



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

(21) PI 1102832-7 A2



* B R P I 1 1 0 2 8 3 2 A 2 *

(22) Data de Depósito: 16/06/2011
(43) Data da Publicação: 04/02/2014
(RPI 2248)

(51) Int.Cl.:
C09J 175/08

(54) Título: COMPOSIÇÃO ADESIVA DE POLIURETANO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DA MESMA

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul

(72) Inventor(es): ANA CAROLINA DOLVITSCH PFLUCK, CÉSAR LIBERATO PETZHOLD, KARLA DALL'ALBA

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ADESIVA DE POLIURETANO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DA MESMA. A presente invenção descreve composição adesiva de poliuretano a base de glicerina, diisocianato e polioli de origem vegetal, e o processo de obtenção da mesma. Mais especificamente, a composição descrita neste invento pode ser preparada com glicerina residual da produção de biodiesel, o qual está sendo produzido em larga escala, enquanto que os adesivos comerciais de poliuretano utilizam em sua formulação matérias-primas de origem fóssil.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

COMPOSIÇÃO ADESIVA DE POLIURETANO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DA MESMA

5 **Campo da Invenção**

A presente invenção descreve composição adesiva de poliuretano a base de glicerina, diisocianato e polioli de origem vegetal, e o processo de obtenção da mesma. Mais especificamente, a composição descrita neste invento pode ser preparada com glicerina residual da produção de biodiesel, o qual está sendo produzido em larga escala, enquanto que os adesivos comerciais de poliuretano utilizam em sua formulação matérias-primas de origem fóssil. A presente invenção está situada na área Química.

Antecedentes da Invenção

15 Atualmente, o processo de produção do biodiesel gera como principal coproduto o glicerol, que representa cerca de 10% em peso do biocombustível, ou seja, a cada metro cúbico de biodiesel produzido, 100kg de glicerol são gerados como coproduto. Conforme Lei n. 11.097, aprovada pelo governo federal em 2005, o uso de biodiesel passou a ser obrigatório com adição de um percentual mínimo de 2% ao combustível a partir de 2008 e de 5% a partir de 2010.

A expectativa da produção em grande escala do biodiesel e, por consequência, quantidades consideráveis de glicerina, estão levando ao aumento de pesquisa de novas aplicações para este coproduto. As projeções 25 mostram uma produção de cerca de 250 mil toneladas por ano de glicerina a partir de 2010. No entanto, o mercado atual do glicerol engloba apenas cerca de 40 mil toneladas anuais do produto em setores distintos. Suas aplicações e percentuais de consumo mais usuais são no mercado de cosméticos e saboaria com 28%, produção de ésteres e poligliceróis com 12%, 8% em alimentos e 30 bebidas e 6% na síntese de resinas alquídicas.

Diante deste problema, o presente invento propõe a utilização da glicerina residual oriunda da produção do biodiesel na preparação de adesivos comerciais para substratos como papel, madeira, couro, entre outros, que são amplamente utilizados pelo mercado moveleiro e calçadista.

5 Dentre as vantagens deste processo, podemos citar os custos inferiores devido à utilização de um coproduto, resíduo gerado em grande escala na produção do biodiesel. Outro fator bastante relevante está no material ser ecologicamente correto por utilizar óleo vegetal em substituição a polióis sintéticos, além de uma formulação livre de solventes (compostos orgânicos
10 voláteis-VOC).

Os adesivos de poliuretano a base de glicerina e óleo de mamona curam à temperatura ambiente, diferentemente dos adesivos fenol-formaldeído, por exemplo, que curam somente à 130°C.

Este adesivo possui adesividade bastante superior aos adesivos sem
15 adição de glicerina em sua formulação, além de apresentar desempenho muito superior para colagem de madeira, quando comparado com um adesivo comercial de mesma formulação (de poliuretano) e igual ou superior à um adesivo de acetato de polivinila bastante utilizado no mercado moveleiro.

Não existe a necessidade de modificação na estrutura de nenhuma das
20 matérias-primas, as quais são utilizadas como recebidas, apenas misturadas, diminuindo ainda mais o custo do adesivo final.

No âmbito patentário, foram localizados alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

O documento PI 0006544-7 revela um polímero poliuretano derivado de
25 óleo vegetal hidroxilado por processos de esterificação, composto de poliálcool e pré-polímero, que, ao serem misturados, permitem a obtenção de um polímero biocompatível. A presente invenção difere deste documento por não realizar processos de hidroxilação ou quaisquer outras modificações nas matérias-primas.

30 O documento PI8603109-0 revela um processo de produção de poliuretano a base de óleo de mamona e tolueno diisocianato, compreendendo o

uso de TDI, aditivos como catalisador, antioxidantes, estabilizador UV e anti-chamas e temperaturas de 30-45°C. A presente invenção difere deste documento por não requerer especificamente tolueno diisocianato, por dispensar quaisquer aditivos e a cura ser à temperatura ambiente.

5 O documento WO 2009/057310 revela um adesivo poliuretano compreendendo uma resina base e um agente de cura, com componentes que incluem MDI e óleo de mamona. A presente invenção difere deste documento por incluir glicerina, dado não citado no documento.

O documento CN 101157840 revela um adesivo produzido a partir dos
10 componentes A e B, onde A é composto de óleo de mamona desidratado, TDI, óleo de mamona refinado e poliéter glicol, e B é composto de pré-polímero formado pela reação entre óleo de mamona desidratado, pMDI, óleo de mamona refinado, poliéter glicol e catalisador. A presente invenção difere deste documento por não requerer óleo de mamona desidratado nem catalisador, mas
15 sim óleo compreendendo triglicerídeos, glicerina e diisocianato.

O documento CN 101139512 utiliza as mesmas matérias-primas da patente anterior, no entanto, ao invés de usar dois componentes, produz o adesivo com as mesmas matérias primas, mas em uma única mistura. A presente invenção difere deste documento por não empregar o uso de um
20 poliéter, nem DCO (mais caro), e por propor o uso de óleo compreendendo triglicerídeos, glicerina e diisocianato, além de não utilizar nenhum tipo de catalisador.

O documento JP 8169930 revela uma composição poliuretana com propriedades adesivas, compreendendo pré-polímeros terminados em
25 isocianato, diisocianatos e um poliál à base de amina ou óleo de mamona. A presente invenção difere deste documento por não requerer pré-polímeros terminados em isocianato e por requerer glicerina.

O documento WO 2004/053012 revela adesivos produzidos pela reação de poli metileno bisfenil isocianato com ácido graxo e glicerina hidrolisada de
30 óleo vegetal ou comestível. A presente invenção difere deste documento por

não requerer hidrólise para sua obtenção, mas sim glicerina diretamente dos próprios óleos, contendo, portanto, triglicerídeos.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

Em um aspecto, a presente invenção descreve composição adesiva de poliuretano a base de glicerina, diisocianato e poliol de origem vegetal, e o processo de obtenção da mesma.

A composição preparada neste invento é ecológica e ambientalmente correta, pois pode ser preparada com glicerina residual da produção de biodiesel, o qual está sendo produzido em larga escala, e também compreende produtos renováveis como o poliol de origem vegetal, que pode ser óleo vegetal, como o de mamona, enquanto que os adesivos comerciais de poliuretano utilizam em sua formulação matérias-primas de origem fóssil.

É, portanto, um objeto da presente invenção a composição adesiva de poliuretano compreendendo:

- a) glicerina;
- b) diisocianato; e
- c) poliol de origem vegetal;

Em uma realização preferencial, a glicerina é proveniente do processo de obtenção de biodiesel.

Em uma realização preferencial, o diisocianato compreende poli(difenilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.

Em uma realização preferencial, poliol de origem vegetal compreende óleo de mamona.

Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e a glicerina está na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina), sendo idealmente 70:30.

Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e o diisocianato está na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

É um objeto adicional da presente invenção o processo de obtenção de composição adesiva de poliuretano compreendendo as etapas de:

- a) misturar poliol de origem vegetal com glicerina; e
- b) misturar o produto de a) com diisocianato.

Em uma realização preferencial, o processo de purificação da glicerina se dá em uma temperatura de cerca de 50°C e sob vácuo.

Em uma realização preferencial, a glicerina é proveniente do processo de obtenção de biodiesel.

Em uma realização preferencial, o diisocianato compreende poli (difenilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.

Em uma realização preferencial, o poliol de origem vegetal é um óleo vegetal, como, por exemplo, óleo de mamona.

Em uma realização preferencial, a mistura reacional é preparada pelo método hand mix.

Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e a glicerina está na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina), sendo idealmente 70:30.

Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e o diisocianato está na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

30 Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo, sem limitar o escopo da mesma.

Composição Adesiva de Poliuretano

5 A composição adesiva de poliuretano da presente invenção compreende:

- a) glicerina;
- b) diisocianato; e
- c) poliol de origem vegetal;

10 Em uma realização preferencial, a glicerina é proveniente do processo de obtenção de biodiesel.

Em uma realização preferencial, o diisocianato compreende poli (difenílmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.

15 Em uma realização preferencial, o poliol de origem vegetal é um óleo vegetal, como, por exemplo, óleo de mamona.

Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e a glicerina está na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina), sendo idealmente 70:30.

20 Em uma realização preferencial, a proporção entre poliol de origem vegetal e o diisocianato está na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

Glicerina

A glicerina é um composto orgânico pertencente à função álcool. É líquido à temperatura ambiente (25 °C), higroscópico, inodoro, viscoso e de
25 sabor adocicado. Em uma realização preferencial, a glicerina utilizada na presente invenção é a glicerina residual proveniente do processo de obtenção de biodiesel, estando ela na forma não purificada ("loira") (GL), ou purificada (GP).

30 Devido ao biodiesel ser produzido com diferentes óleos vegetais (ex: soja e milho) e gorduras animais (ex: víceras de porco, pele de galinha), as propriedades da glicerina residual podem apresentar relativa diferença,

necessitando de pequenos ajustes de processo durante a produção do adesivo.

Em uma realização preferencial, a proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina está na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina), sendo
5 idealmente 70:30.

Diisocianato

O diisocianato é um componente vital na produção de adesivos poliuretanos. As propriedades de um poliuretano podem ser alteradas, dependendo do tipo e quantidade de grupos isocianato utilizados na reação. Tipos comuns de
10 isocianato utilizados na produção de poliuretano incluem MDI (difenilmetano diisocianato), TDI (tolueno diisocianato), PPDl (parafenileno diisocianato), NDI (naftileno diisocianato), alifático e aromático, não se limitando a estes. Em uma realização preferencial, o diisocianato compreende MDI. Em uma realização preferencial, a proporção entre polioliol de origem vegetal e o diisocianato está na
15 faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

O polioliol de origem vegetal da presente invenção é selecionado do grupo que compreende quaisquer tipos de óleos e/ou misturas de óleos que compreendam uma quantidade significativa de triglicerídeos, como, por exemplo, óleos vegetais. Óleos vegetais aplicáveis na presente invenção
20 incluem mas não se limitam a óleo de mamona, e pólios obtidos a partir de óleo de soja, óleo de canola, óleo de colza, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de palma, óleo de palmiste, óleo de algodão, ou combinações dos mesmos. Em uma realização preferencial, o óleo utilizado é o óleo de mamona.

O óleo de mamona (OM) é obtido das sementes da planta *Ricinus communis*, que contém cerca de 40 a cerca de 50 % de óleo. O óleo por sua vez contém cerca de 70 a cerca de 77 % dos triglicerídeos do ácido ricinoléico, o qual já apresenta na sua cadeia a função hidroxila, essencial para a produção de poliuretanas. Ao contrário das sementes desta planta, não é tóxico, pois a
30 ricina não é solúvel no óleo.

Processo de Obtenção de Adesivo Poliuretano

O processo de obtenção de composição adesiva de poliuretano compreende as etapas de:

- a) misturar polioliol de origem vegetal com glicerina; e
- b) misturar o produto de a) com diisocianato.

5 Em uma realização preferencial, o processo de purificação da glicerina se dá em uma temperatura de cerca de 50°C e sob vácuo.

Em uma realização preferencial, a glicerina é proveniente do processo de obtenção de biodiesel.

10 Em uma realização preferencial, o diisocianato compreende poli(difenilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.

Em uma realização preferencial, o polioliol de origem vegetal é um óleo vegetal hidroxilado, como, por exemplo, óleo de mamona.

15 Em uma realização preferencial, a mistura reacional é preparada pelo método hand mix.

Em uma realização preferencial, a proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina está na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina), sendo idealmente 70:30.

20 Em uma realização preferencial, a proporção entre polioliol de origem vegetal e o diisocianato está na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

Exemplo 1. Realização Preferencial

Materiais Utilizados

25 Óleo de Mamona (OM) cru Resinol EXP PU 160/10 fornecido por Azevedo Óleos, glicerol residual oriundo do processo de produção de biodiesel conforme recebido da Oleoplan S.A., Difenilmetano diisocianato (MDI) Desmodur 44V 20L (NCO = 31,3%) fornecido pela Bayer S.A.

Processo de Preparação

30 A glicerina residual, em quantidades que variaram de 20 a 40% foi misturada com óleo de mamona (OM). Esta mistura foi reagida com poli

(difenilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.

A mistura reacional foi preparada pelo método hand mix e então aplicada em corpos de prova de madeira de dimensões 100 x 20 x 0,2 mm e tracionados na máquina universal de ensaios (EMIC DL 1000).

Os adesivos foram preparados com duas glicerinas distintas. Primeiramente com a glicerina residual purificada (GP) a 50°C sob vácuo, ou seja, isenta de voláteis (metanol) e também com a glicerina residual (glicerina loira - GL) sem prévia purificação que apresentou percentual de voláteis entre 0 a 20%.

A seguir estão descritas as formulações utilizadas no ensaio:

OM/GP 80:20 – Óleo de Mamona com glicerina purificada em proporção 80:20

15 1ª Etapa

Aquecimento 50°C com pressão reduzida de 200g do glicerol residual.

2ª Etapa

Óleo de Mamona – 8g

Glicerol Purificado – 2g

20 MDI – 7,5g

Agitação – 240 rpm

Razão molar NCO:OH =1

Número de hidroxilas: 327 mg KOH/g

25 OM/GP 70:30 -Óleo de Mamona com glicerina purificada em proporção 70:30

Óleo de Mamona – 7g

Glicerol Destilado – 3g

MDI – 9,3g

30 Agitação – 240 rpm

Razão molar NCO:OH =1

Tensão Cisalha- mento (MPa)	5,82	6,42	4,58	6,00	6,16	3,72	6,27
--------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

*Adesivo comercial de poliuretana **Adesivo comercial de acetato de polivinila.

5 Como pode ser verificado nos resultados da Tabela 1, os adesivos preparados tanto com a glicerina purificada quanto para a glicerina loira apresentaram propriedades superiores ao adesivo comercial de mesma formulação e mesma eficiência de um adesivo de acetato de polivinila.

10 Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outros variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

Reivindicações

COMPOSIÇÃO ADESIVA DE POLIURETANO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DA MESMA

- 5 1. Composição adesiva de poliuretano caracterizada por compreender:
 - a) glicerina;
 - b) diisocianato; e
 - c) polioliol de origem vegetal;
- 10 2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pela glicerina ser proveniente do processo de obtenção de biodiesel.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo diisocianato compreender poli (difetilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.
- 15 4. Composição, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 3, caracterizada pelo polioliol de origem vegetal compreender óleo de mamona.
5. Composição, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 4, caracterizada pela proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina estar na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina).
- 20 6. Composição, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pela proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina ser cerca de 70:30 (óleo : glicerina).
7. Composição, de acordo com qualquer reivindicação de 1 a 6, caracterizada pela proporção entre polioliol de origem vegetal e o diisocianato estar na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).
- 25 8. Processo de obtenção de composição adesiva de poliuretano caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) misturar polioliol de origem vegetal com glicerina; e
 - b) misturar o produto de a) com diisocianato.
- 30 9. Processo de obtenção de composição, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por compreender uma etapa adicional de purificação de glicerina, anterior à etapa a).

10. Processo de obtenção de composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pela etapa adicional de purificação de glicerina ser realizada em uma temperatura de cerca de 50°C sob o vácuo.
- 5 11. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 10, caracterizado pela glicerina ser proveniente do processo de produção de biodiesel.
- 10 12. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 11, caracterizado pelo diisocianato compreender poli (difenilmetano diisocianato) com razões molares NCO/OH que variaram de 0,8 a 1,2.
13. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 12, caracterizado pelo polioliol de origem vegetal compreender um óleo vegetal.
- 15 14. Processo de obtenção de composição, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo óleo vegetal ser óleo de mamona.
- 15 15. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 14, caracterizado pela mistura reacional ser preparada pelo método hand mix.
- 20 16. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 15, caracterizado pela proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina estar na faixa de 80:20 a 60:40 (óleo : glicerina).
17. Processo de obtenção de composição, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pela proporção entre polioliol de origem vegetal e a glicerina ser cerca de 70:30 (óleo : glicerina).
- 25 18. Processo de obtenção de composição, de acordo com qualquer reivindicação de 8 a 17, caracterizado pela proporção entre polioliol de origem vegetal e o diisocianato estar na faixa de 60:40 a 30:70 (óleo : diisocianato).

Resumo**COMPOSIÇÃO ADESIVA DE POLIURETANO E PROCESSO DE PRODUÇÃO DA
MESMA**

5 A presente invenção descreve composição adesiva de poliuretano a
base de glicerina, diisocianato e polioli de origem vegetal, e o processo de
obtenção da mesma. Mais especificamente, a composição descrita neste
invento pode ser preparada com glicerina residual da produção de biodiesel, o
qual está sendo produzido em larga escala, enquanto que os adesivos
10 comerciais de poliuretano utilizam em sua formulação matérias-primas de
origem fóssil.