidade OH. No que concerne aos mecanismos de cura, os principais são: (1) secagem física, (2) cura térmica, (3)

secagem oxidativa, (4) cura através de radiação UV (sistema 1K) e (5) reticulação (sistemas 2K). Relativamente à área dos adesivos, as PUD são referidas como convencionais diferindo apenas no mecanismo de cura, sendo estes: (1) colagem húmida, (2) secagem activada por calor e (3) secagem a vácuo.

Tabela 12. Principais fabricantes e aplicações das PUD.

Fabricantes	Gama de produtos	Área de Aplicação
Alberdingk Boley	Alberdingk U2, U4, U5, U6	Revestimentos
	Alberdingk U76	Adesivos
BASF	Luphen	Adesivos
	Laurapret D	Revestimentos
Bayer	Dispercoll U52, U53, U54, U56, U XP, BLXP, UVPKA	Adesivos
	Bayhydrol UVXP, XP, UV, 110, 124, PR, PT, VPLS Impranil DLU, DLS, DLN, Baybond PU	Revestimentos
Cytec	Cydrothane HP4033	Adesivos
	Cydrothane HP1035, HP5035, HP6000	Revestimentos
DSM Neo Resins	NeoRez R	Adesivos
IGM Resins	IGM-2	Revestimentos
Industrial Copolymers	Incorez 7	Revestimentos
	Incorez W	Adesivos
Lubrizol Advance Materials, Inc.	Sancure	Adesivos
Reichhold	Hydran HW	Adesivos
	Hydran AP Hydran HW	Revestimentos
Solutia	Daotan VTW	Revestimentos
		Adesivos
Synthopol	Liopur	Adesivos

As propriedades finais do produto são específicas da área de aplicação. Se a dispersão é aplicada como revestimento, o produto final deverá ter: boa resistência química (à hidrólise e a solventes), boa adesão e flexibilidade elevadas, excelente resistência à abrasão e às condições ambientais e, por último, deverá apresentar brilho e resistência ao envelhecimento por acção da luz. No caso de ser aplicada como adesivo, as propriedades requeridas são: força adesiva inicial elevada, adesão elevada a todo o tipo de substratos e excelente resistência térmica.

Tabela 13. Algumas PUD produzidas pela Bayer para revestimentos (www.specialchem4coatings.com).

Nome Comercial	Especificações	Aplicação	Requisitos da Aplicação
Bayhydrol UV (Cura por radiação UV)	<ul style="list-style-type: none"> • (BUVXP2317) Transparente e com boa capacidade de molhabilidade da madeira • (BUV2282) Origina revestimentos claros, boa compatibilidade com pigmentos • (BUVXP2280) Maior resistência • (BUVXP2420) Secagem e cura rápidas, resistência superior às condições ambientais 	<p>Mobiliário em madeira</p> <p>Madeira para aplicação em exterior</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Secagem rápida • Brilho elevado e excelente retenção da cor • Excelente resistência a nódoas • Resistência à hidrólise
Bayhydrol XP	<ul style="list-style-type: none"> • (BXP2593/1) Sistema 1K, com boa resistência química • (BXP2606) Isento de solvente, PUD de base policarbonato com excelente resistência à hidrólise. • (BXP2558) Isento de solvente, origina filmes sólidos e elásticos. Adequada para formulação com dispersões acrílicas • (BXP2557) Isento de solvente, PUD modificada com ácidos gordos, com excelente resistência à abrasão 	<p>Mobiliário em madeira</p> <p>Madeira para aplicação em exterior</p> <p>Madeira para aplicação em pavimentos Plásticos</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Secagem rápida • Filme flexível (deve adaptar-se às variações da madeira provocadas pelas condições ambientais) • Elevada resistência química (resistência a produtos de limpeza e bens alimentares) • Brilho • Elevada resistência à abrasão • Resistência à hidrólise
Bayhydrol	<ul style="list-style-type: none"> • (B124) Sistema 1K, resistência à ruptura elevada. PUD de base policarbonato. Contém NMP • (B110) Adequada para formulação com dispersões acrílicas 	<p>Madeira para aplicação em exterior</p> <p>Madeira para aplicação em pavimentos</p>	

Tabela 14. Algumas PUD produzidas pela Bayer para adesivos (www.specialchem4adhesives.com).

Nome Comercial	Especificações	Aplicação	Requisitos da Aplicação
Dispercoll	<ul style="list-style-type: none"> • (DU54) PUD aniónica de elevado peso molecular. Pode ser utilizada em sistemas 2K. Secagem activada por calor. Adaptável a sistemas 2K. • (DU56) PUD aniónica de elevado peso molecular. Ideal para substratos sensíveis à temperatura. Adaptável a sistemas 2K. • (DU53) PUD aniónica de elevado peso molecular. Formulada especialmente para colagem de substratos em PVC • (DU42) PUD aniónica de elevado peso molecular. Formulada especialmente para substratos têxteis sensíveis ao calor (colagem húmida). Adequada para substratos porosos. Adaptável a sistemas 2K. • (DUVPA8758) PUD aniónica de elevado peso molecular. Formulada especialmente para substratos têxteis sensíveis ao calor (colagem húmida). Adaptável a sistemas 2K. 	<p style="text-align: center;">Calçado</p> <p style="text-align: center;">Componentes de Automóveis</p> <p style="text-align: center;">Mobiliário e madeira</p> <p style="text-align: center;">Têxtil</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Resistência ao calor e aos plastificantes • Não sofrer envelhecimento por acção da luz • Bom <i>tack</i> • Excelente força adesiva inicial

2.5 Pós-formulação

De uma forma geral, existem vantagens na utilização das PUD comparativamente com outras formulações convencionais de base solvente. No entanto, as PUD apresentam algumas propriedades inferiores do ponto de vista da aplicação final, tais como baixa viscosidade, baixa molhabilidade do substrato e carência de *tack*. Mais, a estabilidade térmica, mecânica e electrolítica são muitas vezes referidas como limitadas (Peres-Limiñana et al., 2005).

As PUD tradicionais são sistemas 1K, consistindo basicamente em partículas de poliuretano, completamente formadas, dispersas em água. Não obstante este facto, podem ser facilmente formuladas porque:

- Têm pH neutro ou ligeiramente básico, apresentando boa compatibilidade com uma gama alargada de dispersões aquosas de diferentes tipos;
- Permitem a utilização de um vasto leque de co-solventes para coadjuvar a formação de filme, se necessário;
- Apresentam uma elevada compatibilidade com diversos aditivos.

As propriedades das PUD podem ser melhoradas através da pós-formulação da dispersão antes da aplicação final (sistemas 2K). Para este efeito podem adicionar-se às PUD aditivos tais como:

- Espessantes: melhoram a viscosidade da dispersão e favorecem a aplicação e o armazenamento do produto;
- Emulsionantes externos: melhoram a molhabilidade em superfícies de baixa energia superficial;
- Taquificantes: incrementam o *tack* (pegajosidade) inicial;
- Agentes de reticulação: a reticulação melhora propriedades tais como: adesão, estabilidade térmica, resistência à hidrólise, resistência à presença de plastificantes e à abrasão.

De uma forma geral, a adição de agentes de reticulação pode ser feita de duas formas:

- Introdução dos monómeros na formulação de base: pré-reticulação;
- Mistura dos monómeros antes da aplicação final: pós-reticulação (integrada na pós-formulação).

A pré-reticulação é menos utilizada porque altera a viscosidade do pré-polímero e afecta a coalescência das partículas dispersas, dificultando, conseqüentemente a capacidade de formação do filme (Herrera, 2006). A pré-reticulação é utilizada quando se programa a dispersão para cura oxidativa (incorporação de poliois baseados em ácidos gordos, figura 28), ou para cura através de radiação UV (incorporação de acrilatos, figura 29).

A pós-reticulação apresenta a vantagem de não alterar a coalescência das partículas e a viscosidade da dispersão, sendo por isso o sistema mais utilizado. Normalmente é realizada através da mistura da PUD com poliisocianatos, poliaziridinas e polycarbodiimidas:

- Os poliisocianatos são utilizados para reticular PUD que contenham grupos funcionais OH (figura 30), ou, na ausência destes, grupos COOH;
- As poliaziridinas e as polycarbodiimidas reagem com os grupos COOH da cadeia molecular do poliuretano (Wicks et al., 2002).

As variáveis da aplicação (modo de aplicação, temperatura, etc.) são ditadas pelo tipo de substrato/material a processar. A aposta na pós-reticulação foi utilizada em particular posteriormente a 1993, data a partir da qual as restrições ambientais tiveram maior ênfase (Wicks et al., 2002). Inicialmente utilizaram-se isocianatos aromáticos não apresentando resultados muito favoráveis devido à elevada reactividade com a água e ao difícil processamento da mistura final provocada pela hidrofobicidade deste (figura 31). A alternativa seguinte consistiu na utilização de isocianatos alifáticos, que para além requererem a presença de catalisador também apresentavam a mesma dificuldade de mistura com a dispersão.

A mais recente inovação são os poliisocianatos emulsionáveis (figura 32). De uma forma geral, estes produtos são sintetizados a partir da reacção do isocianato com compostos, muitas vezes pré-polímeros, que contêm grupos iónicos, o que lhes confere compatibilidade com a água facilitando a mistura com a PUD. A secagem e a formação do filme são, neste caso, mais rápidas. Originam produtos de excelente qualidade, elevada resistência química, excelentes propriedades mecânicas e durabilidade superior. Não obstante este produto apresentar as vantagens referidas possui três desvantagens que condicionam a sua aplicação:

- A adição do poliisocianato tem que ser efectuada num intervalo de tempo curto. O tempo disponível desde a mistura e a aplicação final (*pot-life*) é curto;
- A adição do poliisocianato tem de ser feita pelo utilizador final;
- Maior probabilidade de erros de formulação e mistura inadequada.

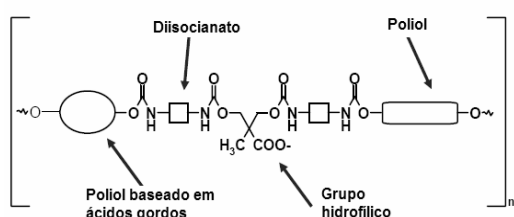


Figura 28. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano de cura oxidativa.

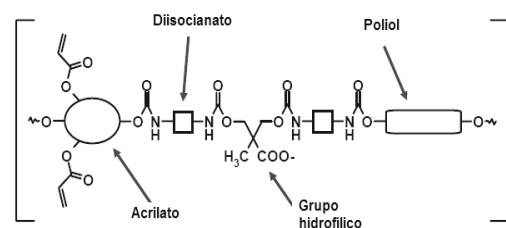


Figura 29. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano de cura por radiação UV.

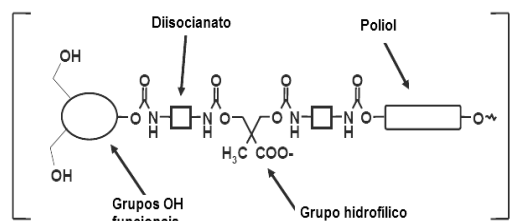


Figura 30. Estrutura da cadeia molecular do poliuretano terminado em grupos funcionais OH.



Figura 31. Isocianato convencional.

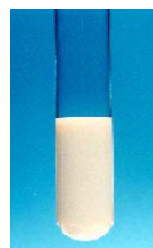


Figura 32. Poliisocianato emulsionável.

2.6 Desenvolvimentos Recentes

Os desenvolvimentos recentes na área das PUD têm sido impulsionados maioritariamente pelas crescentes preocupações com os problemas ambientais. A procura de produtos mais ecológicos e de baixa toxicidade tem originado modificações nos sistemas existentes. As autoridades mundiais promovem a evolução dos processos e produtos através da elaboração de peças legislativas que impõe restrições e alteram limitações, obrigando à reestruturação dos processos produtivos. Neste contexto, estão actualmente em curso desenvolvimentos na área das PUD que incidem sobre o processo produtivo e algumas das matérias-primas utilizadas. As alterações mais significativas a este nível são:

- Limitação do teor de NMP no produto final: todos os produtos que contenham mais de 5% de NMP serão considerados tóxicos a partir de Junho de 2009.
- Alteração da classificação dos catalisadores à base de estanho.

Outras preocupações estão relacionadas com o desenvolvimento de dispersões que não recorram a qualquer tipo de co-solvente orgânico o que é ainda mais abrangente que o conceito de *NMP-free*. Face ao aparecimento de novos mercados para as PUD, vão surgindo restrições mais específicas como é o caso das dispersões para utilizar em produtos para contacto alimentar. Neste caso, além da ausência de solventes devem-se escolher matérias-primas que não apresentem problemas de toxicidade alimentar e que resultem em produtos sem odor perceptível.

O NMP foi até aqui o solvente de eleição utilizado no processo do pré-polímero porque cumpre todos os requisitos, nomeadamente:

- Não é reactivo com os isocianatos.
- Tem custo relativamente baixo.
- É miscível com água.
- Tem odor fraco.
- Tem boa capacidade de dissolução do emulsionante interno.

A sua função consiste em dissolver o emulsionante interno (DMPA) de modo manter o meio reaccional homogéneo e ao mesmo tempo, reduzir a viscosidade, facilitando o processo de síntese. No entanto, permanece no produto devido à dificuldade de remoção (ponto de ebulição elevado – 202 °C). Nas formulações desenvolvidas até à data, o NMP representa 5 – 15% do produto final. A limitação imposta veio impulsionar modificações ao nível do processo e procura de novas matérias-primas. É possível considerar várias alternativas, nomeadamente:

- Substituição do NMP por um solvente equivalente. As alternativas avançadas são: dimetil sulfóxido (DMSO) e n-etil pirrolidona (NEP). O primeiro tem a desvantagem de apresentar um forte odor e o segundo, divulgado comercialmente como a alternativa ao NMP, tem o inconveniente de ser um solvente novo, pouco estudado e com um custo associado elevado. Outra alternativa consiste na utilização de cetonas (acetona ou MEK) que apresentam a vantagem de serem facilmente removidas por destilação no final do processo. No entanto, o DMPA apresenta uma solubilidade baixa em cetonas pelo que a sua

incorporação recorrendo a este solvente exigiria grandes volumes (1g necessita de aproximadamente 250 ml de acetona).

- Substituição do DMPA por outro emulsionante interno equivalente mas com melhor solubilidade, por exemplo o ácido dimetilol butanóico (DMBA). O DMBA tem como inconveniente o preço elevado (Gertzmann et al., 2007).
- Substituição dos poliois utilizados por equivalentes que contenham grupos iónicos incorporados nas cadeias moleculares. Este tipo de produtos começa a estar disponível no mercado, mas apresenta como desvantagens a viscosidade e preço elevados.
- Modificação do processo do pré-polímero. O DMPA pode ser incorporado no processo após neutralização (Gertzmann et al., 2007).

A alteração da classificação dos catalisadores à base de estanho representa um problema para a indústria dos poliuretanos em geral. A opção mais imediata é o uso de aminas, no entanto as restrições impostas incluem também grande parte destas. As alternativas a estes catalisadores são poucas e inferiores ao nível do poder catalítico, selectividade e têm preço superior. Os novos catalisadores disponíveis comercialmente são maioritariamente produtos à base de carboxilatos de bismuto e zinco, ou complexos de zircónio (Extance, 2007).

A nível europeu, está em curso uma mudança legislativa de extrema importância. A nova autoridade denominada REACH (*registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals*), é a peça legislativa europeia que vem uniformizar a legislação aplicada dentro União Europeia (UE). As principais imposições do REACH são relativas a todas as indústrias que produzam ou importem mais de uma tonelada por ano de um determinado produto. Estas indústrias têm de registar todos os produtos sob a pena de não poderem comercializar e/ou produzir dentro da UE. Os produtos tóxicos, carcinogéneos, mutagénicos, muito tóxicos, entre outros, serão considerados produtos perigosos e necessitam de uma autorização especial para circular dentro da UE. A implementação das etapas que constituem o programa REACH já iniciaram em 2001 e vão decorrer durante os próximos anos. Este ano, a partir de 1 de Junho teve início o pré-registo de todos os produtos químicos existentes na UE (Biron, 2008) e as PUD não são excepção.

3. METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.1 Concepção e caracterização de uma PUD

No desenvolvimento de um novo produto, a estratégia experimental seguida envolve as etapas descritas sucintamente na figura 33 que são realizadas de forma sequencial até chegar a um produto otimizado (repetição de ciclos de otimização). Numa primeira etapa é estabelecida a formulação base (sistema químico, composição) e variáveis de processo face ao método de síntese escolhido. Numa segunda etapa definem-se as propriedades de controlo do produto e numa terceira etapa as propriedades de controlo específicas da aplicação a que é destinado. Nesta terceira etapa, os testes a realizar serão diferentes conforme se esteja a desenvolver, por exemplo, um adesivo para calçado ou um revestimento para têxteis. No caso das propriedades do produto podem definir-se propriedades gerais medidas sobre a dispersão (teor de sólidos, viscosidade, pH, tamanho de partícula e estabilidade) e propriedades gerais medidas sobre o filme produzido (análise por FTIR, SEC, DSC). Neste ponto é importante também avaliar a formação do filme (tack, tempo de secagem, inchamento, etc.). As propriedades medidas sobre a dispersão correspondem às que constam habitualmente na ficha técnica do produto.

O sistema químico escolhido, a composição e o processo de síntese afectam as propriedades finais uma vez que definem a composição da cadeia e arquitectura molecular do polímero (Markusch e Tirpak, 1990). A figura 34 mostra de forma genérica o tipo de reagentes utilizado, a composição e as variáveis do processo associadas a um processo de síntese de uma PUD.



Figura 33. Relação entre a formulação da dispersão e as propriedades finais.

Sistema químico	<ul style="list-style-type: none"> • Polioli • Isocianato • Emulsionante interno • Agente de neutralização • Extensor de cadeia • Catalisador • ...
Composição	<ul style="list-style-type: none"> • Razão NCO/OH • % (m/m) de emulsionante interno ⁽¹⁾ • % (m/m) de catalisador ⁽¹⁾ • Grau de neutralização ⁽²⁾ • Grau de extensão de cadeia ⁽³⁾
Variáveis do processo	<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura (síntese do pré-polímero, etapa de neutralização, inversão de fases e etapa de extensão de cadeia) • Velocidade de agitação (síntese do pré-polímero, etapa de neutralização, inversão de fases e etapa de extensão de cadeia) • Caudal de adição de reagentes (água e extensor de cadeia) • Tipo e volume de co-solvente (dissolução do agente emulsionante e controlo da viscosidade)

(1) Definido com base na massa de pré-polímero
(2) Definido com base no valor teórico de grupos emulsionáveis
(3) Definido com base no valor de isocianatos residuais do pré-polímero

Figura 34. Sistema químico, composição e variáveis do processo associadas a um processo de síntese de uma PUD.

3.2 Mecanismo de formação do filme

Genericamente, e independentemente da aplicação a que são destinadas (adesivos ou revestimentos), as PUD necessitam de formar filmes. As PUD formam filmes através de um processo de coalescência no qual as partículas individuais são forçadas a unir-se à medida que a água evapora (figura 35). As partículas difundem, deformam-se e organizam-se à escala molecular para formar o filme. A formação do filme depende directamente das propriedades da dispersão aquosa, em particular, da viscosidade, do teor de sólidos, do tamanho de partícula e da presença de co-solventes. Estas variáveis influenciam a qualidade do filme formado e o tempo de secagem. O tempo de secagem pode ser diminuído utilizando temperaturas superiores à ambiente, utilizando vácuo e agentes de secagem. No caso de utilização de temperaturas superiores à ambiente é necessário levar em consideração a eventual degradação do filme e/ou material do substrato.

Viscosidade

A viscosidade começa por assumir um papel relevante logo no momento de aplicação sobre o substrato onde vai actuar como adesivo ou revestimento. Este é um parâmetro importante para o operador industrial uma vez que condiciona a sua forma habitual de

aplicação. Ao nível da formação do filme, PUD com viscosidades elevadas dificultam o processo, nomeadamente, originam a formação de uma película superficial (secagem superficial) impedindo a evaporação da água localizada no interior. Como resultado teremos filmes de fraca qualidade e com tempos de secagem elevados. A molhabilidade e a penetração no substrato são dificultadas. Quando a viscosidade é muito baixa, poderá existir uma forte penetração da PUD no substrato.

No caso das PUD, a viscosidade é independente da massa molecular do polímero dependendo directamente do tamanho/distribuição do tamanho de partícula. De forma genérica, partículas de menor tamanho conduzem a dispersões mais viscosas. No caso das PUD a obtenção da viscosidade ideal pode necessitar, tal como explicado no capítulo 2, da adição de espessantes.

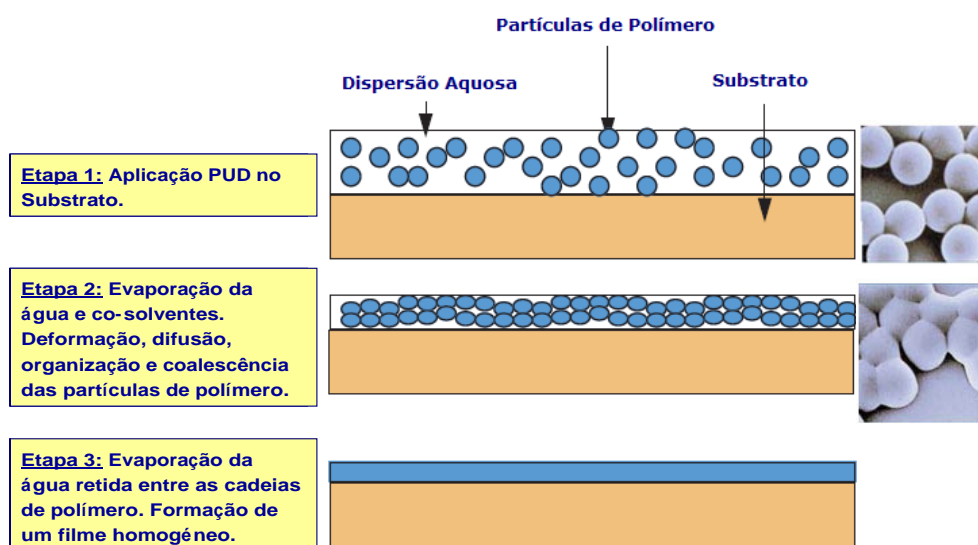


Figura 35. Mecanismo de formação do filme a partir da secagem física de uma PUD.

Teor de sólidos

O teor de sólidos situa-se, normalmente entre 35 e 50 %, estando este valor muitas vezes associado ao processo de síntese utilizado e tipo de aplicação. Como exemplo, uma PUD para aplicação como adesivo tem teor de sólidos entre 40 e 50 % e uma PUD para aplicação como revestimento possui teores inferiores. Teores de sólidos superiores (quantidade de água inferior) facilita a evaporação e conseqüentemente diminui o tempo de secagem. De notar que, para a mesma quantidade de dispersão, a espessura do filme formado depende directamente do teor de sólidos. Quando pretendemos aplicações com filmes finos, devemos utilizar uma PUD com teor de sólidos baixo.

Tamanho de partícula

O objectivo final do processo de formação do filme consiste na obtenção de um filme homogéneo. Durante o processo de coalescência, as partículas difundem, deformam-se e organizam-se à escala molecular para formar o filme. De uma forma geral, partículas de tamanho pequeno favorecem a formação de um filme homogéneo, isto é, facilitam a coalescência das partículas onde existirão poucos espaços livres entre estas. No caso de partículas com tamanho elevado, a probabilidade de existirem lacunas de material entre as partículas coalescidas é superior (filme menos homogéneo). Idealmente, a PUD deverá apresentar uma distribuição de tamanhos de forma a facilitar este processo e a obtenção de filmes homogéneos (figura 36).

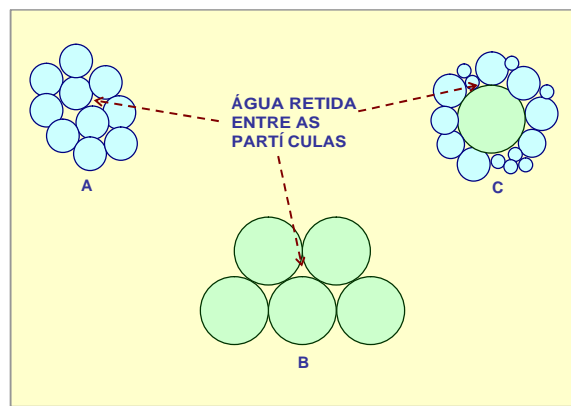


Figura 36. Associação das partículas no processo de coalescência – volume livre: (A) Distribuição unimodal – partículas de tamanho pequeno, (B) Distribuição unimodal – partículas de tamanho grande, (C) Distribuição bi ou multi-modal – diferentes tamanhos de partícula.

Presença de co-solvente:

A água afecta a mobilidade das partículas e consequentemente a formação do filme. A estrutura molecular das PUD é estabilizada através de ligações de hidrogénio e interações iónicas. A água funciona como plastificante e impede a reorganização das partículas. Isto significa que o filme só é completamente formado quando a água retida entre as partículas evaporar completamente. Se a aplicação da PUD for realizada à temperatura ambiente, a evaporação da água só está completa vários dias depois da aplicação (Perez-Limiñana et al., 2005), o que significa que as propriedades mecânicas finais do filme só são alcançadas após este período de tempo. O tempo de secagem representa, de facto, uma grande desvantagem das PUD isentas de solvente. Por este motivo, na literatura mais recente refere-se a necessidade da adição de um co-solvente que ajude a coalescência e facilite a formação do filme (Gertzmann et al., 2007).

3.3 Ficha técnica de um produto

Todos os produtos químicos comercializados têm a obrigatoriedade de vir acompanhados da ficha de dados de segurança. Adicionalmente, o produtor compila a informação geral sobre o produto e elabora uma ficha técnica que pode ser solicitada aquando da aquisição do produto. A ficha técnica resume a informação relativa às propriedades gerais do produto, condições de armazenamento e medidas de segurança no seu manuseamento, tipo de embalagem em que é fornecido, tratamento de resíduos e tipo de aplicações a que se destina. No que concerne às propriedades do produto, a informação referida varia de produtor para produtor. Um exemplo de uma ficha técnica para uma PUD (produto: Alberdingk U3251) pode ser consultado no Anexo II e um resumo da informação mais relevante é apresentada da tabela 15 (propriedades medidas sobre a dispersão e filme produzido). Nesta ficha podem ainda ser consultadas as referências ou resumo de metodologias utilizadas na determinação das propriedades. Como exemplo, para o produto Alberdingk U3251 o teor de sólidos foi determinado de acordo com a norma DIN 53189 e a viscosidade determinada de acordo com a norma ISO 1652 utilizando um viscosímetro Brookfield RVT com o spindle 1 a 50 rpm.

Tabela 15. Resumo da informação mais relevante presente na ficha técnica.

Especificações	<ul style="list-style-type: none">• Teor de sólidos (%)• pH• Viscosidade (mPa.s)
Dados adicionais	<ul style="list-style-type: none">• Temperatura mínima de formação de filme (°C)• Tipo de dispersão• Densidade (g/cm³)• Solvente
Propriedades do Filme	<ul style="list-style-type: none">• Dureza (s)• Tensão de tracção (N/mm²)• Deformação na ruptura (%)• Módulo (N/mm²)

3.4 Metodologias de caracterização

Quando se desenvolve um produto específico para uma determinada aplicação, a avaliação das suas propriedades é um passo importante. Serve de suporte à avaliação da necessidade de reformulação com vista à optimização do produto face a requisitos pré-estabelecidos. A caracterização das propriedades das PUD é feita normalmente em três estágios diferentes: directamente sobre a dispersão, filme produzido e avaliação do desempenho do produto na aplicação final (figura 37). No desenvolvimento do produto avaliam-se sobre a dispersão: teor de sólidos, viscosidade, pH, estabilidade térmica, estabilidade na presença de electrólitos, estabilidade no armazenamento e tamanho de partícula. O filme é frequentemente caracterizado por espectroscopia de Infravermelho

com Transformada de Fourier (FTIR), quanto à massa molecular do polímero por Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) e por Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) para avaliação do comportamento térmico. O desempenho das PUD é avaliado através de testes mecânicos específicos para cada uma das aplicações.

No presente trabalho optou-se por focar em particular a caracterização da dispersão. O grupo de investigação em que este trabalho foi realizado está mais vocacionado para a síntese e são também estas as propriedades de maior relevo na ficha técnica do produto. A avaliação destas propriedades é utilizada como ferramenta de apoio ao desenvolvimento/optimização do produto.

A maioria dos procedimentos aplicados é baseada em normas europeias específicas para a caracterização de adesivos de base aquosa, nomeadamente: teor de sólidos (EN 827:1996), viscosidade (EN 12092:2001) e pH (EN 1245:1998). A recolha das amostras de PUD deve ser feita de acordo com o descrito nas normas EN 2066:1997 e EN 1067:1997, de forma a garantir uma amostragem reprodutível e representativa. Os procedimentos de avaliação da estabilidade das dispersões foram adaptados da literatura: estabilidade na presença de electrólitos (Perez-Limiñana et al., 2007) e estabilidade térmica (Wei et al., 1998). A estabilidade ao armazenamento foi realizada por observação periódica da dispersão. No caso da determinação do tamanho de partícula, aplica-se o procedimento específico do equipamento (Coulter LS230). Este tipo de análise não existe no nosso laboratório tendo sido efectuado na FEUP.

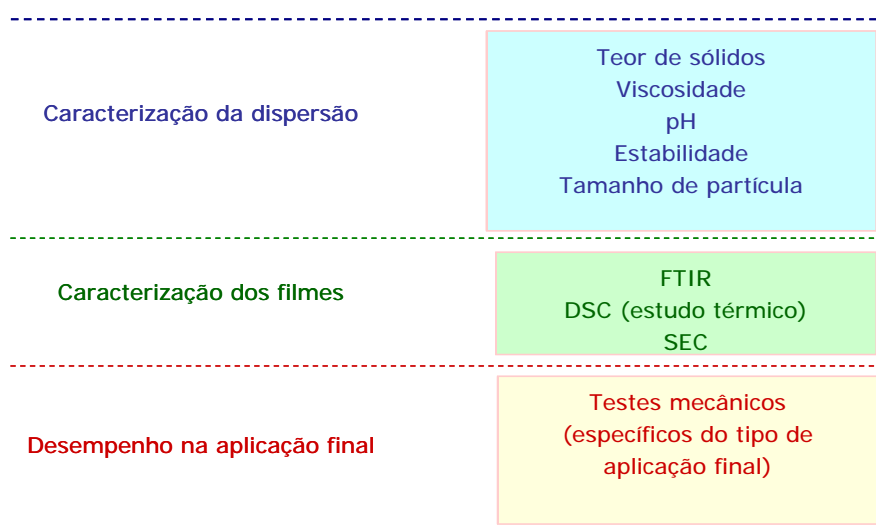


Figura 37. Resumo das metodologias de caracterização das PUD.

Determinação do teor de sólidos

O teor de sólidos depende directamente do volume de água adicionado na inversão de fases. O teor de sólidos das PUD situa-se, habitualmente numa gama compreendida entre 35 a 50%. A determinação do teor de sólidos é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma europeia EN 827:1996 (Anexo I, P1). O procedimento consiste basicamente em pesar uma determinada quantidade de dispersão, seguindo-se da secagem para evaporar o solvente. Após a secagem, a amostra é retirada da estufa e introduzida num exsiccador para minimizar o contacto com humidade. Após atingir a temperatura ambiente, a amostra é pesada em intervalos de 30 minutos até obter 3 valores consecutivos com diferença entre si inferior a 3 mg (figuras 38 e 39).

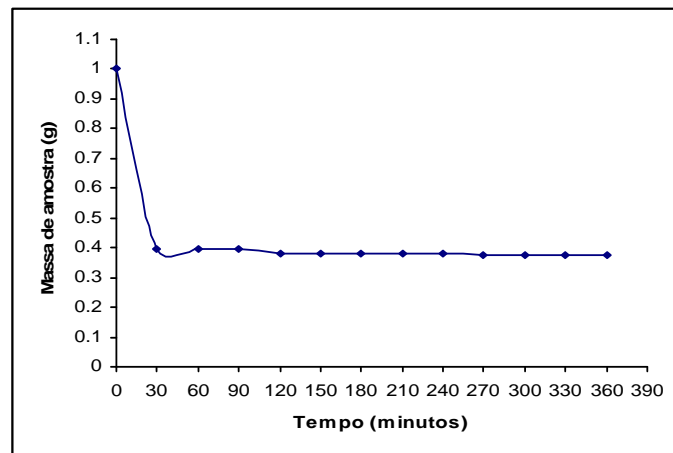


Figura 38. Evolução da massa de amostra na determinação do teor de sólidos de uma PUD.



1. Introdução de 1 grama de PUD numa placa de petri.

2. Introdução da amostra na estufa (100 °C, 30 minutos)

3. Introdução da amostra seca no exsiccador

4. Pesagem da amostra até massa constante

Figura 39. Exemplo do procedimento realizado para a determinação do teor de sólidos.

Determinação da viscosidade

A viscosidade da PUD depende directamente do tamanho de partícula e influencia o manuseamento do produto e a capacidade de formação do filme, afectando consequentemente o desempenho do produto na aplicação final. Por este motivo, a viscosidade das PUD varia em gamas alargadas, dependendo directamente da aplicação a que se destinam. A medição da viscosidade é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma europeia EN 12092:2001 (Anexo I, P2). A medição é feita nas condições definidas na norma e é repetida para a mesma amostra até que não existam diferenças entre duas medições consecutivas superiores a 3% (figuras 40 e 41).



1. Introdução da amostra de PUD no compartimento de amostragem do viscosímetro.



2. Instalação do spindle e início da medição da viscosidade.

Figura 40. Determinação da viscosidade de uma PUD.

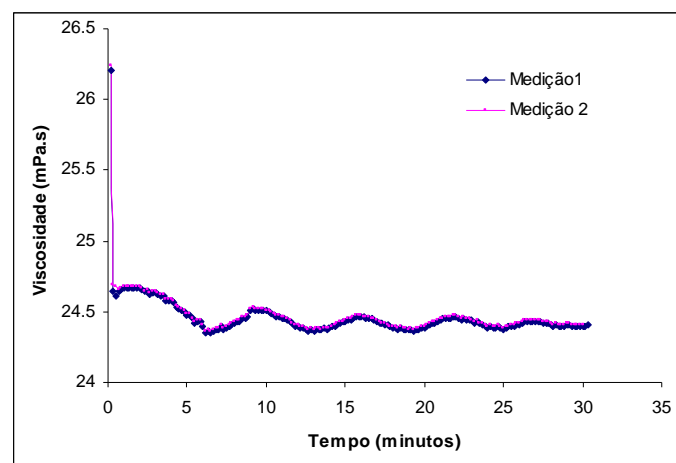


Figura 41. Resultados de duas medições consecutivas da viscosidade de uma PUD.

Determinação do pH

O pH da PUD depende directamente do teor de aminas livres existentes na dispersão. Apesar do seu valor poder ser afectado pela amina utilizada como agente de neutralização, geralmente reflecte a eficiência da extensão de cadeia. Valores de pH elevados indicam que existe amina por reagir na dispersão. Por este motivo o valor de pH ideal deve situar-se na gama 7-8. A medição do pH da dispersão é feita de acordo com a norma EN 1245:1998 (Anexo I, P3). A repetição da medida é feita até obter dois valores concordantes.

Estabilidade na presença de electrólitos

As PUD do tipo iónico são estabilizadas por uma camada eléctrica dupla que envolve as partículas. A adição de electrólitos fortes destabiliza os grupos iónicos e origina a coagulação das partículas destruindo de forma irreversível dispersão (a coagulação é irreversível). Esta análise permite avaliar o comportamento da dispersão no caso de ocorrer contaminação durante armazenamento e também durante a aplicação, caso o substrato tenha electrólitos. O volume de solução de electrólito adicionado está directamente relacionado com o teor de grupos iónicos presentes na PUD. A avaliação da estabilidade na presença de electrólitos é feita de acordo com um procedimento adoptado da literatura (Perez-Limiñana et al., 2007) (Anexo I, P4). Adiciona-se a solução de electrólito à dispersão diluída até que se observem alterações da sua estabilidade. As alterações habitualmente observadas são a formação de coágulos individuais distribuídos pela dispersão ou a coagulação total (figura 42).

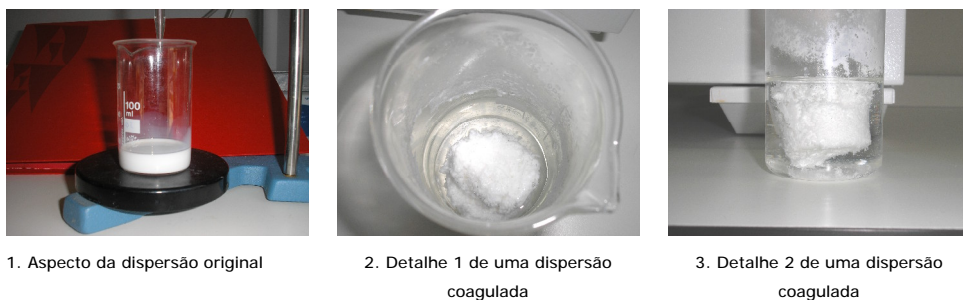


Figura 42. Avaliação da estabilidade electrolítica: coagulação de uma PUD.

Estabilidade térmica

A avaliação da estabilidade térmica é uma forma de prever o comportamento da PUD no armazenamento em condições extremas de temperatura. Normalmente são indicadas na ficha técnica do produto as condições ideais de armazenamento e a temperatura mínima a que devem ser armazenadas. No teste desenvolvido submete-se uma amostra de PUD a ciclos de temperatura de acordo com o procedimento P5 do Anexo I (Wei et al., 1998). As alterações registadas geralmente correspondem ao aumento de viscosidade da dispersão, coagulação e separação do polímero da água (figura 43). Este teste é normalmente utilizado no nosso laboratório para prever a estabilidade das dispersões por comparação com PUD comerciais adoptadas como padrão. Esta é uma ferramenta útil para utilizar no desenvolvimento do produto.

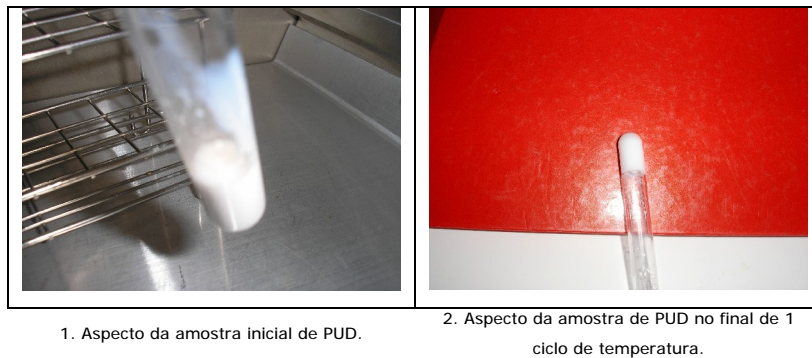


Figura 43. Avaliação da estabilidade térmica de uma PUD.

Estabilidade no armazenamento

A estabilidade ao armazenamento é avaliada por observação da dispersão produzida ao longo do tempo registando as alterações observadas. Estes estudos podem ser considerados complementares ao teste de estabilidade a ciclos de temperatura. Estes últimos dão-nos uma previsão do comportamento da dispersão, contudo, o tempo durante o qual a dispersão se mantém estável deve ser determinado com base neste teste. De notar também que a estabilidade da dispersão vai depender das condições em que é armazenada. De acordo com as fichas técnicas das PUD, o período de estabilidade é de cerca de 6 meses sob determinadas condições de armazenamento. Por exemplo, para o produto Alberdingk U3251, a duração é de 6 meses se armazenada num contentor fechado abaixo de 25 °C e nunca atingindo temperaturas inferiores a 5 °C. A avaliação da estabilidade no armazenamento é feita através da observação periódica (de 2 em 2 semanas) das dispersões a partir da data de síntese (PUD produzida no laboratório) ou

da recepção do produto (PUD comercial), registando-se as alterações detectadas. As alterações visíveis habitualmente registadas são:

- Aumento de viscosidade da dispersão, geralmente associada à coagulação das partículas.
- Formação de depósitos, associados à destabilização das partículas em dispersão e consequente formação de aglomerados de pequena a grande dimensão que se depositam na base do recipiente (figura 44).

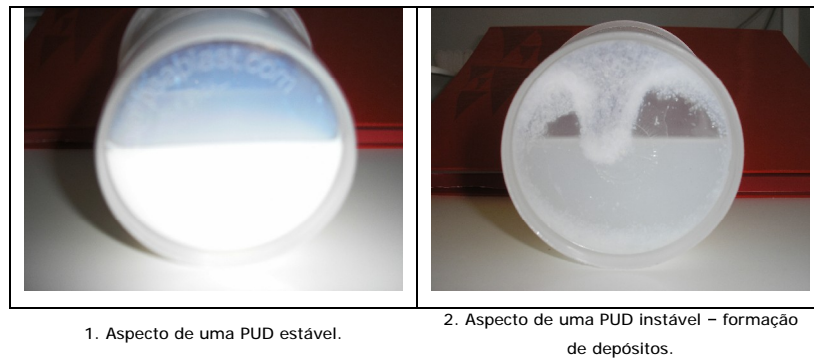


Figura 44. Avaliação da estabilidade de duas PUD no armazenamento.

Tamanho de partícula

A determinação do tamanho de partícula segue o procedimento específico do equipamento (Coulter LS230). Este tipo de análise não existe no nosso laboratório tendo sido efectuada na FEUP. A distribuição de tamanho de partícula de uma PUD está directamente relacionado com o teor de emulsionante interno, grau de neutralização dos grupos iónicos e velocidade de agitação na etapa de dispersão. A título ilustrativo, apresentam-se nas figuras 45 e 46, as distribuições em número e volume para as dispersões Alberdingk U3251 e Dispercoll U56, respectivamente.

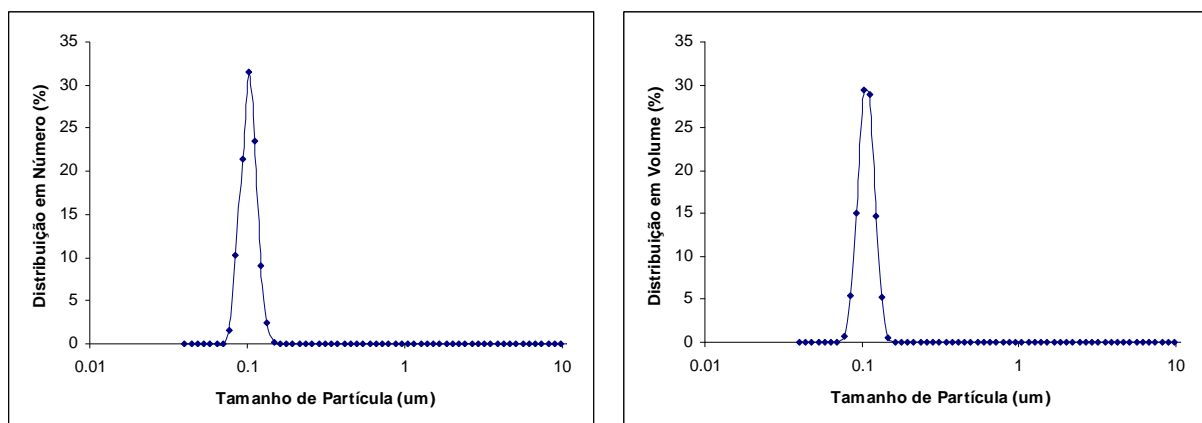


Figura 45. Distribuição de tamanho de partícula em número e volume da dispersão Alberdingk U3251.

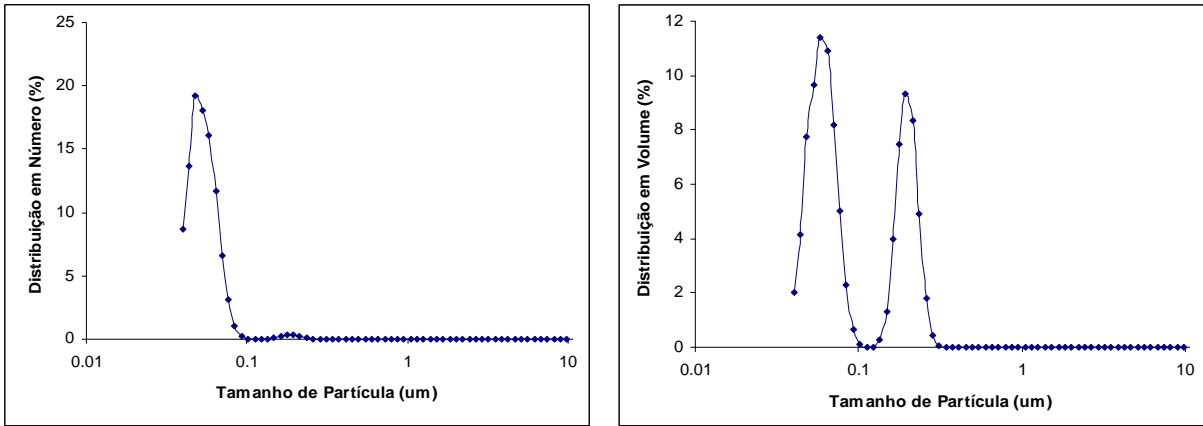


Figura 46. Distribuição de tamanho de partícula em número e volume da dispersão Dispercoll U56.

3.5 Caracterização de produtos comerciais e semi-comerciais

Com base nas metodologias descritas no ponto anterior, caracterizaram-se várias dispersões comerciais e semi-comerciais. As amostras comerciais foram fornecidas pela Bayer, Alberdingk-Boley e Cytec Industries. Na escolha das PUD comerciais, procurou-se obter produtos destinados a diferentes aplicações de forma a comparar propriedades das PUD existentes no mercado (tabela 16). Os resultados obtidos são comparados com a informação das fichas técnicas dos produtos comerciais. As amostras semi-comerciais foram produzidas no laboratório no âmbito de dois projectos distintos destinados a aplicações diferentes. A comparação das tabelas 17 e 18 (valores das fichas técnicas e dados gerais das dispersões semi-comerciais) e da tabela 19 (valores determinados experimentalmente) permite concluir que os métodos adoptados no laboratório são adequados e reprodutíveis conduzindo a valores situados dentro da gama especificada para os produtos comerciais. Assim, a utilização destes métodos foi devidamente validada, constituindo ferramentas de apoio valiosas para o desenvolvimento de novos produtos.

Tabela 16. Lista das PUD comerciais e semi-comerciais e respectivas aplicações.

Dispersão	Fornecedor	Aplicação
Alberdingk U3251	Alberdingk-Boley	Revestimento de Têxteis e Aplicações Exteriores
Alberdingk U9150	Alberdingk-Boley	Revestimento de Madeiras e Plástico
Cydrothane HP1035	Cytec Industries	Adesivo e Tintas de base aquosa
Cydrothane HP4033	Cytec Industries	Adesivo e Tintas de base aquosa
Biocol BS28	s/ref.	Adesivo para Contacto (indirecto) Alimentar
Cimacol	s/ref.	Adesivo para Contacto (indirecto) Alimentar
Dispercoll U54	Bayer	Adesivo para Calçado
Dispercoll U56	Bayer	Adesivo para Indústria Automóvel
Bayhydrol XP2606	Bayer	Revestimento de Mobiliário de Madeira, Plásticos e Exterior de Automóveis
Bayhydrol XP2593	Bayer	Revestimento de Madeiras
Dispercoll U XP2578	Bayer	Adesivo para Madeira (activação com temperatura)
Dispercoll UV PKA 8755	Bayer	Revestimento de Mobiliário de Madeira (cura por radiação UV)
PUD1	Amostra laboratorial	Adesivo para Calçado
PUD2	Amostra laboratorial	Adesivo para Contacto (indirecto) Alimentar

s/ref. – sem referência

Tabela 17. Resumo da informação disponível nas fichas técnicas das dispersões comerciais.

Dispersão	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	Observações
Alberdingk U3251	39-41	7.0-8.0	20-200	NR	Poliol: Poliéster (NR) Isocianato: Alifático (NR) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente neutralização: Amina (Trietilamina) Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: Isenta
Alberdingk U9150	34-36	8.0-9.0	20-300	NR	Poliol: Poliéster + Policarbonato (NR) Isocianato: Alifático (NR) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente neutralização: Amina (Dietanolamina) Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: Isenta
Cydrothane HP1035	35	9.0-10.0	50-100	NR	Poliol: Poliéster (NR) Isocianato: Alifático (TMXDI) Emulsionante interno: Aniônico (DMPA) Agente neutralização: Amina (NR) Agente de extensão de cadeia: Amina (NR) Solvente: Isenta
Cydrothane HP4033	33	9.0-10.0	50-100	NR	Poliol: Poliéter (NR) Isocianato: Alifático (TMXDI) Emulsionante interno: Aniônico (DMPA) Agente neutralização: Amina (NR) Agente de extensão de cadeia: Amina (NR) Solvente: Isenta
Biocol BS28	35.0±2.0	7.5	150-400	NR	Poliol: Poliéter (PPG) Isocianato: Alifático (IPDI) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente neutralização: Amina (Trietilamina) Agente extensão cadeia: Amina (EDA) Solvente: NR
Cimacol	33.5±2.0	s/ref.	150-300	NR	Poliol: NR Isocianato: Aromático (NR) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente neutralização: NR Agente extensão cadeia: NR Solvente: NR

NR – Não referido

Tabela 17. Resumo da informação disponível nas fichas técnicas das dispersões comerciais (continuação).

Dispersão	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	Observações
Dispercoll U54	50±1.0	7.5±1.5	40-400	NR	Poliol: NR Isocianato: NR Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente de neutralização: NR Agente de Extensão de cadeia: NR Solvente: Vestígios acetona
Dispercoll U56	50±1.0	7.5±1.5	50-900	NR	Poliol: NR Isocianato: NR Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente de neutralização: NR Agente de Extensão de cadeia: NR Solvente: Vestígios acetona
Bayhydrol XP2606	34-38	7.0-9.0	<100	20-80	Poliol: Policarbonato (NR) Isocianato: Alifático (NR) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente neutralização: Amina (N-etildiisopropilamina) Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: NR
Bayhydrol XP2593	35	8.0	<100	60	Poliol: NR Isocianato: Alifático (NR) Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente de neutralização: Amina (Trietilamina) Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: NR PUD modificada com ácidos gordos
Dispercoll U XP2578	40±1.0	7.5±1.5	50-600	NR	Poliol: NR Isocianato: NR Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente de neutralização: NR Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: Vestígios acetona
Dispercoll UV PKA 8755	45±1.0	7.5±1.5	<1000	NR	Poliol: NR Isocianato: NR Emulsionante interno: Aniônico (NR) Agente de neutralização: NR Agente de extensão de cadeia: NR Solvente: Vestígios acetona

Tabela 18. Resumo da informação geral das dispersões semi-comerciais.

Dispersão	Teor de sólidos (%)	pH	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	Observações
PUD1 (*)	-	-	-	-	Poliol: Poliéster Isocianato: Alifático Emulsionante interno: Aniônico Agente de neutralização: Amina Agente de extensão de cadeia: Amina Solvente: 7% solvente orgânico
PUD2 (*)	-	-	-	-	Poliol: Poliéter Isocianato: Alifático Emulsionante interno: Aniônico Agente de neutralização: Amina Agente de extensão de cadeia: Amina Solvente: Vestígios

(*) A composição não é apresentada por razões de confidencialidade.

Tabela 19. Resumo da caracterização das dispersões comerciais e semi-comerciais.

Dispersão	pH	Teor de sólidos (%)	Viscosidade (mPa.s)	Tamanho médio de partícula (nm)	Estabilidade na presença de electrólitos (V_{NaCl} (ml))	Estabilidade térmica (Nº Ciclos de temperatura)
Alberdingk U3251	7.6	41.0	24.4	Volume: 107 (u) Número: 103 (u)	$V_{NaCl} = 9.6$ Coagulação total	1 ciclo – Coagulação total
Alberdingk U9150	8.5	36.1	90.6	Volume: 107 (u) Número: 103 (u)	$V_{NaCl} = 21.7$ Coagulação total	2 ciclos – Coagulação total
Cydrothane HP1035	8.8	34.9	80.3	Volume: 229.6 (b) Número: 55.3 (u)	$V_{NaCl} = 10.6$ Coagulação total	2 ciclos – Coagulação total
Cydrothane HP4033	9.8	32.8	67.1	Volume: 98.7 (u) Número: 89.2 (u)	$V_{NaCl} = 5.9$ Início da formação de coágulos	1 ciclo – Coagulação total
Biocol BS28	7.9	34.7	183	Volume: 1301 (m) Número: 64.0 (u)	$V_{NaCl} = 10.6$ Coagulação total	1 ciclo – Coagulação total
Cimacol	7.5	34.3	154	Volume: 694 (m) Número: 57.2 (u)	$V_{NaCl} = 10.6$ Coagulação total	1 ciclo – Coagulação total
Dispercoll U54	8.0	48.0	150	Volume: 140 (u) Número: 133 (u)	$V_{NaCl} = 10.6$ Coagulação total	1 ciclo – Coagulação total
Dispercoll U56	7.0	50.5	46.5	Volume: 113 (b) Número: 56 (u)	$V_{NaCl} = 16.1$ Início da formação de coágulos	1 ciclo – Coagulação total
Bayhydrol XP2606	7.7	37.6	32.1	Volume: 107 (u) Número: 103 (u)	$V_{NaCl} = 13.8$ Coagulação total	6 ciclos – Coagulação total
Bayhydrol XP2593	7.7	36.6	61.6	Volume: 107 (u) Número: 103 (u)	$V_{NaCl} = 17.6$ Coagulação total	6 ciclos – Coagulação total
Dispercoll U XP2578	7.4	40.8	17.1	Volume: 115 (u) Número: 110 (u)	$V_{NaCl} = 18.8$ Início da formação de coágulos	1 ciclo – Coagulação total
Dispercoll UV PKA 8755	6.8	45.6	169.5	Volume: 118 (u) Número: 113 (u)	$V_{NaCl} = 9.4$ Coagulação total	1 ciclo – Coagulação total
PUD1	8.4	40.8	152.1	Volume: 107.3 (u) Número: 103 (u)	$V_{NaCl} = 13$ Coagulação total	15 ciclos – Não se observaram alterações na estabilidade da dispersão.
PUD2	7.20	43	18.0	Volume: 121 (u) Número: 116 (u)	$V_{NaCl} = 18$ Início da formação de coágulos	1 ciclo – Coagulação total

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

O presente trabalho insere-se numa das linhas de investigação do Laboratório de Processos de Separação e Reacção (LSRE) e resulta do conhecimento gerado através da participação em projectos de I&DT vocacionados para o desenvolvimento de produtos para o sector industrial no tema das dispersões aquosas de poliuretano (PUD).

Não obstante o presente trabalho estar suportado por um conjunto significativo de trabalho experimental, sem o qual não seria possível escrever o presente documento, por questões de sigilo profissional não são apresentados detalhes sobre as formulações e os processos de síntese desenvolvidos. Assim este trabalho foi direccionado para a "concepção do produto", um tema actual dentro da designada "Engenharia Química do Produto".

A revisão dos fundamentos teóricos sobre a síntese de poliuretanos e em particular sobre a síntese de dispersões aquosas de poliuretano-ureia foi efectuada dando ênfase aos desenvolvimentos recentes no tema. De acordo com os novos mercados e a entrada em vigor de legislação mais restritiva (por exemplo a nível europeu o REACH), a I&DT sobre o tema tem incidido principalmente sobre dois pontos: (1) Desenvolvimento de dispersões isentas de solvente e (2) Substituição de algumas matérias tradicionais e alvo de restrições face à legislação actual. Estas alterações, na maior parte dos casos, exigem fortes reformulações ao nível do processo produtivo.

O tipo de matérias-primas utilizadas e a sua influência nas propriedades finais do produto e no processo produtivo foi discutido. Não obstante existir um conjunto elevado de informação sobre este tema esta encontra-se, de uma forma geral, muito dispersa. Neste trabalho procurou-se analisar esta informação sintetizando-a num documento de fácil consulta. Perante a solicitação do desenvolvimento de um novo produto, uma vez conhecida a aplicação e fixadas algumas propriedades, é possível ter uma ideia genérica do tipo de matérias-primas a utilizar e prever algumas dificuldades processuais face ao sistema químico e método de síntese escolhidos.

A análise do mercado das PUD possibilitou conhecer os principais produtores e aplicações que foram divididas, de uma forma genérica, em revestimentos e adesivos. Se a dispersão é aplicada como revestimento, o produto final deverá ter: boa resistência química (à hidrólise e a solventes), boa adesão e flexibilidade elevadas, excelente resistência à abrasão e às condições ambientais e, por último, deverá apresentar brilho e resistência ao envelhecimento por acção da luz. No caso de ser aplicada como adesivo,

as principais propriedades requeridas são: força adesiva inicial elevada, adesão elevada a uma grande variedade de substratos e boa resistência térmica.

Para a concepção/desenvolvimento de um novo produto, foi proposta uma estratégia experimental envolvendo várias etapas a realizar de forma sequencial até chegar a um produto otimizado (repetição de ciclos de optimização). Sucintamente, numa primeira etapa é estabelecida a formulação base (sistema químico, composição) e variáveis de processo face ao método de síntese escolhido. Numa segunda etapa definem-se as propriedades de controlo do produto e numa terceira etapa as propriedades de controlo específicas para a aplicação pretendida.

A caracterização das propriedades das PUD é feita normalmente em três estágios diferentes: directamente sobre a dispersão, filme produzido e avaliação do desempenho do produto na aplicação final. No presente trabalho optou-se por focar em particular a caracterização da dispersão. O grupo de investigação em que este trabalho foi realizado está mais vocacionado para a síntese e são também estas as propriedades de maior relevo na ficha técnica do produto. A avaliação destas propriedades é utilizada como ferramenta de apoio ao desenvolvimento/optimização do produto.

As metodologias de caracterização desenvolvidas/adaptadas (teor de sólidos, viscosidade, pH, estabilidade na presença de electrólitos, estabilidade térmica, estabilidade no armazenamento e tamanho de partícula) foram utilizadas para caracterizar várias dispersões comerciais e semi-comerciais. As amostras comerciais foram fornecidas pela Bayer, Alberdingk-Boley e Cytec Industries. A utilização destas metodologias nos produtos comerciais forneceu valores compatíveis com os que constam na respectiva ficha técnica. Constituem desta forma uma ferramenta de apoio devidamente validada para utilizar no desenvolvimento de novos produtos.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

Barni, A., Levi, M., 2003, Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes, *Journal of Applied Polymer Science* 88, 716-723.

Biron, B., 2008, REACH Be ready by June 2008. www.specialchem.com.

Chattopadhyay, D.K, Raju, K.V.S.N., 2007, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science* 32, 352-418.

Coutinho, F.M.B., Delpech, M.C., Alves, T.L., Gomes, A.S., 2002, Síntese e caracterização de poliuretanos em dispersão aquosa à base de polibutadieno líquido hidroxilado e diferentes isocianatos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 12, 248-254.

Dearth, R.S., Mertes, H., Jacobs, P.J., 1996, An overview of the structure/property relationship of coatings based on 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate. *Progress in Organic Coatings* 29, 73-79.

Delpech, M., Coutinho, M.B., 2000, Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesives properties. *Polymer Testing* 19, 939-952.

Dieterich, D., 1981, Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes; Synthesis and Properties. *Progress in Organic Coatings* 9, 281-340.

Durrieu, V., 2002, *Synthèse et Caractérisation de Dispersions Aqueuses de Polyurethane*, Tese de Doutorado, INPG, Grenoble, France.

Extance, A., 2007, Implications of changing hazard classifications for tin catalysts. www.specialchem.com.

Gertzmann, R., Irle, C., Schmitt, P., 2007, Waterborne polyurethane coatings for wood floors – The next generation. *Bayer Bulletin*, Leverkusen, Germany.

Gomes, P.C.B.M.S., 2000, *Estudo Reológico da Formação e Estabilidade das Dispersões Aquosas de Polímero Contendo Grupos Hidrofílicos*, Tese de Mestrado, FEUP-UP, Porto, Portugal.

Gündüz, G., Kisakürek, R.R., 2004, Structure-property study of waterborne coatings with different hydrophilic contents and polioli. *Journal of Dispersion Science and Technology* 25, 217-228.

Harjunalanen, T. and Lahtinen, M., 2003, The effect of altered reaction conditions on the properties of anionic poly(urethane-urea) dispersions and films cast from the dispersions. *European Polymer Journal* 39, 817-824.

Herrera, M.P., 2006, *Synthese des Dispersions Aqueuse de Polyurethane et Polyurethane Acrylate Ionomeres*, Tese de Doutorado, INSA-EML, Lyon, France.

Hourston, D.J., Williams, G.D., Satguru, R., Padget, J.C., Pears, D., 1999, The influence of the degree of neutralization, the ionic moiety, and the counterion on water-dispersible polyurethanes. *Journal of Applied Polymer Science* 74, 556-566.

Jang, J.Y., Jhon, Y.K., Cheong, I.W., Kim, J.H., 2002, Effect of process variables on molecular weight and mechanical properties of water-based polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects* 196, 135-143.

Kim, B.K., 1996, Aqueous polyurethane dispersion. *Colloid Polymer Science* 274, 599-611.

Kim, B.S., Jeong, H.Y., Kim, B.K., 2005, Surface characterization of polyurethanes having different types of soft segment. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects*.

Lamba, N.M.K., Woodhouse, K.A., Cooper, S.L., 1998, *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, Boca Raton, USA.

Lee, H.-T., Wu, S.-Y., Jeng, R.-J., 2005, Effects of sulfonated polioli on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects*.

Magalhães, L.C., 2006, *Desenvolvimento de Dispersões Aquosas Poliuretânicas: Estudo da Influência das Variáveis Reacionais*, Tese de Mestrado, CTC-IQ, UERJ, Brasil.

Markusch, P.H. and Tirpak, R.E., 1990, Waterborne polyurethane ionomers. *Waterborne and Higher-solids Coatings Symposium*, 1990, New Orleans, USA.

Nanda, A., K., Wicks, D., A., 2006, The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. *Polymer* 47, 1805-1811.

Perez-Limiñana, M.A., Aran-Aís, F., Torro-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, A.C, Martín-Martinez, M., 2005, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 25, 507-517.

Perez-Limiñana, M.A., Aran-Aís, F., Torro-Palau, A.M., Orgilés-Barceló, A.C, Martín-Martinez, M., 2007, Influence of the hard-to-soft segment ratio on the adhesion of waterborne polyurethane adhesives. *Journal of Adhesion Science Technology* 21,755-773.

Petrovic, Z., Ferguson, J., 1991, Polyurethane elastomers, *Progress in Polymer Science* 16, 695-836.

Poussard, L., Burel, F., Couvercelle, J.P., Loutelier-Bourhis, C., 2006, Synthesis of new anionic HTPB-based polyurethane elastomer: aqueous dispersion and physical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 3312-3322.

Son, S.-H., Lee, H.-J., Kim, J.-H., 1998, Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersion. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects* 133, 295-301.

Subramani, S., Park, Y.-J., Cheong, I.-W., Kim, J.-H., 2004, Polyurethane ionomer dispersions from a blocked aromatic-diisocyanate prepolymer. *Polymer International* 53, 1145-1152.

Sundar, S., Aruna, P., Venkateshwarlu, U., Radhakrishnan, G., 2004, Aqueous dispersion of polyurethane cationomers: a new approach for hydrophobic modification and crosslinking. *Colloid Polymer Science* 283, 209-218.

Szycher, M. 1999, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, Cap.1 e 13. CRC Press.

USP6084051, High solids polyurethane-urea dispersions having improved storage stability.

Wicks, Z., W., Wicks, D., A., Rosthauser, J., W., 2002, Two package waterborne urethane systems. Progress in Organic Coatings 44, 161-183.

Xin Wei, Yan Ying, Xuehai Yu, 1998, A novel strategy to aromatic-diisocyanate-based waterborne polyurethanes. Journal of Applied Polymer Science 70, 1621-1626.

Páginas de Internet consultadas:

	Data de consulta
www.alipa.org	Fevereiro de 2008
www.isopa.org	Fevereiro de 2008
www.specialchem4coatings.com ¹	Maio de 2008
www.specialchem4adhesives.com ¹	Maio de 2008

¹Sites de informação geral patrocinados pela indústria dos revestimentos e adesivos, respectivamente.

ANEXOS

Anexo I
Procedimentos Experimentais

P1: Determinação do teor de sólidos da dispersão

A determinação do teor de sólidos é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma europeia EN 827:1996.

- 1) Preparar o material: lavar as caixas de petri, secar na estufa e deixar arrefecer no exsicador.
- 2) Pesar as caixas de petri pelos menos duas vezes para garantir a exactidão do peso.
- 3) Anotar o peso da caixa de petri. Tarar a balança e recolher a amostra da PUD directamente da embalagem original.
- 4) Pesar aproximadamente 1 g de dispersão (m_A). Anotar o peso.
- 5) Introduzir na estufa a 100 °C durante 30 minutos.
- 6) Retirar da estufa e colocar no exsicador até arrefecer.
- 7) Pesar (m_F) e colocar novamente no exsicador.
- 8) Repetir a pesagem em intervalos de 30 minutos sucessivos, até que a diferença entre 3 pesagens consecutivas não seja superior a 2 mg.
- 9) Relacionar a massa residual com a massa inicial de acordo com a eq.(1).

$$\text{Teor de sólidos} = \frac{m_F}{m_A} \times 100 \quad \text{eq.(1)}$$

P2: Determinação da viscosidade da dispersão

A medição da viscosidade é realizada de acordo com o procedimento descrito na norma europeia EN 12092:2001. O viscosímetro utilizado é o modelo *Visco Star Fungilab*, de geometria de cilindros concêntricos (viscosímetro rotacional), equipado com um sistema de aquecimento/refrigeração *Electro Temp*. O *spindle* adequado é o TL5, ao qual corresponde um volume de amostra de 8 ml. De acordo com a norma, a viscosidade deve ser medida à temperatura 23 ± 0.5 °C.

- 1) Verificar a calibração do viscosímetro para o *spindle* utilizado.
- 2) Estabelecer a temperatura do compartimento de amostragem a 23 °C. Aguardar que esta temperatura seja atingida.
- 3) Introduzir a amostra no compartimento de amostragem. Aguardar que esta atinja a temperatura estabelecida.
- 4) Iniciar a medição. Começar pelas velocidades de corte mais baixas. Escolher a que permita obter valores do parâmetro de controlo do viscosímetro mais próximo de 95%.
- 5) Manter a leitura até que se atinja um valor de viscosidade constante. Caso tal não seja possível, aceitar o valor que se mantenha constante durante 1 minuto.
- 6) Parar o viscosímetro e aguardar que o sistema atinja completamente o estado de repouso. Iniciar nova medição. Repetir a medição até que não exista uma diferença superior a 3% entre duas medições consecutivas.
- 7) O valor da viscosidade da dispersão resulta da média entre os valores de duas medições consecutivas.

P3: Determinação do pH da dispersão

A medição do pH das PUD foi feita com um eléctrodo de vidro combinado *SenTix 81* ligado à interface *inoLab pH720*, *WTW*. A calibração do eléctrodo foi feita com padrões *WTW* de pH 4.0, 7.0 e 10.0.

- 1) Agitar ligeiramente a PUD para garantir a sua homogeneização. Antes de iniciar a medição deve-se garantir que a temperatura da água destilada e das amostras seja aproximada.
- 2) Introduzir o eléctrodo na PUD. Aguardar a estabilização do valor de pH. Registrar o valor lido.
- 3) Retirar o eléctrodo, lavá-lo intensamente com água destilada e secá-lo.
- 4) Repetir a medição do pH da PUD.
- 5) Se em duas medições consecutivas o valor de pH não diferir mais de 0.1, a medição está concluída. Caso contrário repetir até obter valores que cumpram este requisito.

P4: Determinação da estabilidade da dispersão na presença de electrólitos

A avaliação da estabilidade na presença de electrólitos é feita de acordo com o seguinte procedimento, adoptado da literatura (Perez-Limiñana et al., 2007).

- 1) Preparar uma solução de NaCl 2M.
- 2) Medir 5ml de PUD para um matraz.
- 3) Diluir a PUD adicionado 5ml de água destilada.
- 4) Com o auxílio de uma bureta adicionar a solução de NaCl até que se observe alguma alteração do aspecto da dispersão (aumento de viscosidade, formação de coágulos, ou coagulação total). Registrar o volume de solução necessário para provocar a alteração da PUD.

P5: Determinação da estabilidade térmica da dispersão

A determinação da estabilidade térmica da dispersão é feita de acordo com o seguinte procedimento, adoptado da literatura (Wei et al., 1998).

- 1) Colocar 2 ml de dispersão num tubo selado.
- 2) Introduzi-lo na estufa a 90°C durante 5 horas.
- 3) Após esta fase, transferir imediatamente para o congelador a 0°C durante 5 horas.
- 4) Retirar do congelador e observar se existe alguma alteração na dispersão. Caso não observe, repetir o ciclo até que ocorra alguma modificação na dispersão.

Anexo II

Ficha técnica do produto comercial Alberdingk U3251



ALBERDINGK BOLEY

www.alberdingk.com

A B C D E F

Alberdingk Boley GmbH
Düsseldorfer Str. 53
47829 Krefeld, Germany
Phone: +49/2151/528-0
Fax: +49/2151/57 36 43

Alberdingk Boley, Inc.
6008 High Point Road
Greensboro, NC 27407-7009, USA
Phone: 336/454-5000
Fax: 336/454-5007

ALBERDINGK® U 3251 Polyurethane Dispersion

Specification

Solids content (%): 39 - 41
pH-value: 7.0 - 8.0
Viscosity (mPa s): 20 - 200

method

DIN 53189
DIN ISO 976
ISO 1652
Brookfield RVT,
Spindle 1. 50 rpm

Further Typical Data:

Minimum film forming temperature: approx. 0 DIN 53787
Type of dispersion: anionic
Density (g/cm³): approx. 1.06 DIN 51757
Solvent-free

Film properties:

Blocking temperature (°C): approx. 120
Pendulum hardness
according to König (s): approx. 30 DIN 53157
Tensile strength (N/mm²): approx. 20 following DIN 53455
Elongation at break (%): approx. 650 following DIN 53455
100 % Modulus (N/mm²): approx. 3.3 following DIN 53455

Characteristic:

ALBERDINGK® U 3251 is an aqueous, solvent-free, low viscous dispersion of an aliphatic polyester-polyurethane without free isocyanate groups.

Applications:

For high quality textile and leather coatings with high wet buckling resistance. To improve the blocking resistance of acrylic dispersions. Improvement in stone chipping resistance in metallic basecoats.

Storage	The dispersion may be stored at least 6 months if kept in a tightly closed container and below 25°C. Protect the dispersion against cold (+ 5°C).
Packaging	plastic drums (120 kg) one-way container (approx. 1,000 kg), as bulk in tank cars, by agreement.
Safety	ALBERDINGK® U 3251 needs no label according to the Dangerous Substances Directive and the Dangerous Preparations Directive of the European Community. The EC-Material Data Sheet informs on all data relevant to the safety of ALBERDINGK® U 3251.

This information reflects our current state of the art and it is intended to inform on our products and their application. One cannot deduce any legally binding guarantee regarding specific properties of the products or their suitability for definite applications. Rights regarding trademarks and patents also will have to be observed.

ALBERDINGK BOLEY GmbH, Düsseldorfer Str. 53, D-47829 Krefeld, 12th January 2007

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.