

# Poliuretanos como Materiais de Revestimento de Superfície.

Fernanda M.B. Coutinho e Marcia C. Delpech

**Resumo:** Os poliuretanos são polímeros extremamente versáteis. São aplicados numa ampla gama de materiais com propriedades diversas. Esses polímeros podem ser encontrados sob a forma de elastômeros, fibras e espumas, podendo ainda apresentar biocompatibilidade. Na indústria de revestimentos, incluindo os adesivos, os poliuretanos têm sido utilizados e têm apresentado excelente desempenho na proteção de uma grande variedade de substratos como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira. Devido ao movimento mundial de restrição ao uso de substâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOC), vêm sendo de fundamental importância a pesquisa e desenvolvimento de sistemas aquosos. Entre esses destacam-se os poliuretanos dispersos em água, que estão em amplo crescimento na indústria de revestimentos, como mostra esta revisão.

**Palavras-chave:** *Poliuretanos, dispersões aquosas, revestimentos, revisão.*

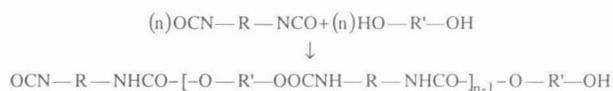
## Introdução

Os poliuretanos formam uma classe bastante versátil de materiais utilizados em diversos segmentos da ciência e tecnologia. Abrangem desde elastômeros, fibras e espumas a adesivos e revestimentos de superfície<sup>[1-6]</sup>. Além disso, alguns tipos de poliuretano são biocompatíveis<sup>[7-9]</sup>.

Esses polímeros não são o produto de uma descoberta acidental, mas sim de um trabalho sistemático desenvolvido por Otto Bayer e colaboradores, na década de 30, que visava a obtenção de novos materiais que pudessem competir com as fibras de poliamida, comercialmente bem sucedidas<sup>[4,6,10]</sup>.

Os poliuretanos são sintetizados, por uma reação de poliadição em etapas, basicamente a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois.

Quando a funcionalidade de um ou ambos os reagentes é maior do que dois, poliuretanos ramificados ou reticulados são obtidos. A reação genérica de obtenção de um poliuretano linear derivado de um composto di-hidroxilado e de um diisocianato está representada a seguir<sup>[1,5,6,10-13]</sup>.



Os monômeros hidroxilados podem ser de baixo peso molecular, como o 1,4-butanodiol, que dá origem a fibras<sup>[14]</sup>, polímeros sintéticos, como poliéteres, poliésteres, incluindo policaprolactonas<sup>[2]</sup> e polibutadienos hidroxilados<sup>[10]</sup>, ou ainda naturais como polissacarídeos, celulose, lignina e óleo de mamona<sup>[1]</sup>. Os isocianatos, chamados genericamente de poliisocianatos quando a funcionalidade é maior do que 2,

Fernanda M.B. Coutinho<sup>1,2</sup>, Marcia C. Delpech<sup>1</sup>, <sup>1</sup>Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, C.P. 68525, Rio de Janeiro, CEP: 21945-970, RJ; <sup>2</sup>Departamento de Processos Industriais, IQ/UERJ, Rio de Janeiro, RJ.

podem ser aromáticos, aromático-alifáticos, alifáticos e cicloalifáticos<sup>[2,6]</sup>.

Pela reação do polioliol com o di- ou poliisocianato é formado um pré-polímero constituído de cadeias de baixo peso molecular com grupamentos terminais reativos<sup>[15]</sup>. Esses grupamentos podem ser isocianato (NCO) ou hidroxila (OH), dependendo da razão entre o número de equivalentes-grama dos monômeros. As cadeias do pré-polímero têm seu peso molecular aumentado por meio de reação de extensão de cadeia com um composto di- ou tri-funcional adequado, normalmente de baixo peso molecular. Extensores de cadeia mais comuns são compostos com grupamentos hidroxila ou amina, sendo que os últimos levam a poli(uretano-uréia) como produto final<sup>[2,6]</sup>.

A grande variedade de isocianatos e polióis disponíveis para a síntese de poliuretanos possibilita a produção de polímeros lineares ou reticulados contendo não só ligações uretânicas, que são a base de sua classificação, mas também outros tipos de ligações, provenientes dos monômeros e extensores de cadeia utilizados o que leva a uma ampla gama de produtos, com propriedades finais variadas<sup>[1,6,12,13]</sup>.

É, portanto, de grande interesse que materiais à base de poliuretanos cada vez menos tóxicos e poluentes sejam continuamente desenvolvidos, já que sua presença e importância na vida cotidiana é bastante significativa<sup>6</sup>.

Nas últimas décadas, tem havido uma conscientização crescente de boa parte da população mundial quanto à preservação ambiental e preocupação com a ecologia. Materiais recicláveis têm sido cada vez mais utilizados. As indústrias químicas vêm aperfeiçoando seus sistemas de tratamento de rejeitos. Restrições governamentais e movimentos sindicais, principalmente na Europa, a respeito do uso de subs-

tâncias orgânicas voláteis tóxicas (VOC - *volatile organic compounds*), vêm sendo de fundamental importância para o desenvolvimento de sistemas químicos menos poluentes e dentre esses destacam-se os sistemas aquosos<sup>[6,16-39]</sup>.

Existem dois tipos de sistemas poliméricos aquosos: os preparados por polimerização em emulsão e os que envolvem a dispersão de um polímero pré-formado em água<sup>[25,40]</sup>. Exemplos de sistemas poliméricos em emulsão são aqueles à base de monômeros acrílicos, estirênicos e diênicos. Como sistemas dispersos em água podem ser citados os poliésteres e os poliuretanos<sup>[25]</sup>. As dispersões aquosas de poliuretanos, cuja tecnologia está em amplo desenvolvimento, vêm se tornando cada vez mais importantes desde sua entrada no mercado internacional, no fim da década de sessenta<sup>[6,16,41]</sup>.

Poliuretanos podem ser aplicados como revestimentos com excelente desempenho, protegendo e embelezando uma ampla variedade de substratos, como aço, concreto, plásticos, metais, papel, couro e madeira<sup>[6,30]</sup>.

A importância dos poliuretanos dispersos em água está em amplo crescimento na indústria de revestimentos de superfície<sup>[6,24,25,33,42]</sup>, devido principalmente ao interesse da indústria automotiva nesses materiais<sup>[34]</sup>. Uma característica interessante e importante apresentada pelas dispersões aquosas é que, apesar das partículas dispersas serem substancialmente inchadas com água, os filmes obtidos, após secagem, são extremamente resistentes à água<sup>[25]</sup>. Devido à cristalização do polímero, aumentada pelo caráter iônico, as dispersões aquosas formam filmes com alta força coesiva<sup>[14]</sup>, cuja secagem é acelerada pela adição de acetona<sup>[43]</sup>. Na Tabela 1, pode-se visualizar as principais diferenças entre sistemas à base de solvente

**Tabela 1.** Principais diferenças entre sistemas à base de solvente orgânico e à base de água<sup>[44]</sup>

Propriedades	Sistema orgânico	Sistema aquoso
Teor de sólidos totais (%)	30-35	35-40
Teor de componentes voláteis (%)	65-70	60-65
Solventes	xileno, tolueno, acetato de etila, MEK *	água e álcoois ou glicóis
Teor de solventes orgânicos na composição (%)	100	7
Ponto de fulgor (°C)	< 5	> 65
Volume de voláteis orgânicos/100 g de tinta (viscosidade adequada para aplicação)	15,90 litros/g	0,92 litros/g
Relação volumétrica entre componentes voláteis (sistema orgânico / sistema aquoso)		17,3 / 1

MEK \* - metil-etil-cetona

**Tabela 2.** Comparação entre as propriedades físicas da água e de solventes orgânicos geralmente utilizados em revestimentos<sup>[44]</sup>

Propriedades	Sistema aquoso		Sistema orgânico
	Componente volátil	água	acetato de etila
Ponto de ebulição (°C)	100	77,2	144
Ponto de fulgor (°C)	—	-4	17,2
Calor específico (cal/g)	1,0	0,459	0,400
Calor latente de vaporização (cal/g)	540	87,7	94
Taxa de evaporação (éter etílico = 1)	40	3,1	9
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,0	0,900	0,860
Tensão superficial (dyn/cm <sup>2</sup> )	73	23,9	30
Índice de risco (ABNT) <sup>(a)</sup>	0	10,5	418

(a)- Norma ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) nº 98/79  
Líquidos inflamáveis: Ponto de fulgor < 37,8 °C  
Líquidos Combustíveis: Ponto de fulgor > 37,8 °C

orgânico e à base de água e na Tabela 2, são comparadas as propriedades físicas da água e de solventes convencionais utilizados em revestimentos<sup>[6,44]</sup>.

De um modo geral, as composições para revestimentos de superfície são formadas por dois componentes básicos. Um deles, o aglutinante (*binder*), é o responsável pela formação do revestimento. O outro é um líquido volátil que promove a viscosidade adequada para estocagem e aplicação e normalmente, não faz parte do revestimento final, sendo eliminado por evaporação. A composição pode conter ainda uma série de aditivos. Existem também os revestimentos em pó, que não envolvem nenhum componente líquido. Esses são formados por pós à base de polímero que, na aplicação, são depositados em superfícies, geralmente sob a influência de carga eletrostática e subsequentemente coalescem por aplicação de calor<sup>[14,42]</sup>, podendo resultar em revestimentos tanto termoplásticos quanto termorrígidos<sup>[6,18]</sup>.

Os aglutinantes são comumente formados por óleos vegetais, como de linhaça, soja ou mamona ou por resinas sintéticas. Essas últimas são polímeros de baixo peso molecular, cujas cadeias possuem grupamentos capazes de reagir durante a aplicação da resina, ou polímeros de alto peso molecular, cujas cadeias não mais apresentam grupos reativos (*fully reacted chains*)<sup>[42]</sup>.

O termo revestimento (*coating*) é abrangente e engloba tintas, vernizes, esmaltes e lacas. Podem ser obtidos em pó, em solução orgânica ou em dispersão, que pode ser aquosa ou não-aquosa, sendo que esse último tipo dá origem a organossóis e plastissóis. Revestimentos sem pigmento são denominados vernizes.

A distinção entre tintas e esmaltes não é muito clara mas os últimos geralmente contêm aglutinantes de peso molecular mais alto do que as tintas e em uma concentração mais baixa. Os esmaltes apresentam ainda bastante brilho e pouco pigmento é usado. Vernizes, tintas e esmaltes podem sofrer reações de reticulação no processo da aplicação. Alguns autores consideram as lacas como formulações, cujos aglutinantes são polímeros termoplásticos de peso molecular muito alto, formados por cadeias sem grupos reativos<sup>[42]</sup>. Outros consideram lacas como resinas capazes de se solubilizarem em solventes orgânicos<sup>[45]</sup>.

Sistemas à base de água, utilizados em revestimentos, apresentam, no mínimo, 20% de sólidos. Nesses sistemas, há três variações em relação ao estado do aglutinante que pode estar solubilizado, emulsionado formando um látex, ou ser constituído por partículas dispersas. Os aglutinantes solúveis em água apresentam baixo peso molecular, na faixa de 5000 a 10000, os polímeros nas emulsões apresentam pesos moleculares da ordem de 10<sup>6</sup> e, nas dispersões, os pesos moleculares ficam na faixa de 10000 a 50000. Revestimentos à base de polímeros acrílicos, estirênicos ou diênicos geralmente são produzidos a partir de aglutinantes emulsionados. Revestimentos à base de poliésteres ou de poliuretanos são comumente obtidos por meio de aglutinantes dispersos em água<sup>[6,33,42]</sup>.

Espessantes solúveis em água são geralmente à base de proteínas de soja ou milho, derivados de celulose ou polímeros à base de acrilatos, todos sob a forma de sal (sódio, potássio ou amônio)<sup>[45]</sup> e são geralmente utilizados em formulações com resinas ob-

tidas em emulsão ou dispersão aquosa<sup>[46]</sup>. Há ainda os espessantes associativos que são formados por polímeros hidrossolúveis ou contendo porções hidrofílicas na cadeia. Terpolímeros de estireno e anidrido maleico (SMAT) e uretanos etoxilados modificados hidrofobicamente (HEUR) podem ser citados como exemplos de espessantes associativos<sup>[39]</sup>.

Em 1994, foi feita uma previsão para 1995, do consumo de resinas para revestimentos de madeira na Europa. Os resultados são apresentados na Tabela 3. Pode-se observar que o consumo de resinas uretânicas tende a crescer em relação às concorrentes, bem como os sistemas aquosos, tomando aproximadamente 50% do mercado<sup>[6,28]</sup>. A Tabela 4 mostra que os revestimentos à base de água utilizados em madeira ocuparam uma boa parte do mercado de mobiliário<sup>[6,28]</sup>.

Resinas uretânicas tanto à base de solvente orgânico quanto à base de água podem dar origem a dois tipos de revestimento para substratos porosos como madeira, concreto ou cimento: revestimentos de superfície ou selantes. Os revestimentos de superfície, de cuja categoria os vernizes fazem parte, são formados por cadeias de alto peso molecular, podem ou não ser reticulados e formam um filme contínuo sobre o substrato. Os selantes, por serem de mais baixo peso molecular, não formam filmes de textura apreciável na superfície do substrato, tendo como função sua proteção<sup>[6,47]</sup>.

As resinas uretânicas, em solvente orgânico, em dispersão aquosa e mesmo sem solvente, utilizadas para aplicação como revestimento, podem ser encontradas sob a forma de monocomponentes e bicomponentes<sup>[6,19,22,25,43]</sup>. Sistemas monocomponentes são mais utilizados do que os bicomponentes e, em ambos os casos, as resinas são curadas por algum tipo de reação quando aplicadas no substrato "cura química"<sup>[14,43]</sup>. A chamada "cura química" pode levar vários dias enquan-

**Tabela 3.** Previsão de consumo no mercado europeu de resinas utilizadas como revestimentos para madeira para o ano de 1995<sup>[28]</sup>

Sistemas	Consumo em 1982 (%)	Consumo previsto para 1995 <sup>[28]</sup>
Resinas curadas com ácido	34,2	10,1
Resinas curadas por UV	3,0	16,4
Nitrocelulose	39,4	17,7
Poliéster	7,5	6,5
Poliuretano	8,0	40,9
Dispersões aquosas	1,0	8,2
Outras	6,9	—

**Tabela 4.** Consumo do mercado europeu de resinas para madeira aplicadas em mobiliário<sup>[28]</sup>

Aplicação	Consumo total (ton)	Sistemas à base de água (%) <sup>(a)</sup>
Molduras	4000	50,0
Paredes e painéis	20000	40,0
Mobiliário	20000	25,0
Móvel de quarto	40000	25,0

(a)- Consumo de resinas à base de água em relação ao consumo total.

to que a evaporação do solvente, quando este está presente, envolve apenas um processo físico<sup>[43]</sup>. Há também revestimentos formados por cadeias totalmente reagidas, que são considerados como monocomponentes por alguns autores<sup>[6,19]</sup>. Essas resinas sofrem cura física pois são encontradas apenas sob a forma diluída em solvente orgânico ou dispersas em água<sup>[6,14]</sup>.

Os sistemas uretânicos monocomponentes à base de solvente orgânico podem ser curados quimicamente de três maneiras diferentes. A primeira delas é a cura à temperatura ambiente, com a umidade do ar. Cadeias de poliuretano com grupamentos NCO livres reagem com a umidade do ar, formando ácido carbâmico que, por ser muito instável, se decompõe gerando grupamentos amina e dióxido de carbono. As aminas reagem então com outros grupamentos NCO livres formando ligações urêicas<sup>[43,47]</sup> e gerando cadeias de alto peso molecular. Essas resinas devem ser estocadas por tempo limitado, sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente<sup>[43]</sup>. O segundo tipo de cura, também à temperatura ambiente, é por secagem ao ar, onde cadeias uretânicas com ligações duplas no segmento flexível são reticuladas pela ação do oxigênio. O terceiro tipo de cura envolve uma mistura, estável à temperatura ambiente, de cadeias hidroxiladas com poliisocianatos bloqueados com, por exemplo, cetoximas<sup>[14]</sup>, fenóis ou caprolactama<sup>[48]</sup>. Quando esses compostos são submetidos a altas temperaturas, geralmente na faixa de 120 a 250 °C, ocorre dissociação e os grupos NCO agora desbloqueados reagem com as hidroxilas presentes em cadeias formadas por polióis, resinas fenol/formaldeído, resinas melamínicas contendo grupamentos metilol, copolímeros acrílicos contendo hidroxilas ou resinas à base de celulose<sup>[6,14,48]</sup>. Esses agentes reticulantes são obtidos normalmente em solução de álcool e não são adequados para formulações bicomponentes. Convém ressaltar que revestimentos monocomponentes curados com calor são adequados apenas para substratos com estabilidade dimensional, como por exemplo borracha e metal<sup>[6,43]</sup>.

Os sistemas uretânicos monocomponentes à base de água são formados por cadeias nas quais todos os grupamentos ativos reagiram. Após a sua aplicação, formam revestimentos com boa resistência à abrasão, boa flexibilidade e, se o diisocianato for de natureza alifática, boa resistência à radiações ultravioleta. Porém, a resistência a agentes químicos e a solventes pode não ser adequada, devido ao baixo grau de reticulação do revestimento formado<sup>[19]</sup>. Para aumentar essa resistência, as cadeias podem ser submetidas a reticulação pela adição de agentes reticulantes para cura a temperaturas mais altas<sup>[6,48-49]</sup>. Esse tipo de revestimento é utilizado em substratos flexíveis como plásticos, couro, tecidos e papel<sup>[6,43]</sup>.

Há ainda um tipo de revestimento monocomponente de poliuretano que é solúvel em água devido ao alto teor de grupos carboxilato presentes. A resina é geralmente obtida em álcool e pode ser diluída com água antes da aplicação. Esse tipo de resina é exclusivamente usado como aglutinante em revestimento base (*primer*) para eletrodeposição<sup>[6,43]</sup>.

Numa resina uretânica bicomponente em solvente orgânico ou sem solvente, o polioliol, geralmente poliéster ou poliacrilatos, e todos os aditivos são formulados em conjunto, estocados e misturados ao poliisocianato imediatamente antes da aplicação do revestimento<sup>[6,43,47,48]</sup>. Diisocianatos não podem ser utilizados diretamente, devido a sua toxidez. São então utilizados, principalmente, trímeros (isocianuratos). A reação é controlada pela quantidade de catalisador adicionada<sup>[48]</sup>. Cargas e solventes que favoreçam a formação de pontes de hidrogênio aumentam o tempo efetivo de manuseio da formulação antes do endurecimento (*pot-life*)<sup>[6,43,48]</sup>, que é também influenciado pela temperatura e umidade do ar<sup>[14]</sup>. Existem ainda os revestimentos bicomponentes em pó, nos quais um dos componentes é formado por polióis sólidos e o outro por diisocianatos bloqueados. O processamento é feito por extrusão, em temperatura abaixo da necessária para que ocorra a dissociação (desbloqueamento) dos grupamentos NCO bloqueados. Os *pellets* produzidos são então moídos e peneirados. O pó fino obtido deve ser estocado em temperaturas inferiores a 50° C<sup>[6,43]</sup>.

Sistemas uretânicos bicomponentes à base de água são sistemas de tecnologia relativamente nova com utilização e mercado promissor na indústria automotiva e aeroespacial<sup>[32]</sup>. Esses sistemas podem ser formados, por exemplo, por um pré-polímero, com grupos hidroxila (OH) terminais disperso em água

que, na aplicação, é misturado a um poliisocianato dispersável em água<sup>[6,14,40]</sup>. As hidroxilas terminais são mais reativas do que a água do meio dispersante. Verificou-se experimentalmente que uma grande quantidade de grupamentos NCO permanece estável em meio aquoso por um tempo relativamente longo, mesmo acima da *pot-life* dessas formulações que é de aproximadamente 5 horas<sup>[2,6,40]</sup>.

Conforme já citado, resinas acrílicas e uretânicas à base de água são muito utilizadas para revestimentos, tanto isoladamente quanto sob a forma de mistura física ou ainda como dispersões híbridas. Neste último caso, monômeros acrílicos e pré-polímeros uretânicos são misturados e polimerizados em dispersão aquosa, formando redes interpenetrantes (IPN). Esses sistemas têm sido aplicados como revestimentos para plástico e metal, em tintas decorativas, em líquidos polidores para piso, adesivos e tintas para impressão<sup>[33]</sup>.

Revestimentos formados a partir de dispersões aquosas de poli(uretano-uréia) também podem atuar como selantes para água em superfícies porosas, como madeira com boa penetração, resistência à abrasão e estabilidade à estocagem. Tamanhos de partícula ideal se encontram na faixa de 100 a 200 nm<sup>[6,47]</sup>. Poliéteres, principalmente poli(glicol propilênico), são preferencialmente usados nas composições de selantes, que podem ser monocomponentes ou bicomponentes<sup>[6,50]</sup>.

Uma das primeiras aplicações comerciais dos poliuretanos foi como adesivos, desenvolvidos durante a Segunda Guerra. Resinas uretânicas apresentam boas propriedades adesivas pois tanto os segmentos rígidos quanto os flexíveis, principalmente à base de poliéster<sup>[6,14,43]</sup>, podem interagir com uma grande quantidade de substratos pela formação de pontes de hidrogênio e, em se tratando de pré-polímeros, há ainda a formação de ligações covalentes pela reação de grupamentos NCO livres nas cadeias uretânicas com substratos que possuam hidrogênio ativo como vidro e madeira, por exemplo<sup>[2,6,14,51]</sup>. Cadeias uretânicas com carboxilas pendentes acentuam ainda mais as propriedades adesivas em relação a vários substratos<sup>[6,51]</sup>.

Os adesivos de poliuretano podem ser classificados de vários modos: pelo veículo (solvente orgânico ou água), pelo número de partes componentes, pela natureza da cura (termoplástico ou termorrígido) e pela forma física do adesivo (filme, pó)<sup>[6,11,17,51-52]</sup>. A Tabela 5 mostra uma variedade de poliuretanos disponíveis comercialmente para aplicações industriais<sup>[11,51]</sup>.

**Tabela 5.** Classificação dos adesivos à base de poliuretano<sup>[51]</sup>

Forma	Monocomponente	Bicomponente
<b>Líquida</b>		
à base de solvente orgânico	Termoplástico ou termorrígido	Termorrígido
sem solvente	Termorrígido	Termorrígido
à base de água	Termoplástico ou termorrígido	Termorrígido
<b>Sólida</b>		
Estado fundido (hot melt)	Termoplástico	—
Estado fundido reativo	Termorrígido	—
Pó	Termoplástico ou termorrígido	—

Adesivos à base de poliuretanos dispersos em água são muito empregados na indústria automotiva, de calçados, de transporte, de embalagens, têxtil, eletrônica e de construção<sup>[6,11,14,53]</sup> e são adequados para uma série de substratos, como SBR, PVC, ABS, policarbonato<sup>[53]</sup>, resinas fenólicas, epoxídicas, PU, couro, vidro, concreto, metais, cerâmica, tecidos e madeira<sup>[6,54]</sup>. Os adesivos à base de sistemas aquosos são particularmente adequados para substratos porosos que permitem a eliminação de água mais facilmente<sup>[51]</sup>. Quando se quer aumentar a viscosidade da dispersão aquosa para evitar a penetração excessiva nesses substratos, são utilizados espessantes como o poli(álcool vinílico)<sup>[6,14,43]</sup>. Adesivos à base de água podem ser obtidos em amplas faixas de viscosidades e teor de sólidos. Altos teores de sólidos em baixas viscosidades ou vice-versa podem ser mais facilmente formulados do que em sistemas à base do solvente orgânico<sup>[6,55]</sup>.

A escolha do tipo de sistema adesivo depende das condições ambientais a que o material estará exposto. Os poliuretanos e poliisocianatos são usados como adesivos de várias maneiras (Tabela 4), com formulações que podem envolver um ou dois componentes<sup>[6,11,51-52]</sup>.

Os sistemas adesivos monocomponentes incluem os adesivos formados por poliisocianatos, pré-polímeros, poliisocianatos bloqueados, poliuretanos termoplásticos e poliuretanos em dispersão aquosa<sup>[6,11,17,51,56-57]</sup>.

Os poliisocianatos podem ser aplicados em solvente orgânico ou em dispersão aquosa e atuam como promotores de adesão entre borrachas e substratos como madeira e metal<sup>[6,51]</sup>. Os pré-polímeros, que apresentam grupamentos NCO livres,

podem ser aplicados sob a forma de solução orgânica e curados pela umidade do ar<sup>[6,11,14,17,51,58]</sup>, por pressão ou por calor<sup>[51]</sup>. Poliisocianatos bloqueados podem ser aplicados em solução orgânica ou em dispersão aquosa. Quando submetidos a altas temperaturas, os grupamentos NCO bloqueados ficam livres para reagir com o composto hidroxilado presente no meio<sup>[6,51,58]</sup>. Os poliuretanos termoplásticos, que consistem de cadeias sem grupamentos terminais reativos, podem ser aplicados em solvente orgânico ou em dispersão aquosa. As dispersões aquosas podem ainda resultar em adesivos reticulados pela presença de reticulantes internos ou externos, conforme descrito anteriormente. Adesivos comerciais à base de poliuretanos em dispersões aquosas são obtidos na faixa de 30 a 50 % de sólidos totais e são muito utilizados pois apresentam excelentes propriedades, comparáveis às dos adesivos à base de solvente orgânico<sup>[6,11,51]</sup>.

Adesivos uretânicos à base de água são encontrados, em sua maioria, como sistemas monocomponentes, pois sistemas aquosos bicomponentes possuem *pot-life* muito limitado<sup>[4,6,11,17]</sup>. Os sistemas bicomponentes costumam ser à base de solvente orgânico. Um caso especial de adesivo bicomponente é o adesivo “anaeróbico” de poliuretano. Pré-polímeros com grupamentos NCO livres reagem com acrilatos ou metacrilatos hidroxilados. Um iniciador, normalmente peróxido, é adicionado e o adesivo é estocado em embalagens permeáveis ao ar, inibindo assim as polimerizações via radicais livres. Na aplicação, em ambiente isento de oxigênio, ocorre a polimerização das duplas<sup>[6,58]</sup>.

Há ainda um tipo de adesivo de poliuretano, conhecido como *hot melt* com 100 % de sólidos, formado por cadeias termoplásticas<sup>[57]</sup>. A aplicação desse adesivo, que é estocado no estado sólido, ocorre por fusão de modo a que a viscosidade adequada para aplicação no substrato seja obtida<sup>[6,52]</sup>. Esse tipo de adesivo uretânico é pouco significativo perante os obtidos à base de solvente ou à base de água<sup>[43]</sup>. Os adesivos *hot melt* mais comuns são à base de poliolefinas, copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), poliamidas e poliésteres<sup>[57]</sup>.

### Agradecimentos:

As autoras agradecem o apoio financeiro do CNPq, PADCT/CNPq e PADCT/CAPES.

## Referências bibliográficas

1. Donnelly, M.J.; Stanford, J.L.; Still, R.H. - Carbohydrate Polym., 14, 221-240, (1991).
2. Hepburn, C. - "Polyurethane elastomers", second edition, Elsevier Science Publishers Ltd., London, (1991).
3. Chen, Y.; Chen, Y-L. J. Appl. Polym. Sci., 46, 435-443, (1992).
4. Lay, D.; Cranley, P.- Adhesives Age, May, 6-9, (1994).
5. Gossot, J.- Caoutchoucs & Plastiques, 742, 45-49, (1995).
6. M.C. Delpech - "Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões aquosas" - Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (1996).
7. Anderheiden, D.; Brenner, O.; Klee, D.; Kaufmann, R.; Richter, H.A.; Mittermayer, C.; Höcker, H.- Ang. Makrom. Chem., 185/186, 109-127 (1991).
8. Kendoff, J.; Lenuck, V.; Sachau, G.- "Self adhesive hydrophilic polyurethane gel foam" Abstract: Derwent WPI94-135527/16, WO9407935, (1994).
9. Brosse, C.; Fontaine, L.; Soutif, J.C.; Brosse, J-C. - Eur. Polym. J., 31(10), 931-936, (1995).
10. Rocha, M.C.G. - "Estudo cinético da reação entre polibutadieno hidroxilado e diisocianatos em solução de clorobenzeno", Tese de Mestrado, Instituto de Macromoléculas - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1988).
11. Delpech, M.C.- "Sistemas adesivos à base de poliuretanos e suas aplicações" - Seminário para Doutorado, Instituto de Macromoléculas - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1991).
12. Coutinho, F.M.B.; Delpech, M.C.; Moura, P.M.Q.; Mello, S.D.S. - Polym. Bull., 37, 1-5 (1996).
13. Coutinho, F.M.B.; Delpech, M.C. - Polymer Testing, 15(2), 103-113 (1996).
14. Vilar, W.D.- "Química e tecnologia dos poliuretanos", Editado pelo Grupo PRONOR. Bahia, Brasil (1993).
15. Thompson, M.; Taylor, S.G.; McGee, W.W. - J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 32, 113-120, (1994).
16. Delpech, M.C. - "Sistemas adesivos à base de poliuretanos e suas aplicações" - Seminário para Doutorado, Instituto de Macromoléculas - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, (1991).
17. Barbosa, M. - "Poliuretanos em dispersão aquosa" - Seminário para Mestrado, Instituto de Macromoléculas - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil (1993).
18. Hoffman, P.J. - American Paint & Coatings J., Nov., 46-49 (1993).
19. Jacobs, P.B.; Yu, P.C. - J. Coatings Techn., 65(822), 45-50 (1993).
20. Shah, V.V.; Werkema, D.A. - Adhesives Age, Feb., 22-27 (1993).
21. Castán, J.G. - Pinturas y Acabados Industriales, 36(210), 17-19 (1994).
22. Dössel, K-F.; Becker, P. - Pinturas y Acabados Industriales, 36(215), 48-52 (1994).
23. Lee, Y.M.; Lee, J.C.; Kim, B.K. - Polymer, 35(5), 1095-1099 (1994).
24. Satguru, R.; McMahon, J.; Padget, J.C. - Surface Coatings Internacional- JOCCA, 10, 424-431 (1994).
25. Satguru, R.; McMahon, J.; Padget, J.C.; Coogan, R.G. - J. Coatings Techn., 66(830), 47-55 (1994).
26. VanGinkel, M.J. - Plastiques Modernes et Elastomères, May, 53-57 (1994).
27. Kim, B.K.; Lee, J.C. - J. Appl. Polym. Sci., 58, 1117-1124 (1995).
28. Gerosa, P. - Pinturas y Acabados Industriales, 37(222), 10-14 (1995).
29. Hofland, A. - Pinturas y Acabados Industriales, 37(219), 14-23 (1995).
30. Crowther, B.G. - Rapra Review Reports, 8(3), 6-10 (1996).
31. Delpech, M.C.; Coutinho, F.M.B.; Moura, P.M.Q.; Mello, S.D.S.- Polímeros: Ciência e Tecnologia, VI (3), 30-37 (1996).
32. Hegedus, C.R.; Gilicinski, A.G.; Haney, R.J. - J. Coatings Techn., 68, 852, 51-61 (1996).
33. Hegedus, C.R.; Kloiber, K.A. - J. Coatings Techn., 68, 860, 39-48 (1996).

34. Kia, S.F.; Rai, D.N.; Williams, R.L.- J. Coatings Techn., 68, 861, 87-95 (1996).
35. Song, M.; Kim, J.; Suh, K. - J. Coatings Techn., 68, 862, 43-50 (1996).
36. Ludwig, B.W.; Urban, M.W. - J. Coatings Techn., 68, 857, 93-97 (1996).
37. Wang, Z.J.; Arceneaux, J. A.; Hall, J. - J. Coatings Techn., 68, 862, 33-36 (1996).
38. Winnik, M.A.; Feng, J. - J. Coatings Techn., 68, 852, 39-50 (1996).
39. Hester, R.D.; Squire, D.R. - J. Coatings Techn., 69, 109-114 (1997).
40. Blank, W.J. - J. Coatings Techn., 61(777), 119-128 (1994).
41. Dieterich, D.; Grigat, E.; Hahn, W. - "Polyurethane Handbook", G. Oertel, Editor, Hanser Publishers, Munich, (1985).
42. Lowell, J.H.- "Coatings" em "Encyclopedia of polymer science and engineering", Vol. 3, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger & G. Menges, Editors, John Wiley and Sons, Inc., New York (1990).
43. Koch, H.; Mennicken, G.; Müller, F.; Toepsch, H.; Träubel, H.; Wieczorek, W. - "PU paints and coatings" em "Polyurethane Handbook", G. Oertel, Editor, Hanser Publishers, Munich (1985).
44. Deutsch, P.; Canabrava, W.M. - "Tintas e vernizes aquosos" em "Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia", Vol. 2, J.M.R. Fazenda, Editor, Textonovo Editora e Serviços Editoriais Ltda., São Paulo (1993).
45. Lichman, J. - "Water-based and solvent-based adhesives" em "Handbook of Adhesives", second edition, I. Skeist, Editor, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto (1977).
46. Parker, D.H. - "Principles of Surface Coating Technology", Interscience Publishers, New York (1965).
47. Tomko, R.; Hertz, S.L.; Buckel Jr., C.T., Draving, M.R. - "Surface penetrating compositons", UK 2 248 2387 A (1992).
48. Wicks Jr., Z.W. - "Coatings" em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Supp., H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger & G. Menges, Editors, John Wiley and Sons, Inc., New York (1990).
49. Schmidle, C.J.; Conger, R.P. - "Flooring materials" em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 7, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger & G. Menges, Editors, John Wiley and Sons, Inc., New York (1990).
50. PraneJ, .W. - "Sealants and caulks" em "Handbook of adhesives", second edition, I. Skeist, Editor, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto (1977).
51. Frisch, K.C.; Xiao, H.X.; Czerwinski, R.W. - Adhesives Age, Sep., 41-54 (1988).
52. Frisch, K.C.; Xiao, H.X.; Czerwinski, R.W. - Adhesives Age, Oct., 27-29 (1988).
53. Nash, N.; Pajerski, A. - Adhesives Age, Sept., 38-40 (1995).
54. Juliá, J.; Salvatella, D.; Lope, J. - Adhesives Age, May, 26- 31 (1994).
55. Lichman, J. - "Water-based and solvent-based adhesives" em "Handbook of Adhesives", second edition, I. Skeist, Editor, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto (1977).
56. Dollhausen, M. - "Polyurethane adhesives" em "Polyurethane Handbook", G. Oertel, ed., Hanser Publishers, Munich (1985).
57. Temin, S. C. - "Adhesive compositions" em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 9, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger & G. Menges, Editors, John Wiley and Sons, Inc., New York (1990).
58. Schollenberger, C.S. - "Polyurethane- and isocyanate-based adhesives" em "Handbook of Adhesives", second edition, I. Skeist, Editor, Van Nostrand Reinhold Company, Toronto (1977).

*Recebido: 05/05/98*  
*Aprovado: 05/08/98*