

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

(21) PI 0713813-0 A2



(22) Data de Depósito: 27/07/2007
(43) Data da Publicação: 06/11/2012
(RPI 2183)

(51) Int.Cl.:
C08G 18/08
C08G 18/28
C08G 18/34
C08G 18/48

(54) Título: POLIURETANO, DISPERSÃO AQUOSA E
MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA
DISPERSÃO AQUOSA

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2006 US 60/834,014

(73) Titular(es): E.I DU PONT DE MOURS AND COMPANY

(72) Inventor(es): C. CHAD ROBERTS, Hari Babu Sunkara,
PAUL A. COLOSE II

(74) Procurador(es): Ana Paula Santos Celidonio

(86) Pedido Internacional: PCT US2007016874 de
27/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/013924de
31/01/2008

(57) Resumo: POLIURETANO, DISPERSÃO AQUOSA E
MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA. A
presente invenção se refere ionômeros de poliuretano com base em
politrimetileno éter glicol ("PO3G"), dispersões aquosas de tais
poliuretanos, e à sua fabricação e utilização.

**“POLIURETANO, DISPERSÃO AQUOSA E MÉTODO PARA A
PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA”**

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere aos ionômeros de poliuretano com 5 base em politrimetileno éter glicol (“PO3G”), às dispersões aquosas de tais poliuretanos e à sua fabricação e utilização.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os poliuretanos são materiais com um intervalo substancial de propriedades físicas e químicas e são amplamente utilizados em uma 10 variedade de aplicações, tais como revestimentos, adesivos, fibras, espumas e elastômeros. Para muitas destas aplicações, os poliuretanos são utilizados como soluções com base em solventes orgânicos; entretanto, as recentes preocupações ambientais têm causado a substituição dos poliuretanos com base em solvente por dispersões aquosas em muitas aplicações.

15 Os polímeros de poliuretano são, para os propósitos da presente invenção, polímeros em que a cadeia principal polimérica contém ligações de uretano derivadas da reação do grupo isocianato (por exemplo, a partir de um poliisocianato di-funcional ou superior, monomérico, oligomérico e/ou polimérico) com um grupo hidroxila (por exemplo, a partir de um poliol di-funcional ou superior, monomérico, oligomérico e/ou polimérico). Tais polímeros podem, em adição à ligação de uretano, também conter outras ligações derivadas de isocianato, tais como a uréia, bem como outros tipos de ligações presentes nos componentes de poliisocianato e/ou componentes de poliol (tais como, por exemplo, ligações éster e éter).

25 Os polímeros de poliuretano podem ser fabricados por uma variedade métodos bem conhecidos, mas são freqüentemente preparados ao primeiro fabricar um “pré-polímero” terminado em isocianato a partir dos polióis, poliisocianatos e outros compostos opcionais, então estender a cadeia e/ou

terminar a cadeia deste pré-polímero para obter um polímero que possui um peso molecular apropriado e outras propriedades para um uso final desejado. Os componentes de partida tri funcionais ou superiores podem ser utilizados para proporcionar algum nível de ramificação e/ou reticulação na estrutura 5 polimérica (em oposição à simples extensão de cadeia).

Os poliuretanos têm sido preparados utilizando o homo e copolímeros com base em PO₃G, conforme descrito no documento US 6.852.823, US 6.946.539, US 2005/0176921 A1, US 2007/0129524A1 e Conjeevaram et al., (*J. Polym. Sci.*, 23, 429, (1985)). Entretanto, estas 10 publicações não descrevem as composições de ionômero de poliuretano com base em PO₃G e suas dispersões aquosas.

As dispersões aquosas de poliuretanos estão em um sentido genérico bem conhecido no estado da técnica. Os poliuretanos podem ser dispersos de uma maneira estável no meio aquoso por um ou uma combinação 15 de mecanismos, incluindo os emulsificantes/ tensoativos externos e/ou os grupos estabilizantes hidrofílicos (iônicos e/ou não iônicos) presentes como parte do polímero de poliuretano.

As dispersões aquosas de poliuretanos iônicos, auto dispersantes estão descritas, por exemplo, nos documentos US 3.412.054 e US 3.479.310. 20 Nestas descrições, os dióis iônicos ou potencialmente iônicos são incorporados no polímero de poliuretano e, seguinte à neutralização, estes ionômeros de poliuretano podem ser dispersos de maneira estável em água. O processo e a química de dispersão dos poliuretanos foram revistos por Dieterich, *Prog. Org. Coat.* 9, 1981, 281, e em *Industrial Polymers Handbook* 2001, 1, 419 – 502.

25 As dispersões de poliuretano foram fabricadas utilizando uma ampla gama de dióis poliméricos e de baixo peso molecular, diisocianatos e espécies hidrofílicas. O processo de dispersão pode envolver a síntese e a inversão do solvente volátil, tal como a acetona, seguido pela destilação para

remover os componentes do solvente orgânico. Os poliuretanos também podem ser sintetizados na fase de fusão com ou sem os solventes inertes, não voláteis, tais como o NMP (N-metipirrolidona). Neste caso, o solvente permanece na dispersão de poliuretano. Os emulsificantes/ tensoativos 5 adicionados também podem ser benéficos para a estabilidade da dispersão.

As propriedades das dispersões de poliuretano podem ser modificadas ao incorporar algum nível de reticulação na estrutura do polímero, tal como através da utilização das porções de reticulação latentes, tais como as carbodiimidas, conforme descritas no documento US 6.395.824.

Recentemente, as dispersões de poliuretano foram estendidas 10 em ligas e híbridos de acrílico/ poliuretano, tal conforme descrito nos documentos US 5.173.526, US 4.644.030, US 5.488.383 e US 5.569.705. Tipicamente, este processo envolve a síntese de poliuretanos na presença de 15 monômeros vinílicos (acrilatos e/ou estireno) como o solvente. Seguinte à inversão para formar a dispersão de poliuretano, os monômeros acrílicos ou estirênicos são polimerizados pela adição de iniciador(es) de radicais livres. As variações neste processo são conhecidas no estado da técnica. As dispersões 20 híbridas acrílicas/ uretano oferecem vantagens potenciais de revestimentos e outros produtos finais, incluindo uma melhor dureza, adesão e uma reologia quase Newtoniana acompanhado de um menor custo, baixo VOC e fabricação 25 aprimorada.

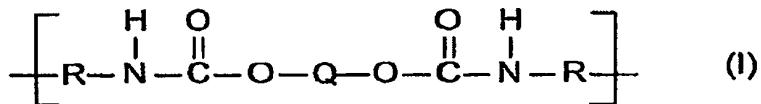
As dispersões de poliuretano aquosas encontraram aplicação em numerosas utilizações finais, incluindo, mas não limitado a, revestimentos pigmentados e claros, tratamentos têxteis, tintas, tintas de impressão, adesivos e acabamentos de superfície.

DESCRÍÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Em um aspecto, a presente invenção se refere a um poliuretano que compreende uma cadeia principal polimérica que possui a funcionalidade

iônica e/ou ionizável incorporada no mesmo, que se liga a e/ou termina dita cadeia principal polimérica, em que a cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados a partir do produto da reação do PO3G e um poliisocianato.

5 De preferência, pelo menos cerca de 20% em peso, de maior preferência, pelo menos cerca de 25% em peso e, de maior preferência, ainda, pelo menos cerca de 40% em peso de dito poliuretano (com base em peso do poliuretano) compreende um ou mais segmentos não iônicos de fórmula geral (I):



10 em que:

- cada R individualmente é o resíduo de um composto de diisocianato após a abstração dos grupos de isocianato; e

- Q é o resíduo de um diol oligomérico ou polimérico após a abstração dos grupos hidroxila, em que o diol oligomérico ou polimérico é o 15 politrimetileno éter glicol.

De preferência, Q em si e por si mesmo constitui pelo menos cerca de 20% em peso, de maior preferência, pelo menos cerca de 25% e, de maior preferência, ainda, pelo menos cerca de 40% em peso do poliuretano, com base no peso do poliuretano.

20 O poliuretano é, de preferência, preparado a partir de (a) um componente poliol (2 ou mais grupos OH) que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de PO3G, com base no peso do componente de poliol; (b) um componente de poliisocianato que compreende um diisocianato; e (c) um reagente hidrofílico que compreende um composto selecionado a partir do 25 grupo que consiste em (i) um mono ou diisocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável, e (ii) um ingrediente reativo de isocianato que contém um

grupo iônico e/ou ionizável. Estes componentes são reagidos para formar um pré-polímero funcional de isocianato com uma funcionalidade iônica e/ou ionizável, que pode então estender a cadeia e/ou terminar a cadeia conforme descrito com mais detalhes abaixo.

5 A presente invenção também se refere às dispersões aquosas que compreendem uma fase contínua que compreende a água e uma fase dispersa que compreende um poliuretano dispersível em água. Geralmente, o poliuretano dispersível em água é conforme apresentado acima, em que ele contém uma quantidade suficiente de funcionalidade iônica de modo a conferir
10 o poliuretano dispersível na fase contínua da dispersão.

A fase contínua da dispersão aquosa, em adição à água, pode ainda compreender um solvente orgânico miscível em água. Um nível preferido do solvente orgânico é de cerca de 0% em peso a cerca de 30% em peso, com base no peso da fase contínua.

15 A fase dispersa da dispersão aquosa é, de preferência, de cerca de 15% em peso a cerca de 70% em peso, com base no peso total da dispersão.

A presente invenção também se refere a um método para a preparação de uma dispersão de um poliuretano em um meio aquoso, que
20 compreende as etapas de:

(a) fornecer os reagentes que compreendem: (i) um componente de poliol que compreende pelo menos 40% em peso de PO₃G, com base no peso do componente de poliol, (ii) um componente de poliisocianato que compreende um diisocianato, e (iii) um reagente hidrofílico que compreende um
25 composto selecionado a partir do grupo que consiste em (1) um mono ou diisocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável, e (2) um reagente de isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável;

(b) reagir (i), (ii) e (iii) na presença de um solvente orgânico

miscível em água para formar um pré-polímero de poliuretano funcional de isocianato;

(c) adicionar a água para formar uma dispersão aquosa;

(d) antes, simultaneamente ou subseqüente à etapa (c), estender

5 a cadeia e/ou terminar a cadeia do pré-polímero funcional de isocianato para formar o poliuretano; e

(e) antes, simultaneamente ou subseqüente à etapa (c), adicionar opcionalmente um agente neutralizante conforme requerido para conferir o poliuretano dispersível em meio aquoso.

10 Se a extensão da cadeia for desejável, o extensor da cadeia é, tipicamente, adicionado com ou imediatamente após a adição de água na etapa (c). Se a terminação da cadeia for desejável, a terminação da cadeia é tipicamente adicionada antes da adição de água em uma quantidade para reagir substancialmente com qualquer funcionalidade de isocianato 15 remanescente.

O reagente hidrofílico contém grupos ionizáveis então, no momento da adição de água (etapa (c)), os grupos ionizáveis devem estar suficientemente ionizados pela adição de ácido ou base (dependendo do tipo de grupo ionizável) em uma quantidade tal que o poliuretano pode ser disperso, 20 de preferência, estavelmente disperso, no meio aquoso.

De preferência, em algum momento durante a reação (em geral, após a adição de água e após a extensão da cadeia), uma porção substancial do solvente orgânico é removida, de preferência, sob vácuo, para produzir uma dispersão substancialmente livre de solvente orgânico.

25 Em outra realização, um ou mais monômeros vinílicos são polimerizados livres de radicais na presença do poliuretano para produzir uma dispersão híbrida.

Os ionômeros de poliuretano com base na ligação de óxido de

politrimetileno (a partir do politrimetileno éter glicol) e suas dispersões aquosas oferecem potencialmente um equilíbrio novo e único de hidrofobicidade, flexibilidade, resistência, reatividade e processabilidade. A utilização de PO3G oferece uma melhor resistência à água e menor ponto de fusão comparado ao 5 polietileno glicol (PEG). Os elastômeros de poliuretano com base em PO3G são mais rígidos, resistentes e mais elásticos do que os poliuretanos derivados do politetrametileno glicol (PO4G) ou poli(1,2-propileno glicol) (PPG) (conforme descrito nos documentos previamente incorporados US 6.852.823 e US 6.946.539). Para as dispersões de poliuretano (PUD), a utilização de PO3G 10 também oferece um novo equilíbrio das propriedades, enquanto que os desenvolvimentos anteriores de PUD foram limitados a PPG, PEG e PO4G.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Todas as publicações, pedidos de patente, patentes e outras referências mencionadas no presente, salvo indicações em contrário, são 15 incorporadas como referência no presente para todos os propósitos como se totalmente apresentados.

A menos que definido de outra maneira, todos os termos técnicos e científicos utilizados no presente possuem o mesmo significado que os comumente entendidos por um técnico no assunto regular ao qual esta 20 presente invenção pertence. No caso de conflito, o presente relatório descritivo, incluindo as definições, será controlado.

Exceto onde expressamente observado, as marcas comerciais são mostradas em letras maiúsculas.

A menos que definido de outra maneira, todas as porcentagens, 25 partes, proporções, etc, estão em peso.

Quando uma quantidade, concentração ou outro valor ou parâmetro é dado como um intervalo, o intervalo preferido ou uma lista de valores superiores preferíveis e valores inferiores preferíveis, ela deve ser

entendida como descrevendo especificamente todos os intervalos formados a partir de qualquer par de qualquer limite de intervalo superior ou valor preferido e qualquer limite de intervalo inferior ou valor preferido, independentemente se os intervalos são descritos separadamente. Onde um intervalo de valores 5 numéricos é citado no presente, salvo indicações em contrário, o intervalo é destinado a incluir seus pontos finais e todos os números inteiros e frações dentro do intervalo. Não se pretende que o escopo da presente invenção seja limitado aos valores específicos citados na definição de um intervalo.

Quando o termo “cerca de” é utilizado na descrição de um valor 10 ou um ponto final de um intervalo, a descrição deve ser entendida como incluindo o valor específico ou o ponto final referido.

Conforme utilizado no presente, os termos “compreende”, “compreendendo”, “inclui”, “incluso”, “possui”, “possuindo” ou qualquer outra variação do mesmo, pretendem abranger uma inclusão não exclusiva. Por 15 exemplo, um processo, método, artigo ou equipamento que comprehende uma lista de elementos não é necessariamente limitado apenas àqueles elementos, mas pode incluir outros elementos não expressamente listados ou inerentes a tal processo, método, artigo ou equipamento. Ainda, salvo expressamente indicado em contrário, “ou” se refere a um ou inclusivo e não a um ou 20 exclusivo. Por exemplo, uma condição A ou B é satisfeita por qualquer um dos seguintes: A é verdadeiro (ou presente) e B é falso (ou não presente), A é falso (ou não presente) e B é verdadeiro (ou presente), e ambos A e B são verdadeiros (ou presentes).

A utilização de “um” ou “uma” é empregada para descrever os 25 elementos e componentes da presente invenção. Isto é realizado meramente por conveniência e para fornecer um sentido geral da presente invenção. Esta descrição deve ser interpretada como incluindo um ou pelo menos um e o singular também inclui o plural, a menos que seja óbvio o contrário.

Os materiais, métodos e exemplos no presente são apenas ilustrativos e, exceto conforme explicitamente citados, não pretendem ser limitantes. Embora os métodos e materiais similares ou equivalentes àqueles descritos no presente possam ser utilizados na prática ou no teste da presente 5 invenção, os métodos e materiais apropriados são descritos no presente.

IONÔMEROS DE POLIURETANO

O poliuretano é, de preferência, preparado a partir de ingredientes que compreendem (a) um componente poliol que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de PO3G; (b) um componente de poliisocianato que 10 compreende um diisocianato; e (c) um componente que contém um grupo funcional iônico e/ou ionizável, em que um componente que contém um grupo funcional iônico e/ou ionizável compreende um isocianato e/ou uma funcionalidade reativa de isocianato. Tal poliuretano com grupo(s) funcional(is) iônico(s) e/ou ionizável(is) é um exemplo preferido de um “ionômero” de 15 poliuretano de acordo com a presente invenção.

COMPONENTE POLIOL

Conforme indicado acima, o componente poliol compreende pelo menos cerca de 40% em peso de PO3G, de preferência, pelo menos cerca de 50% em peso de PO3G, de maior preferência, pelo menos cerca de 75% em 20 peso de PO3G e, de maior preferência, ainda, pelo menos cerca de 90% em peso de PO3G com base no peso do componente poliol.

Em uma realização, o PO3G pode ser misturado com outros compostos reativos de polímero polifuncional de isocianato e/ou oligoméricos, tais como, por exemplo, polióis, poliaminas, politiôis, politioaminas, 25 polihidroxitiôis e polihidroxilaminas. Quando misturado, é preferível utilizar os componentes difucionais e, de maior preferência, um ou mais dióis incluindo, por exemplo, os poliéster dióis, poliéster dióis, policarbonato dióis, poliacrilato dióis, poliolefinas dióis e dióis de silicone.

Nesta realização, o PO3G é, de preferência, misturado com cerca de 60% em peso ou menos, de maior preferência, cerca de 50% em peso ou menos, de maior preferência, ainda, cerca de 25% em peso ou menos e, de maior preferência, ainda, cerca de 10% em peso ou menos de outros 5 compostos reativos de isocianato.

POLITRIMETILENO ÉTER GLICOL (PO3G)

Os PO3Gs para os propósitos da presente invenção são oligômeros e polímeros em que pelo menos cerca de 50% das unidades de repetição são unidades de trimetileno éter. De preferência, de cerca de 75% a 10 100%, de maior preferência, de cerca de 90% a 100% e, de maior preferência, ainda, de cerca de 99% a 100% das unidades de repetição são unidades de trimetileno éter.

Os PO3Gs são, de preferência, preparados pela policondensação dos monômeros que compreendem o 1,3-propanodiol, resultando, desta forma, 15 em polímeros ou copolímeros que contêm a ligação $-(CH_2CH_2CH_2O)-$ (por exemplo, unidades de repetição de trimetileno éter). Conforme indicado acima, pelo menos cerca de 50% das unidades de repetição são unidades de trimetileno éter.

Em adição às unidades de trimetileno éter, menores quantidades 20 de outras unidades, tais como outras unidades de repetição de polialquíleno éter, podem estar presentes. No contexto da presente descrição, o termo “politrimetileno éter glicol” engloba o PO3G fabricado a partir de 1,3-propanodiol essencialmente puro, bem como aqueles oligômeros e polímeros (incluindo aqueles descritos abaixo) contendo até cerca de 50% em peso dos 25 comonômeros.

O 1,3-propanodiol empregado para a preparação do PO3G pode ser obtido por qualquer uma das diversas rotas químicas bem conhecidas ou por rotas de transformação bioquímica. As rotas preferidas são descritas, por

exemplo, nos documentos US 5.015.789, US 5.276.201, US 5.284.979, US 5.334.778, US 5.364.984, US 5.364.987, US 5.633.362, US 5.686.276, US 5.821.092, US 5.962.745, US 6.140.543, US 6.232.511, US 6.235.948, US 6.277.289, US 6.297.408, US 6.331.264, US 6.342.646, US 7.038.092, US 5 2004/0225161 A1, US 2004/0260125 A1, US 2004/0225162 A1 e US 2005/0069997 A1.

De preferência, o 1,3-propanodiol é obtido bioquimicamente a partir de uma fonte renovável (1,3-propanodiol “biologicamente derivado”).

Uma fonte particularmente preferida de 1,3-propanodiol é por 10 meio de um processo de fermentação utilizando uma fonte biológica renovável. Como um exemplo ilustrativo de um material de partida a partir de uma fonte renovável, as rotas bioquímicas para o 1,3-propanodiol (PDO) foram descritas utilizando matérias-primas produzidas a partir de fontes biológicas e renováveis, tais como a matéria prima de milho. Por exemplo, as cepas 15 bacterianas capazes de converter o glicerol em 1,3-propanodiol são encontradas nas espécies de *Klebsiella*, *Citrobacter*, *Clostridium* e *Lactobacillus*. A técnica é descrita em diversas publicações, incluindo aquelas previamente incorporadas nos documentos US 5.633.362, US 5.686.276 e US 5.821.092. O documento US 5.821.092 descreve, entre outras coisas, um 20 processo para a produção biológica do 1,3-propanodiol a partir do glicerol utilizando organismos recombinantes. O processo incorpora a bactéria *E. coli*, transformada com um gene desidratase diol pdu heterólogo, possuindo especificidade para o 1,2-propanodiol. A *E. coli* transformada cresce na presença de glicerol como uma fonte de carbono e o 1,3-propanodiol é isolado 25 a partir dos meios de crescimento. Uma vez que ambas as bactérias e leveduras podem converter a glicose (por exemplo, açúcar do milho) ou outros carboidratos em glicerol, os processos descritos nestas publicações fornecem uma fonte ambientalmente responsável, barata e rápida do monômero de 1,3-

propanodiol.

O 1,3-propanodiol biologicamente derivado, tal conforme produzido pelos processos descritos e as referências acima, contém carbono a partir do dióxido de carbono atmosférico incorporados pelas plantas, que 5 compõe a matéria prima para a produção do 1,3-propanodiol. Deste modo, o 1,3-propanodiol biologicamente derivado preferido para o uso no contexto da presente invenção contém apenas carbono renovável, e não carbono à base de combustível fóssil ou à base de petróleo. O PO3G e os ionômeros de 10 poliuretano e dispersões de poliuretano aquosos da presente invenção, que utilizam o 1,3-propanodiol biologicamente derivado, possuem, portanto, menos impacto no ambiente do que o 1,3-propanodiol utilizado nas composições, não depletam os combustíveis fósseis reduzidos e, na degradação, liberam o 15 carbono de volta para a atmosfera para, novamente, ser utilizado pelas plantas. Portanto, as composições da presente invenção podem ser caracterizadas como mais naturais e possuindo menos impacto ambiental do que as 20 composições similares que compreendem os glicóis à base de petróleo.

O 1,3-propanodiol biologicamente derivado e o PO3G e os poliuretanos à base dos mesmos, podem ser distinguidos a partir dos compostos similares produzidos a partir de uma fonte petroquímica ou a partir 20 do carbono do combustível fóssil por *finger printing* do carbono isotrópico. Este método geralmente distingue os materiais quimicamente idênticos e distribui o carbono no copolímero pela fonte (e possivelmente ano) do crescimento do componente (vegetal) biosférico. Os isótopos, ^{14}C e ^{13}C , trazem informação complementar a este problema. O isótopo de datação por radiocarbono (^{14}C), 25 com sua meia vida nuclear de 5.730 anos, permite claramente a divisão do carbono entre matéria-prima fóssil (“mortal”) e biosférica (“vivo”) (Currie, L. A. *Source Apportionment of Atmospheric Particles, Characterization of Environmental Particles*, J. Buffle e H. P. van Leeuwen, eds., 1 do Vol. 1 do

IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74). A hipótese básica na datação com radiocarbono é que a constância da concentração de ^{14}C na atmosfera leva à constância do ^{14}C nos organismos vivos. Quando se lida com uma amostra isolada, a idade da 5 amostra pode ser deduzida aproximadamente pela relação:

$$t = (-5730/ 0,693)\ln(A/A_0)$$

em que t = idade, 5730 anos é a meia vida do radiocarbono, e A e A_0 são a atividade de ^{14}C específica da amostra e do padrão moderno, respectivamente (Hsieh, Y., *Soil Sci. Soc. Am J.*, 56, 460, (1992)). Entretanto, devido aos testes nucleares atmosféricos desde 1950 e à queima de combustível fóssil desde 10 1850, ^{14}C adquiriu uma segunda característica de tempo geoquímico. Sua concentração no CO_2 atmosférico e, portanto, na biosfera viva, aproximadamente dobrou no pico dos testes nucleares, em meados de 1960. Ele tem, desde então, retornado gradualmente ao estado de equilíbrio 15 cosmogênico (atmosférico), a taxa de linha de base do isótopo ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$) de cerca de $1,2 \times 10^{-12}$, com um relaxamento aproximado de “meia-vida” de 7 a 10 anos. (Esta última meia-vida não deve ser interpretada literalmente; ao invés, deve-se utilizar a função de entrada/ desintegração nuclear atmosférica detalhada para traçar a variação do ^{14}C atmosférico e biosférico desde o início da idade nuclear). Esta última característica de tempo ^{14}C biosférica que 20 guarda a promessa da datação anual do carbono biosférico recente. O ^{14}C pode ser medido por espectrometria de massa em acelerador (AMS), com os resultados dado em unidades de “fração do carbono moderno” (f_M). O f_M é definido pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard 25 Reference Materials (SRMs) 4990B e 4990C, conhecido como padrões de ácidos oxálicos HOxI e HOxII, respectivamente. A definição fundamental se refere a 0,95 vezes a proporção do isótopo HOxI $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ (com referência ao AD 1950). Isto é aproximadamente equivalente à madeira da Revolução pré-

Industrial corrigida por decaimento. Para a biosfera viva atual (material da planta), $f_M \sim 1,1$.

A proporção do isótopo de carbono estável ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) fornece uma via complementar à fonte de diferenciação e divisão. A proporção $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ em 5 um dado material de fonte biológica é uma consequência da proporção $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ no dióxido de carbono atmosférico no momento em que o dióxido de carbono é fixado, e também reflete a via metabólica precisa. As variações regionais também ocorrem. O petróleo, os vegetais C_3 (latifoliadas), vegetais C_4 (as gramas) e os carbonatos marinhos mostram todos as diferenças significantes 10 no $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ e os valores $\delta^{13}\text{C}$ correspondentes. Além disso, a matéria lipídica dos vegetais C_3 e C_4 analisa de maneira distinta dos materiais derivados dos componentes de carboidratos das mesmas plantas como uma consequência da 15 via metabólica. Dentro da precisão das medidas, ^{13}C mostra grandes variações devido aos efeitos de fracionamento isotrópicos, o mais significativo dos quais para a presente invenção é o mecanismo fotosintético. A principal causa das 20 diferenças na proporção do isótopo de carbono nos vegetais está intimamente associada às diferenças na via do metabolismo do carbono fotosintético nos vegetais, particularmente a reação que ocorre durante a carboxilação primária, isto é, a fixação inicial do CO_2 atmosférico. Duas grandes classes de vegetação 25 são aquelas que incorporam o ciclo fotosintético “ C_3 ” (ou Calvin-Benson) e aquelas que incorporam o ciclo fotosintético “ C_4 ” (ou Hatch-Slack). As plantas C_3 , tais como as madeiras duras e coníferas, são dominantes nas regiões de clima temperado. Nas plantas C_3 , a fixação de CO_2 primária ou a reação de carboxilação envolve a enzima ribulose-1,5-difosfato carboxilase e o primeiro produto estável é um composto de 3 carbonos. As plantas C_4 , por outro lado, incluem tais plantas como as gramas tropicais, milho e cana de açúcar. Nas plantas C_4 , uma reação de carboxilação adicional que envolve outra enzima, carboxilase de fosfoenol-piruvato, é a reação de carboxilação primária. O

primeiro composto de carbono estável é o ácido de 4 carbonos, que é subseqüentemente decarboxilado. O CO₂ assim liberado é refixado pelo ciclo C₃.

Ambos os vegetais C₄ e C₃ exibem um intervalo de proporções isotrópicas, mas os valores típicos são cerca de -10 a -14 por mil (C₄) e -21 a -26 por mil (C₃) (Weber et al., *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2942 (1997)). O carvão mineral e o petróleo se enquadram neste último intervalo. A escala de medida ¹³C foi originalmente definida por um zero, estabelecida por uma pedra calcária de belemnite pee dee (PDB), onde os valores são dados em partes por mil desvios deste material. Os valores “ $\delta^{13}\text{C}$ ” estão em parte por mil (por mil), abreviado ‰ e são calculados conforme segue:

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} \times 1.000\text{‰}$$

Uma vez que o material de referência PDB (RM) foi consumido, uma série de RM alternativos foi desenvolvido em cooperacão com o IAEA, USGS, NIST e outros laboratórios de isótopo internacionais selecionados. As notações para os desvios por mil a partir do PDB é $\delta^{13}\text{C}$. As medidas são realizadas em CO₂ por espectrometria de massa de proporção estável de alta precisão (IRMS) em íons moleculares de massas 44, 45 e 46.

O 1,3-propanodiol derivado biologicamente e as composições que compreendem o 1,3-propanodiol derivado biologicamente, portanto, podem ser completamente distintas a partir de suas contrapartes derivadas da petroquímica na base do ¹⁴C (f_M) e ao *finger printing* isotrópico do carbono, indicando novas composições da matéria. A capacidade de distinguir estes produtos é benéfica no rastreamento destes materiais no comércio. Por exemplo, os produtos que compreendem ambos os perfis dos isótopos de carbono “novo” e “velho” podem ser distintos a partir dos produtos fabricados apenas de materiais “velhos”. Portanto, os presentes materiais podem ser

seguidos no comércio na base de seu perfil único e para os propósitos de definição da competição, para a determinação da vida de prateleira e, em especial, para a avaliação do impacto ambiental.

De preferência, o 1,3-propanodiol utilizado como o reagente ou 5 como um componente do reagente irá possuir uma pureza superior a cerca de 99% e, de maior preferência, superior a cerca de 99,9% em peso conforme determinado por análise de cromatografia a gás. São particularmente preferidos os 1,3-propanodióis purificados conforme descrito nos documentos previamente incorporados US 7.038.092, US 2004/0260125 A1, US 10 2004/0225161 A1 e US 2005/0069997 A1, bem como o PO3G fabricado a partir do mesmo conforme descrito no documento US 2005/0020805 A1.

O 1,3-propanodiol purificado possui, de preferência, as seguintes características;

(1) uma absorção ultravioleta a 220 nm ou inferior a cerca de 15 0,200 e a 250 nm ou inferior a cerca de 0,075, e a 275 nm ou inferior a cerca de 0,075; e/ou

(2) uma composição possuindo um valor da cor $L^*a^*b^*$ inferior a cerca de 0,15 (ASTM D6290), e uma absorbância a 270 nm inferior a cerca de 0,075; e/ou

20 (3) uma composição de peróxido inferior a cerca de 10 ppm; e/ou

(4) uma concentração de impurezas orgânicas totais (compostos orgânicos exceto o 1,3-propanodiol) inferior a cerca de 400 ppm, de maior preferência, inferior a cerca de 300 ppm e, de maior preferência, ainda, inferior a cerca de 150 ppm, conforme medido por cromatografia a gás.

25 O material de partida para a fabricação de PO3G irá depender do PO3G desejado, da disponibilidade dos materiais de partida, dos catalisadores, equipamento, etc, e compreende o “reagente de 1,3-propanodiol”. Por “reagente de 1,3-propanodiol” entende-se que o 1,3-propanodiol e os

oligômeros e os pré-polímeros do 1,3-propanodiol que possuem preferencialmente um grau de polimerização de 2 a 9, e suas misturas. Em alguns casos, pode ser desejável utilizar até 10% ou mais de oligômeros de baixo peso molecular onde eles estiverem disponíveis. Portanto, o material de 5 partida preferencial compreende o 1,3-propanodiol e seus dímeros e trímeros. Um material de partida particularmente preferido é compreendido de cerca de 90% em peso ou mais de 1,3-propanodiol, e de maior preferência, 99% em peso ou mais de 1,3-propanodiol, com base no peso do reagente de 1,3-propanodiol.

10 O PO3G pode ser fabricado por meio de um número de processos conhecidos no estado da técnica, tal conforme descritos nos documentos US 6.977.291 e US 6.720.459. Um processo preferido é conforme apresentado no documento previamente incorporado US 2005/0020805 A1.

Conforme indicado acima, o PO3G pode conter menores 15 quantidades de outras unidades de repetição de polialquíleno éter em adição às unidades de trimetileno éter. Os monômeros para a utilização na preparação do politrimetileno éter glicol podem, portanto, conter até 50% em peso (de preferência, cerca de 20% em peso ou menos, de maior preferência, cerca de 10% em peso ou menos e, de maior preferência, ainda, cerca de 2% em peso 20 ou menos), de polióis de comonômero em adição ao reagente de 1,3-propanodiol. Os polióis de comonômeros que são apropriados para a utilização no processo incluem os dióis alifáticos, por exemplo, o etileno glicol, o 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 3,3,4,4,5,5-hexafluoro-1,5-pantanodiol, 2,2,3,3,4,4,5,5-25 octafluoro-1,6-hexanodiol e 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluoro-1,12-dodecanodiol; dióis ciclo-alifáticos, por exemplo, o 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol e o isosorbida; e os compostos de polihidróxi, por exemplo, o glicerol, trimetilolpropano e o pentaeritritol. Um grupo preferido de

dióis de comonômeros é selecionado a partir do grupo que consiste em etileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol, dióis C₆-C₁₀ (tais como, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol e 1,10-decanodiol) e isosorbida e suas misturas. Um 5 diol particularmente preferido, com exceção do 1,3-propanodiol, é o etileno glicol e os dióis C₆-C₁₀ também podem ser particularmente úteis.

Um PO3G preferido contendo os comonômeros é o poli(trimetileno-etenó-éter) glicol, tal conforme descrito no documento US 2004/0030095 A1. Os poli(trimetileno-etenó-éter) glicóis são preparados 10 através da policondensação catalisada por ácido de 50 a cerca de 99% em mol (de preferência, de cerca de 60 a cerca de 98% em mol e, de maior preferência, de cerca de 70 a cerca de 98% em mol) de 1,3-propanodiol e até 50 a cerca de 1% em mol (de preferência, de cerca de 40 a cerca de 2% em mol e, de maior preferência, de cerca de 30 a cerca de 2% em mol) de etileno 15 glicol.

O PO3G útil na prática da presente invenção pode conter pequenas quantidades de outras unidades de repetição, por exemplo, a partir dos diácidos alifáticos ou aromáticos ou diésteres, tais conforme descrito no documento US 6.608.168. Este tipo de PO3G também pode ser denominado 20 um "politrimetileno éster aleatório" e pode ser preparado através da policondensação do reagente de 1,3-propanodiol e cerca de 10 a cerca de 0,1% em mol de seus diácidos ou ésteres aromáticos ou alifáticos, tais como o ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido bibenzólico, ácido naftálico, bis(*p*-carboxifenil)metano, ácido 1,5-naftaleno dicarboxílico, ácido 2,6-naftaleno 25 dicarboxílico, ácido 2,7-naftaleno dicarboxílico, ácido 4,4'-sulfônio dibenzólico, ácido *p*-(hidroxietóxi)benzólico, e suas combinações e dimetil tereftalato, bibenzoato, isoftlato, naftalato e ftalato; e suas combinações. Destes, o ácido tereftálico, dimetil tereftalato e dimetil isoftalato são preferidos.

De preferência, o PO3G após a purificação não possui, essencialmente, grupos finais catalisados por ácido, mas podem conter níveis muito baixos de grupos finais insaturados, predominantemente os grupos finais de alila, no intervalo de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g. Um PO3G preferido pode ser considerado para compreender (consiste essencialmente de) os compostos que possuem as seguintes fórmulas (II) e (III):



em que m está em um intervalo tal que M_n , o número do peso molecular médio, está dentro do intervalo de cerca de 200 a cerca de 5.000, com os compostos de fórmula (III) estando presentes em uma quantidade tal que os grupos finais de alila (de preferência, todos os grupos finais ou insaturações finais) estão presentes no intervalo de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g. O pequeno número de grupos finais alila nos politrimetileno éter glicóis é útil para controlar o peso molecular do poliuretano, embora não indevidamente restrito a ele, tal que as composições idealmente apropriadas para os usos finais particulares podem ser preparadas.

Os PO3G preferidos para a utilização na presente invenção possuem um número do peso molecular médio (M_n) no intervalo de cerca de 200 a cerca de 5.000 e, de maior preferência, de cerca de 500 a cerca de 5.000. As misturas de PO3G também podem ser utilizadas. Por exemplo, o PO3G pode compreender uma mistura de um PO3G de peso molecular maior e menor, de preferência, em que o PO3G de maior peso molecular possuir um número médio do peso molecular de cerca de 1.000 a cerca de 5.000 e o PO3G de menor peso molecular possuir um número médio do peso molecular de cerca de 200 a cerca de 950. O M_n dos PO3Gs misturados ainda estarão, de preferência, no intervalo de cerca de 500 a cerca de 5.000. Os PO3Gs preferidos para a utilização no presente são tipicamente polímeros

5 polidispersos possuindo uma polidispersibilidade (isto é, M_w/M_n), de preferência, de cerca de 1,0 a cerca de 2,2, de maior preferência, de cerca de 1,2 a cerca de 2,2 e, de maior preferência, ainda, de cerca de 1,5 a cerca de 2,1. A polidispersibilidade pode ser ajustada pela utilização de misturas de
5 PO3Gs.

Os PO3Gs para a utilização na presente invenção possuem, de preferência, um valor de cor inferior a cerca de 100 APHA e, de maior preferência, inferior a cerca de 50 APHA.

OUTROS COMPONENTES REATIVOS OS ISOCIANATO

10 Conforme indicado acima, o PO3G pode ser misturado com outros componentes reativos ao isocianato polifuncionais, de preferência, até cerca de 60% em peso, notavelmente os polióis oligoméricos e/ou poliméricos.

15 Os polióis apropriados contém pelo menos dois grupos hidroxila e, de preferência, possuem um peso molecular de cerca de 60 a cerca de 6.000. Destes, os polióis poliméricos são melhor definidos pelo número do peso molecular médio, e pode variar de cerca de 200 a cerca de 6.000, de preferência, de cerca de 300 a cerca de 3.000 e, de maior preferência, de cerca de 500 a cerca de 2.500. Os pesos moleculares podem ser determinados pela análise do grupo hidroxila (número OH).

20 Os exemplos de polióis poliméricos incluem os poliésteres, poliéteres, policarbonatos, poliacetais, poli(met)acrilatos, poliéster amidas, politioéteres e polímeros misturados, tais como um poliéster-policarbonatos em que ambas as ligações de éster e carbonato são encontradas no mesmo polímero. Também estão incluídos os polióis com base em vegetais. Uma
25 combinação destes polímeros também pode ser utilizada. Por exemplo, um poliéster poliol e um poli(met)acrilato poliol pode ser utilizado na mesma síntese de poliuretano.

Os polióis de poliéster apropriados incluem os produtos da reação

de alcoóis polihídricos, de preferência, hihídricos ao qual os alcoóis trihídricos podem ser opcionalmente adicionados, e ácidos carboxílicos (de preferência, dibásico) polibásicos. Ao invés destes ácidos policarboxílicos, os anidridos de ácido carboxílico correspondentes ou os ésteres de ácido policarboxílico de 5 alcoóis inferiores ou as suas misturas podem ser utilizados para a preparação dos poliésteres.

Os ácidos policarboxílicos podem ser alifáticos, ciclo-alifático, aromático e/ou heterocíclico ou suas misturas e eles podem ser substituídos, por exemplo, por átomos de halogênio e/ou insaturados. Os seguintes são 10 mencionados como exemplos: ácido succínico; ácido adípico; ácido subérico; ácido azeláico; ácido sebácico; ácido 1,12-dodecildióico; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido trimellítico; ácido anidrido ftálico; ácido anidrido tetrahidroftálico; ácido anidrido hexahidroftálico; ácido anidrido tetracloroftálico; ácido anidrido endometíleno tetrahidroftálico; ácido anidrido glutárico; ácido 15 maléico; ácido anidrido maléico; ácido fumárico; ácido graxo dimérico e trimérico, tal como o ácido oléico, que pode ser misturado com os ácidos graxos monoméricos; os dimetil tereftalatos e o bis-glicol tereftalato.

Os alcoóis polihídricos apropriados incluem, por exemplo, o etíleno glicol; propileno glicol-(1,2) e -(1,3); butileno glicol-(1,4) e -(1,3); 20 hexanodiol-(1,6); octanodiol-(1,8); neopentil glicol; ciclo-hexanodimetanol (1,4-bis-hidroximetil-ciclo-hexano); 2-metil-1,3-propanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; dietíleno glicol, trietíleno glicol; tetraetíleno glicol; polietíleno glicol; dipropileno glicol; polipropileno glicol; dibutileno glicol e polibutileno glicol; glicerina; trimetilolpropano; seus éteres glicóis; e suas misturas. Os polióis de 25 poliéster também podem conter uma porção dos grupos finais de carboxila. Os poliésteres de lactonas, por exemplo, épsilon-caprolactona ou ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplo, ácido ômega hidroxicapróico, também podem ser utilizados.

Os dióis de poliéster preferíveis para a mistura com PO3G são o poli(butileno adipato), poli(butileno succinato), poli(etileno adipato), poli(1,2-proileno adipato), poli(trimetileno adipato), poli(trimetileno succinato), ácido poliláctico éster diol e policaprolactona diol terminados em hidroxila. Outros 5 dióis de poliéster terminados em hidroxila são os copoliéteres que compreendem unidades repetidas derivadas a partir de um diol e um ácido dicarboxílico sulfonatado e preparados conforme descrito no documento US 6.316.586. O ácido dicarboxílico sulfonatado preferido é o ácido 5-sulfo-isoftálico e o diol preferido é o 1,3-propanodiol.

10 Os polióis de poliéter apropriados são obtidos de um modo conhecido pela reação dos compostos de partida que contêm átomos de hidrogênio reativos com óxidos de alquíleno, tal como o óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno, epiclorohidrina ou as misturas destes. Os compostos de partida apropriados 15 contendo átomos de hidrogênio reativos incluem os alcoóis polihídricos apresentados acima e, em adição, a água, metanol, etanol, 1,2,6-hexano triol, 1,2,4-butano triol, trimetilol etano, pentaeritritol, manitol, sorbitol, metil glicosídeo, sacarose, fenol, isononil fenol, resorcinol, hidroquinona, 1,1,1- e 1,1,2-tris-(hidroxilfenil)-etano, ácido dimetilolpropiônico ou ácido 20 dimetilolbutanóico.

Os poliéteres que foram obtidos pela reação dos compostos de partida contendo os compostos de amina também podem ser utilizados. Os exemplos destes poliéteres, bem como os poliacetais de polihidróxi, polihidróxi poliacrilatos, polihidróxi poliéster amida, polihidróxi poliamidas e polihidróxi 25 politioéteres apropriados, são descritos no documento US 4.701.480.

Os dióis de poliéster preferidos para a mistura com PO3G são o polietileno glicol, poli(1,2-propileno glicol), politetrametileno glicol, copoliéteres, tais como o óxido de tetrahidrofurano/etileno e os copolímeros de óxido de

tetrahidrofurano/ propileno e suas misturas.

Os policarbonatos contendo os grupos hidroxila incluem aqueles conhecidos, *per se*, tal como os produtos obtidos a partir da reação dos dióis, tais como o propanodiol-(1,3), butanodiol-(1,4) e/ou hexanodiol-(1,6), dietileno 5 glicol, trietilene glicol ou tetraetileno glicol, dióis de poliéter superiores com fosgénio, diarilcarbonatos, tais como o difenil carbonato, dialquilcarbonatos, tais como o dietilcarbonato ou com carbonatos cílicos, tais como o carbonato de etileno ou propileno. Também são apropriados os carbonatos de poliéster obtidos a partir dos poliésteres ou polilactonas com fosfeno, carbonatos de 10 diarila, carbonatos de dialquila ou carbonatos cílicos mencionados acima.

Os dióis de policarbonato para a mistura são preferencialmente selecionados a partir do grupo que consiste em polietileno carbonato diol, politrimetileno carbonato diol, polibutileno carbonato diol e polihexileno carbonato diol.

15 Os grupos hidroxila contendo poli(met)acrilatos incluem aqueles comuns no estado da técnica de polimerização por adição, tal como a polimerização por radical, catiônica e aniónica e similares. Os exemplos são os dióis de alfa-ômega. Um exemplo deste tipo de dióis são aqueles que são preparados por um processo de polimerização de transferência de cadeia "viva" 20 ou "controle" que permite a colocação de um grupo hidroxila no final do polímero, ou próximo a ele. Os documentos US 6.248.839 e US 5.990.245 possuem exemplos do protocolo para a fabricação dos dióis finais. Outros polímeros terminais de poli(met)acrilato reativo di-NCO podem ser utilizados. Um exemplo seria os grupos finais, exceto a hidroxila, tal como o amino ou o 25 tiol, e também pode incluir os grupos finais misturados com hidroxila.

Os dióis de poliolefina estão disponíveis a partir da Shell como Kraton Liquid L e Mitsubishi Chemical as Polytail H.

Os silicones glicóis são bem conhecidos e os exemplos

representativos são descritos no documento US 4.647.643.

Em alguns exemplos, os óleos vegetais podem ser o componente de mistura preferido por causa de sua origem biológica e a biodegradabilidade. Os exemplos de óleos vegetais incluem, mas não estão limitados a, óleo de girassol, óleo de canola, óleo de colza, óleo de milho, óleo de oliva, óleo de soja, óleo de mamona e suas misturas. Estes óleos são parcialmente ou totalmente hidrogenados. Os exemplos disponíveis comercialmente de tais óleos vegetais incluem o Soyol R2-052-G (Urethane Soy Systems) e Pripol 2033 (Uniqema).

Outros compostos opcionais para a preparação do pré-polímero NCO funcional incluem o menor peso molecular, pelo menos os compostos reativos ao NCO difuncionais possuindo um peso molecular médio de até cerca de 400. Os exemplos incluem os alcoóis funcionais dihídrico e superiores, que foram previamente descritos para a preparação do poliéster polióis e do poliéster polióis.

Em adição aos componentes mencionados acima, que são, de preferência, difuncionais na reação de poliadição de isocianato, monofuncionais e até pequenas porções dos trifuncionais e os componentes funcionais superiores, em geral, conhecidos na química do poliuretano, tal como trimetilolpropano ou 4-isocianatometil-1,8-octametileno diisocianato, podem ser utilizado nos casos em que a ramificação do pré-polímero NCO ou do poliuretano é desejado.

Entretanto, é preferível que os pré-polímeros funcionais NCO sejam substancialmente lineares e isto pode ser obtido ao manter a funcionalidade média dos componentes iniciais do pré-polímero a 2:1 ou abaixo.

Outros materiais reativos de NCO similares podem ser utilizados conforme descrito para os compostos contendo hidróxi e polímeros, mas que

contém outros grupos reativos NCO. Os exemplos devem ser ditióis, diaminas, tioaminas e até hidroxitióis e hidroxilaminas. Estes podem ser os compostos ou polímeros com os pesos moleculares ou o número médio dos pesos moleculares conforme descrito para os polióis.

5 Outros compostos opcionais incluem os compostos reativos de isocianato contendo porções auto-condensantes. O teor destes compostos são dependentes do nível desejado de auto-condensação necessário para fornecer as propriedades de resina desejáveis. O 3-amino-1-trietoxisilil-propano é um exemplo de um composto que irá reagir com os isocianatos através do grupo 10 amino e ainda auto-condensa através do grupo silil quando invertido em água.

Outros compostos opcionais incluem os compostos reativos de isocianato contendo os silanos não condensáveis e/ou os fluorocarbonos com os grupos reativos de isocianato, que podem ser utilizados no lugar ou em conjunto com os compostos reativos de isocianato. Os documentos US 15 5.760.123 e US 6.046.295 listam exemplos de métodos para a utilização destes compostos contendo fluoro/ silano opcionais.

COMPONENTE DE POLIISOCIANATO

Os poliisocianatos apropriados são aqueles que contém grupos aromáticos, ciclo-alifáticos e/ou alifáticos ligados aos grupos isocianato. As 20 misturas destes compostos também podem ser utilizadas. São preferidos os compostos com ligação de isocianatos às porções ciclo-alifáticas ou alifáticas. Se os isocianatos forem utilizados, os isocianatos ciclo-alifáticos ou alifáticos também estarão, de preferência, presentes.

Os diisocianatos são preferidos, e qualquer diisocianato útil na 25 preparação de poliuretanos e/ou poliuretanos – uréias a partir de poliéter glicóis, dióis e/ou aminas podem ser utilizados na presente invenção.

Os exemplos de diisocianatos apropriados incluem, mas não estão limitados a, 2,4-tolueno diisocianato (TDI); 2,6-tolueno diisocianato;

trimetil hexametileno diisocianato (TMDI); 4,4'-difenilmetano diisocianato (MDI); 4,4'-di-ciclo-hexilmelano diisocianato ($H_{12}MDI$); 3,3'-dimetil-4,4'-bifenil diisocianato (TODI); dodecano diisocianato ($C_{12}DI$); *m*-tetrametileno xilileno diisocianato (TMXDI); 1,4-benzeno diisocianato; *trans*-ciclo-hexano-1,4-diiisocianato; 1,5-naftaleno diisocianato (NDI); 1,6-hexametileno diisocianato (HDI); 4,6-xilieno diisocianato; isoforona diisocianato (IPDI); e suas combinações. São preferidos o IPDI e o TMXDI.

Pequenas quantidades, de preferência, inferiores a cerca de 10% em peso com base no peso do diisocianato, do monoisocianatos ou do poliisocianatos podem ser utilizadas na mistura com o diisocianato. Os exemplos de monoisocianatos úteis incluem os alquil isocianatos, tais como o octadecil isocianato e os aril isocianatos, tais como o fenil isocianato. Um exemplo de um poliisocianato é o trímero de triisocianatotolueno HDI (Desmodur 3300), e o MDI polimérico (Mondur MR e MRS).

15

REAGENTES IÔNICOS

O reagente hidrofílico contém grupos iônicos e/ou ionizáveis (grupos potencialmente iônicos). De preferência, estes reagentes irão conter um ou dois, de maior preferência, dois grupos reativos de isocianato, bem como pelo menos um grupo iônico ou ionizável.

20

Os exemplos de grupos de dispersão iônicos incluem os grupos carboxilato (-COOM), grupos fosfatos (-OPO₃M₂), grupos fosfonato (-PO₃M₂), grupos sulfonato (-SO₃M), grupos de amônio quaternário (-NR₃Y, em que Y é um ânion monovalente, tal como o cloro ou hidroxila) ou qualquer outro grupo iônico efetivo. M é um cátion, tal como um íon metálico monovalente (por exemplo, Na⁺, K⁺, Li⁺, etc), H⁺, NR₄⁺, e cada R pode ser independentemente uma alquila, aralquila, arila ou hidrogênio. Estes grupos de dispersão iônicos estão, tipicamente, localizados ligados na cadeia principal do poliuretano.

Os grupos ionizáveis correspondem, em geral, aos grupos

iônicos, exceto se estiverem na forma de ácido (tal como, carboxila -COOH) ou base (tal como amina primária, secundária ou terciária -NH₂, -NRH ou -NR₂). Os grupos ionizáveis são tal que eles são prontamente convertidos a sua forma iônica durante o processo de dispersão/ preparação do polímero conforme 5 discutido abaixo.

Os grupos iônicos ou potencialmente iônicos são quimicamente incorporados em poliuretano em uma quantidade para fornecer um teor do grupo iônico (com neutralização conforme necessário) suficiente para fornecer o poliuretano dispersível no meio aquoso da dispersão. O teor do grupo iônico 10 típico irá variar de cerca de 5 até cerca de 210 miliequivalentes (meq), de preferência, de cerca de 10 a cerca de 140 meq, de maior preferência, de cerca de 20 a cerca de 120 meq, e de maior preferência, ainda, de cerca de 30 a cerca de 90 meq, por 100 g de poliuretano.

Os compostos apropriados para a incorporação destes grupos 15 incluem (1) os monoisocianatos ou os diisocianatos que contêm grupos iônicos e/ou ionizáveis, e (2) compostos que contêm ambos os grupos reativos de isocianato e os grupos iônicos e/ou ionizáveis. No contexto do presente relatório descritivo, o termo "grupos reativos de isocianato" admite incluir os 20 grupos bem conhecidos pelos técnicos no assunto regular para reagir com os isocianatos e, de preferência, a hidroxila, grupos amino primário e amino secundários.

Os exemplos de isocianatos que contêm grupos iônicos ou potencialmente iônicos são o diisocianato de tolueno sulfonatado e difenilmetanodiisocianato sulfonatado.

25 Com relação aos compostos que contêm os grupos reativos de isocianato e os grupos iônicos ou potencialmente iônicos, os grupos reativos de isocianato são tipicamente os grupos amino e hidroxila. Os grupos potencialmente iônicos ou seus grupos iônicos correspondentes podem ser o

catiônico ou o aniônico, embora os grupos aniônicos sejam preferidos. Os exemplos preferidos de grupos aniônicos incluem os grupos carboxilato e sulfonato. Os exemplos preferidos de grupos catiônicos incluem os grupos de amônio quaternário e os grupos sulfônio.

5 Os agentes neutralizantes para a conversão dos grupos ionizáveis em grupos iônicos são descritos nas publicações incorporadas anteriormente e também são discutidos posteriormente no presente. Dentro do contexto da presente invenção, o termo "agentes neutralizantes" pretende englobar todos os tipos de agentes que são úteis para a conversão dos grupos
10 ionizáveis em grupos (sal) iônicos mais hidrofílicos.

Os compostos apropriados para a incorporação do carboxilato discutido previamente, grupos nitrogênio sulfonato e quaternário são descritos dos documentos US 3.479.310, US 4.303.774, US 4.108.814 e US 4.408.008.

15 Os compostos apropriados para a incorporação dos grupos de sulfônio terciário são descritos no documento US 3.419.533.

Os grupos sulfonato para a incorporação nos poliuretanos, de preferência, são os sulfonatos diol, conforme descrito no documento previamente incorporado US 4.108.814. Os compostos de diol apropriados também incluem os copoliéteres terminados em hidroxila que compreendem
20 unidades repetidas derivadas de um diol e um ácido dicarboxílico sulfonatado e preparados conforme descrito no documento previamente incorporado US 6.316.586. O ácido dicarboxílico sulfonatado preferido é o ácido 5-sulfo-isoftálico e o diol preferido é o 1,3-propanodiol. Os sulfonatos apropriados também incluem o $H_2N-CH_2-CH_2-NH-(CH_2)_r-SO_3Na$, em que $r = 2$ ou 3 ; e o
25 $HO-CH_2-CH_2-C(SO_3Na)-CH_2-OH$.

Os exemplos de compostos contendo o grupo carboxílico são os ácidos hidróxi – carboxílico que correspondem à fórmula $(HO)_xQ(COOH)_y$ em que Q representa um radical de hidrocarboneto linear ou ramificado contendo

de 1 a 12 átomos de carbono, x é 1 ou 2 (de preferência, 2), e y é de 1 a 3 (de preferência, 1 ou 2).

Os exemplos destes ácidos hidróxi – carboxílicos incluem o ácido cítrico, ácido tartárico e o ácido hidroxipiválico.

5 Os ácidos preferidos são aqueles de fórmula mencionada acima, em que x = 2 e y = 1. Estes ácidos dihidróxi alcanoicos são descritos no documento US 3.412.054. O grupo preferido dos ácidos dihidróxi alcanoicos são os ácidos α,α -dimetilol alcanoico representado pela fórmula estrutural $R^2-C-(CH_2OH)_2-COOH$, em que R^2 é hidrogênio ou um grupo alquila contendo de 10 1 a 8 átomos de carbono. Os exemplos destes dióis ionizáveis incluem, mas não estão limitados ao ácido dimetilolacético, ácido 2,2'-dimetilolbutanoico, ácido 2,2'-dimetilolpropionico e ácido 2,2'-dimetilolbutírico. O ácido dihidróxi alcanoico de maior preferência é o ácido 2,2'-dimetilolpropionico ("DMPA").

15 Quando os grupos estabilizantes iônicos são ácidos, os grupos ácidos são incorporados em uma quantidade suficiente para fornecer um teor do grupo ácido, conhecidos pelo técnico no assunto como o número ácido (mg de KOH por grama de polímero sólido), de pelo menos cerca de 5, de preferência, pelo menos cerca de 10 miligramas de KOH por 1,0 grama de poliuretano. O limite superior para o número ácido é de cerca de 90 e, de 20 preferência, de cerca de 60.

Os carboxilatos apropriados também incluem o $H_2N-(CH_2)_4-CH(CO_2H)-NH_2$ e $H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CO_2Na$.

25 Em adição ao precedente, os centros catiônicos, tais como as aminas terciárias com um grupo alquila e dois alquilóis também podem ser utilizados como o grupo iônico ou ionizável.

PREPARAÇÃO DO POLIURETANO E DA DISPERSÃO

O processo para a preparação das dispersões da presente invenção começa com a preparação do poliuretano, que pode ser preparado

pelos métodos de mistura ou graduais.

No processo de mistura, um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato é preparado pela mistura do componente poliol, dos reagentes iônicos e do solvente e, então, pela adição do componente de poliisocianato na mistura. Esta reação é realizada de cerca de 40º C a cerca de 100º C e, de maior preferência, de cerca de 50º C a cerca de 90º C. A proporção preferida de isocianato em relação aos grupos reativos de isocianato é de cerca de 1,3:1 a cerca de 1,05:1 e, de maior preferência, de cerca de 1,25:1 a cerca de 1,1:1. Quando o porcentual intencionado de isocianato é obtido (tipicamente, um teor de isocianato de cerca de 1 a cerca de 20%, de preferência, de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso dos sólidos do pré-polímero), então o terminador de cadeia opcional pode ser adicionado, bem como a base ou o ácido para neutralizar os grupos ionizáveis incorporados a partir do reagente iônico.

Em alguns casos, a adição do agente de neutralização, de preferência, as aminas terciárias, pode ser benéfica durante os primeiros estágios da síntese de poliuretano. Alternativamente, as vantagens podem ser obtidas por meio da adição do agente de neutralização, de preferência, a base alcalina, simultaneamente com a água de inversão em um cisalhamento elevado.

No método gradual, um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato é preparado ao dissolver o reagente iônico em solvente e, então, adicionar o componente de poliisocianato na mistura. Uma vez que o porcentual inicial intencionado de isocianato é obtido, o componente poliol é adicionado. Esta reação é realizada em cerca de 40º C a cerca de 100º C e, de maior preferência, de cerca de 50º C a cerca de 90º C. A proporção preferida de isocianato em relação aos grupos de isocianato reativos é de cerca de 1,3:1 a cerca de 1,05:1 e, de maior preferência, de cerca de 1,25:1 a cerca de 1,1:1.

Alternativamente, o componente poliol pode ser reagido na primeira etapa e o reagente iônico pode ser adicionado após o porcentual inicial intencionado de isocianato ser obtido. Quando o porcentual final intencionado de isocianato é obtido (tipicamente, um teor de isocianato de cerca de 1 a cerca de 20%, de 5 preferência, de cerca de 1 a cerca de 10% em peso, com base no peso dos sólidos do pré-polímero), então o terminador de cadeia opcional pode ser adicionado, bem como a base ou o ácido para neutralizar os grupos ionizáveis incorporados a partir do reagente iônico.

A solução de poliuretano resultante é então convertida em uma 10 dispersão de poliuretano aquoso por meio da adição de água sob cisalhamento, conforme discutido com mais detalhes abaixo. O extensor de cadeia opcional é adicionado a este ponto, se o terminador de cadeia for omitido ou reduzido para deixar uma funcionalidade de isocianato suficiente. A extensão da cadeia é tipicamente realizada de 30º C a 60º C sob condições 15 aquosas. Caso presente, o solvente volátil é destilado sob pressão reduzida.

Os catalisadores são freqüentemente necessários para preparar os poliuretanos e podem fornecer vantagens em sua fabricação. Os catalisadores mais amplamente utilizados são as aminas terciárias, tais como a etilamina terciária, os compostos de organo-estanho, tais como o octoato 20 estanoso, dioctoato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, organo-titanatos, tais como o TYZOR TPT ou TYZOR TBT, organo-zirconatos e suas misturas.

A preparação do poliuretano para a conversão subsequente em uma dispersão é facilitada pela utilização de um solvente. Os solventes 25 apropriados são aqueles que são miscíveis em água e inerter aos isocianatos e outros reagentes utilizados na formação dos poliuretanos. Se for desejável preparar uma dispersão livre de solvente, então é preferível utilizar um solvente com uma volatilidade alta o suficiente para permitir a remoção por destilação.

Os solventes típicos úteis na prática da presente invenção são a acetona, metil etil cetona, tolueno e *N*-metil pirrolidona. De preferência, a quantidade de solvente utilizada na reação será de cerca de 10% a cerca de 50%, de maior preferência, de cerca de 20% a cerca de 40% em peso.

5 Os compostos de vinil polimerizáveis também podem ser utilizados como solventes, seguido pela polimerização do radical livre após a inversão, formando, deste modo, uma dispersão híbrida de poliuretano/acrílico, conforme descrito nos documentos previamente incorporados US 5.173.526, US 4.644.030, US 5.488.383 e US 5.569.705.

10 **EXTENSORES/ TERMINADORES DE CADEIA OPCIONAIS**

Os poliuretanos são preparados tipicamente pela extensão da cadeia dos pré-polímeros contendo NCO. A função de um extensor de cadeia é aumentar o peso molecular dos poliuretanos. A extensão da cadeia pode ocorrer antes da adição de água no processo, mas ocorre tipicamente ao 15 combinar o pré-polímero contendo NCO, o extensor de cadeia, a água e outros componentes opcionais sob agitação.

Os reagentes utilizados para preparar os poliuretanos podem conter um extensor de cadeia, que é tipicamente um poliol, poliamina ou aminoálcool. Quando os extensores de cadeia de poliol são utilizados, as de 20 ligações de uretano se formar à medida que os grupos hidroxila do poliol reagem com os isocianatos. Quando os extensores de cadeia de poliamina são utilizados, as ligações de uréia são formadas à medida que os grupos amina reagem com os isocianatos. Ambos os tipos estruturais são incluídos dentro do significado de "poliuretanos".

25 De preferência, o extensor de cadeia opcional será a poliamina. As poliaminas apropriadas para a preparação de pelo menos poliaminas parcialmente bloqueadas possuem uma funcionalidade média, isto é, o número de nitrogênios amina por molécula, de 2 a 6, de preferência, de 2 a 4 e, de

maior preferência, de 2 a 3. As funcionalidades desejadas podem ser obtidas pela utilização de misturas de poliaminas contendo os grupos amino primário ou secundário. As poliaminas são, em geral, aminas aromáticas, alifáticas ou alicíclicas e contêm entre 1 a 30, de preferência, 2 a 15 e, de maior preferência, 5 2 a 10 átomos de carbono. Estas poliaminas podem conter substituintes adicionais, contanto que eles não sejam tão reativos com os grupos isocianatos quanto as aminas primárias ou secundárias. Estas mesmas poliaminas podem ser poliaminas parcialmente ou totalmente bloqueadas.

Os extensores de cadeia de diamina úteis na fabricação de 10 poliuretanos utilizados na presente invenção incluem o 1,2-etilenodiamina; 1,6-hexanodiamina; 1,2-propanodiamina; 4,4'-metíleno-bis(3-cloroanilina) (também conhecido como 3,3'-dicloro-4,4'-diaminodifenilmetano) (MOCA ou Mboca); isoforona diamina; dimetiltiitoluenodiamina (DMTDA); 4,4'-diaminodifenilmetano (DDM); 1,3-diaminobenzeno; 1,4-diaminobenzeno; 3,3'-15 dimetóxi-4,4'-diamino bifenil; 3,3'-dimetil-4,4'-diamino bifenil; 4,4'-diamino bifenil; 3,3'-dicloro-4,4'-diamino bifenil; hidrazina; e suas combinações. As poliaminas, tais como a dietíleno triamina (DETA), trietíleno tetraamina (TETA), tetraetíleno pentamina e pentaetíleno hexamina também são úteis.

Os extensores de cadeia de poliamina apropriados podem, 20 opcionalmente, ser parcialmente ou totalmente bloqueados, conforme descrito nos documentos US 4.269.748 e US 4.829.122. Estas publicações descrevem a preparação de dispersões de poliuretano aquoso pela mistura de pré-polímeros contendo NCO com pelo menos extensores de cadeia diamina ou hidrazina, parcialmente bloqueados, na ausência de água e, então, adicionar a 25 mistura à água. No contato com água, o agente de bloqueio é liberado e a poliamina desbloqueada resultante reagem com o pré-polímero contendo NCO para formar o poliuretano.

As aminas bloqueadas apropriadas e as hidrazinas incluem os

produtos de reação das poliaminas com cetonas e aldeídos para formar as cetiminas e as aldiminas e a reação de hidrazina com cetonas e aldeídos para formar cetazinas, aldazinas, cetona hidrazonas e aldeído hidrazonas. As poliaminas pelo menos parcialmente bloqueadas contêm no máximo um grupo 5 amino primário ou secundário e pelo menos um grupo amino primário ou secundário que libera um grupo amino primário ou secundário livre na presença de água.

A água também pode ser empregada como um extensor de cadeia. Neste caso, a água estará presente em um grande excesso com 10 relação aos grupos isocianatos livres e estas proporções não são aplicáveis uma vez que a água funciona como ambos o meio dispersante e o extensor de cadeia.

Os reagentes utilizados para preparar os poliuretanos das dispersões aquosas da presente invenção também podem conter um 15 terminador de cadeia. Os terminadores de cadeia opcionais controlam o peso molecular dos poliuretanos e podem ser adicionados antes, durante ou após a inversão do pré-polímero.

Os terminadores de cadeia apropriados incluem as aminas ou os alcoóis que possuem uma funcionalidade média por molécula de 1, isto é, o 20 número de nitrogênios de amina primária ou secundaria ou oxigênios do álcool seria proporcional a 1 por molécula. As funcionalidades desejadas podem ser obtidas pela utilização de grupos amino primários ou secundários. As aminas ou alcoóis são, em geral, aromáticos, alifáticos ou alicíclicos e contêm entre 1 a 30, de preferência, 2 a 15 e, de maior preferência, 2 a 10 átomos de carbono.

25 Os monoálcoois preferidos para a utilização como terminadores de cadeia incluem os alcoóis alquila C₁-C₁₈, tal como o n-butanol, n-octanol e o n-decanol, n-dodecanol, álcool estearílico e alcoóis fluorados C₂-C₁₂ e, de maior preferência, alcoóis alquila C₁-C₆, tais como o n-propanol, etanol e

metanol.

Quaisquer monoaminas primárias ou secundárias reativas com isocianatos podem ser utilizadas como terminadores de cadeia. As monoaminas primárias ou secundárias alifáticas são preferidas. O exemplo de 5 monoaminas úteis como terminadores de cadeia incluem, mas não estão restritas a, butilamina, hexilamina, 2-etylhexil amina, dodecil amina, diisopropanol amina, estearil amina, dibutil amina, dinonil amina, bis(2-etylhexil) amina, dietilamina, bis(metoxietil)amina, N-metilstearil amina e N-metil anilina. Um terminador de cadeia reativo de isocianato de maior preferência é o 10 bis(metoxietil)amina.

Os grupos finais de uretano são formados quando os terminadores de cadeia de álcool são utilizados; os grupos finais de uréia são formados quando os terminadores de cadeia de amina são utilizados. Ambos os tipos estruturais são referidos no presente como “poliuretanos”.

15 Os terminadores de cadeia e os extensores de cadeia podem ser utilizados juntos, como misturas ou como adições seqüenciais ao pré-polímero de NCO.

A quantidade de extensores/ terminadores de cadeia empregada deve ser de aproximadamente equivalente aos grupos de 20 isocianato livres no pré-polímero, a proporção de hidrogênios ativos no extensor de cadeia com relação aos grupos de isocianato no pré-polímero estando, de preferência, no intervalo de cerca de 0,6:1 a cerca de 1,3:1, de maior preferência, de cerca de 0,6:1 a cerca de 1,1:1 e, de maior preferência, ainda, de cerca de 0,7:1 a cerca de 1,1:1 e, de maior preferência, ainda, de cerca de 0,9:1 a cerca de 1,1:1, em um equivalente 25 de base. Quaisquer grupos de isocianato que não forem estendidos/ terminados na cadeia com uma amina ou álcool irá reagir com água que, conforme indicado acima, funciona como um extensor de cadeia.

NEUTRALIZAÇÃO

Quando os grupos catiônicos ou aniônicos de poliuretano são neutralizados, eles fornecem hidrofilicidade ao polímero e permite que ele seja disperso estavelmente em água. As etapas de neutralização podem ser 5 realizadas (1) antes da formação de poliuretano ao tratar o componente contendo o(s) grupo(s) potencialmente iônico(s), ou (2) após a formação do poliuretano, mas antes da dispersão do poliuretano, ou (3) simultaneamente com a preparação da dispersão. A reação entre o agente de neutralização e os grupos potencialmente iônicos pode ser realizada entre cerca de 20° C e cerca 10 de 150° C, mas é normalmente realizada em temperaturas abaixo de cerca de 100° C, de preferência, entre cerca de 30° C e cerca de 80° C e, de maior preferência, entre cerca de 50° C e cerca de 70° C, com agitação da mistura de reação.

De modo a possuir uma dispersão estável, uma quantidade 15 suficiente dos grupos iônicos (por exemplo, grupos ionizáveis neutralizados) deve estar presente, tal que o poliuretano resultante irá permanecer estavelmente disperso no meio aquoso. Em geral, pelo menos cerca de 70%, de preferência, pelo menos cerca de 80%, dos grupos ácidos são neutralizados nos grupos de sal de carboxilato correspondentes. Alternativamente, os grupos 20 catiônicos no poliuretano podem ser grupos de amônio quaternário (-NR₃Y, em que Y é um ânion monovalente, tal como o cloro ou a hidroxila).

Os agentes neutralizantes apropriados para a conversão dos grupos ácidos em grupos sal incluem as aminas terciárias, cátions de metal 25 alcalino e amônia. Os exemplos destes agentes neutralizantes estão descritos nos documentos previamente incorporados US 4.701.480, bem como o US 4.501.852. Os agentes neutralizantes preferidos são as aminas terciárias substituídas por trialquila, tais como a trietil amina, tripropil amina, dimetilciclohexil amina e dimetiletil amina e os cátions de metal alcalino, tais

como o sódio ou o potássio. As aminas substituídas são também grupos neutralizantes úteis, tais como o dietil etanol amina ou o dietanol metil amina.

A neutralização pode ocorrer em qualquer ponto do processo. Os procedimentos típicos incluem pelo menos alguma neutralização do pré-
5 polímero, que é então estendida/ terminada a cadeia em água na presença de um agente de neutralização adicional.

O produto final é uma dispersão aquosa estável de partículas de poliuretano possuindo um teor de sólidos de até cerca de 60% em peso, de preferência, de cerca de 15 a cerca de 60% em peso e, de maior preferência,
10 de cerca de 30 a cerca de 40% em peso. Entretanto, é sempre possível diluir as dispersões a qualquer teor mínimo de sólidos desejado.

PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO

De acordo com a presente invenção, o termo “dispersão de poliuretano aquoso” se refere às dispersões aquosas de polímeros contendo grupos de uretano, do modo em que o termo é entendido pelos técnicos no assunto regulares. Estes polímeros também incorporam a funcionalidade hidrofílica no grau requerido para manter uma dispersão estável do polímero em água. As composições da presente invenção são dispersões aquosas que compreendem uma fase contínua compreendendo água e uma fase dispersa
20 que compreende o poliuretano.

A seguir da formação do poliuretano desejado, de preferência, na presença do solvente conforme discutido acima, o pH deve ser ajustado, caso necessário, para assegurar a conversão dos grupos ionizáveis em grupos iônicos (neutralização). Por exemplo, se o ácido dimetilolpropiônico preferido
25 for o ingrediente iônico ou ionizável utilizado na fabricação do poliuretano, então é adicionada uma base aquosa suficiente para converter os grupos carboxílicos em ânions carboxilato.

A conversão na dispersão aquosa é completada pela adição de

água. Caso desejado, o solvente pode ser então removido parcialmente ou substancialmente completo pela destilação sob pressão reduzida. O nível de sólidos totais das dispersões aquosas está preferencialmente no intervalo de cerca de 5% em peso a cerca de 70% em peso e, de maior preferência, de 5 cerca de 20% em peso a cerca de 40% em peso, com base no peso total da dispersão. O d50, ou o tamanho de partícula médio, é variável e dependente dos ingredientes e do método de preparação, mas em geral, varia de cerca de 10 a cerca de 200 µm.

Caso desejado, o tensoativos pode ser adicionado à dispersão 10 para melhorar a estabilidade. O tensoativo pode ser aniónico, catiônico ou não iônico. Caso utilizado, a quantidade preferida de tensoativo é de cerca de 0,1% em peso a cerca de 2% em peso. Os exemplos dos tensoativos preferidos são o dodecilbenzenossulfonato ou o TRITON X (Dow Chemical Co., Midland, MI).

O produto final é uma dispersão de poliuretano aquoso, estável 15 possuindo um teor de sólidos de até cerca de 70% em peso, de preferência, de cerca de 10% a cerca de 60% em peso e, de maior preferência, de cerca de 20% a cerca de 45% em peso. Entretanto, é sempre possível diluir as dispersões em qualquer teor mínimo de sólidos desejado. O teor de sólidos da dispersão resultante pode ser determinado pela secagem da amostra em um 20 forno a 150° C por 2 horas e comparação dos pesos antes e depois da secagem. O tamanho de partícula está, em geral, abaixo de cerca de 1,0 µm e, de preferência, entre cerca de 0,01 a cerca de 0,5 µm. O tamanho de partícula médio deve ser inferior a cerca de 0,5 µm e, de preferência, entre cerca de 0,01 25 a cerca de 0,3 µm. O pequeno tamanho de partícula melhora a estabilidade das partículas dispersas.

Cargas, plastificantes, pigmentos, negro de fumo, *sols* de sílica, outras dispersões e os agentes de nivelamente conhecidos, agentes molhantes, agentes antiespumantes, estabilizantes e outros aditivos

conhecidos para o uso final desejado, também podem ser incorporados nas dispersões.

RETICULANTES

Está dentro do escopo da presente invenção possuir alguma
5 reticulação no poliuretano.

Os meios para obter a reticulação do poliuretano, em geral, conta com pelo menos um componente de poliuretano (material de partida e/ou intermediário) possuindo 3 ou mais sítios de reação funcionais. A reação de cada um dos 3 (ou mais) sítios de reação irá produzir um poliuretano reticulado
10 (matriz tridimensional). Quando apenas dois sítios de reação estão disponíveis em cada um dos componentes reativos, apenas os poliuretanos lineares (embora possivelmente de elevado peso molecular) podem ser produzidos. Os exemplos de técnicas reticulantes incluem, mas não estão limitadas aos seguintes:

- 15 - a porção reativa de isocianato possui pelo menos 3 grupos reativos, por exemplo, aminas polifuncionais ou poliol;
- o isocianato possui pelo menos 3 grupos isocianato;
- a cadeia de pré-polímero possui pelo menos 3 sítios reativos que podem reagir por meio de reações exceto a reação do isocianato, por
20 exemplo, com trialcoxissilanos amino;
- adição de um componente reativo com pelo menos 3 sítios reativos no poliuretano antes de sua utilização, por exemplo, reticuladores de epóxi tri-funcionais;
- adição de um reticulante dispersível em água com a
25 funcionalidade oxazolina;
- síntese de um poliuretano com funcionalidade carbonila, seguido pela adição de um composto de dihidrazida;
- e qualquer combinação destes métodos de reticulação e exceto outros meios

de reticulação conhecidos pelos técnicos no assunto regulares.

Do mesmo modo, entende-se que estes componentes de reticulação podem ser apenas uma (pequena) fração da funcionalidade reativa total adicionada ao poliuretano. Por exemplo, quando as aminas polifuncionais 5 são adicionadas, as aminas mono- e difuncionais também podem estar presentes para a reação com os isocianatos. A amina polifuncional pode ser uma porção secundária das aminas.

A estabilidade da emulsão/ dispersão do poliuretano reticulado pode, caso necessário, ser melhorada pelos dispersantes ou emulsificantes 10 adicionados.

Quando a reticulação é desejada, o limite inferior de reticulação no poliuretano é de cerca de 1% ou superior, de preferência, cerca de 4% ou superior e, de maior preferência, cerca de 10% ou superior, conforme medido pelo teste de THF insolúveis.

15 A quantidade de reticulação pode ser medida por um teste de tetrahidrofurano insolúvel padrão. Para os propósitos de definição no presente, os tetrahidofuranos (THF) insolúveis do dispersóide de poliuretano é medido pela mistura de 1 grama do dispersóide de poliuretano com 30 gramas de THF 20 em um tubo cetrífuga pré-pesado. Após a solução ser centrifugada por 2 horas a 17.000 rpm, a camada líquida superior é despejada e o gel não dissolvido no fundo é deixado. O tubo da centrifuga com o gel não dissolvido é pesado novamente após o tubo ser colocado no forno e seco por 2 horas a 110º C.

% de THF insolúveis de poliuretano = (peso do tubo e do gel não dissolvido – peso do tubo)/ (peso da amostra * % de sólido de poliuretano)

25 Um modo alternativo de obter uma quantidade efetiva de reticulação no poliuretano é selecionar um poliuretano que possui sítios reticuláveis, então reticular aqueles sítios por meio da auto-reticulação e/ou adicionando agentes de reticulação. Os exemplos de funcionalidade de auto-

reticulação incluem, por exemplo, a funcionalidade silila (auto-condensação) disponível a partir certos materiais de partida conforme indicado acima, bem como as combinações de funcionalidades reativas incorporadas nos poliuretanos, tais como epóxi/ hidroxila, epóxi/ ácido e isocianato/ hidroxila. Os 5 exemplos de poliuretanos e agentes de reticulação complementares incluem: (1) um poliuretano com sítios reativos de isocianato (tal como a hidroxila e/ou os grupos amina) e um reagente de reticulação de isocianato, e (2) um poliuretano com grupos de isocianato não reagidos e um reagentes de reticulação reativo a isocianato (contendo, por exemplo, grupos hidroxila e/ou 10 amina). O reagente complementar pode ser adicionado ao poliuretano, tal que a reticulação pode ser realizada antes de sua incorporação em uma formulação.

Mais detalhes de poliuretanos reticulados podem ser encontrados, por exemplo, no documento US 2005/0215663 A1.

15 **UTILIDADE DOS POLIURETANOS E DAS DISPERSÕES**

Os ionômeros de poliuretano e as dispersões da presente invenção possuem utilidade em uma ampla variedade de campos, incluindo, mas não limitado a, bolas de golf, revestimentos, fio esmaltado, tratamentos 20 têxteis, tintas, adesivos e produtos de cuidados pessoais, entre outras aplicações, onde ele possa substituir suas contrapartes com base em solvente, aliado às crescentes preocupações ambientais.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são apresentados para o propósito de ilustrar a presente invenção e não pretendem ser limitantes. Todas as partes, 25 porcentagens, ect, estão em peso, salvo indicações em contrário.

As dispersões cuja preparação é descrita nos exemplos abaixo foram caracterizadas em termos de seu tamanho de partícula e a distribuição do tamanho da partícula.

Os tamanhos de partícula foram determinados utilizando um analisador modelo Microtrac® UPA150 fabricado pela Honeywell. A viscosidade foi determinada utilizando um viscosímetro Brookfield com um adaptador UL da Brookfield Instruments. Todos os pesos moleculares 5 descritos no presente são determinados por GPC (cromatografia de permeação em gel) utilizando os padrões de poli(metil metacrilato). O progresso da reação foi seguido como uma função da porcentagem de isocianato, conforme determinado utilizando o método de titulação retroativa de dibutil amina padrão (ASTM D1738).

10 O 1,3-propanodiol utilizado nos exemplos foi preparado pelos métodos biológicos e possuía uma pureza de > 99,8%.

EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a preparação de uma dispersão de poliuretano essencialmente livre de solvente orgânico a partir do politrimetileno 15 éter glicol, diisocianato de isoforona e reagente iônico de ácido dimetilolpropiônico, cuja cadeia foi estendida após a inversão com uma combinação de diamina e poliamina.

Um reator de 2L foi carregado com 201,11 g de PO3G (Mn de 2000) e aquecido a 100° C sob vácuo até que os teores tivessem menos de 20 500 ppm de água. O reator foi resfriado a 40° C e a acetona (99 g) e 0,13 g de catalisador de dilaurato de dibutilestanho foi adicionado. 53,01 g de diisocianato de isoforona foram adicionados durante 1 hora e enxaguados em 2,6 g de acetona seca. A reação foi deixada para continuar a 50° C por 2,5 horas e então a % em peso de NCO foi determinada como sendo abaixo de 25 3,5%. O ácido dimetilol propiônico (12,98 g) e a trietil amina (8,82 g) foram adicionados, seguido por um enxágüe com acetona seca (3,16 g). A reação foi mantida a 50° C por 2 horas, e a % em peso de NCO foi determinada como sendo abaixo de 0,6%. A solução de poliuretano resultante foi invertida sob

mistura em alta velocidade enquanto foram adicionados 575 g de água imediatamente seguido por etileno diamina (7,52 g) e trietileno tetraamina (36,6 g). A acetona foi destilada sob pressão reduzida a 70° C.

A dispersão de poliuretano com base em PO3G resultante 5 possuía uma viscosidade de 13,4 cPs, 30,2% em peso de sólidos, um número ácido titulado de 17,6 mg KOH/ g de sólidos e um tamanho de partícula médio de 37 nm com 95% abaixo de 63 nm.

EXEMPLO 2

Este exemplo ilustra a preparação de uma dispersão de 10 poliuretano aquoso contendo solvente orgânico a partir do PO3G, diisocianato de isoforona, reagente iônico de ácido dimetilolpropiônico e terminador de cadeia de bis(metoxietil)amina.

Um reator de 2L foi carregado com 214,0 g de PO3G (Mn de 545), 149,5 g de tetraetileno glicol dimetil éter e 18,0 g de ácido dimetilol 15 propriônico. A mistura foi aquecida a 110° C sob vácuo até que os teores tivessem menos de 500 ppm de água. O reator foi resfriado a 50° C e, 0,24 g de dibutil estanho dilaurato foi adicionado. 128,9 g de diisocianato de isoforona foram adicionados durante 30 minutos, seguido por 21,2 g de tetraetileno glicol dimetil éter. A reação foi mantida a 80° C por 3 horas e então a % em peso de 20 NCO foi determinada estando abaixo de 1,1%. A reação foi resfriada a 50° C, então 14,1 g de bis(2-metoxietil) amina foi adicionada durante 5 minutos. Após 1 hora a 60° C, a solução de poliuretano foi invertida na mistura em alta velocidade pela adição de 45% de KOH (15,1 g) e 211,2 g de água, seguido por um adicional de 727,8 g de água.

O poliuretano resultante possuía um número ácido de 20 mg de 25 KOH/ g de sólidos, e a dispersão de poliuretano possuía uma viscosidade de 7,86 cPs, 25,5% em peso de sólidos e um tamanho de partícula de $d_{50} = 47$ nm e $d_{50} = 72$ nm.

EXEMPLO 3

Este exemplo ilustra a preparação de uma dispersão de poliuretano aquoso contendo solvente orgânico a partir do politrimetileno éter glicol, diisocianato de tolueno, reagente iônico de ácido dimetilolpropiônico e 5 terminador de cadeia de bis(2-metoxietil)amina.

Um reator de 2L foi carregado com 166,4 g de PO3G (Mn de 545), 95,8 g de tetraetileno glicol dimetil éter e 21,2 g de ácido dimetilol propiônico. A mistura foi aquecida a 110° C sob vácuo até que os teores tivessem menos de 400 ppm de água. Isto requereu cerca de 35 horas. Então, 10 o reator foi resfriado a 70° C e, durante 30 minutos, 89,7 g de diisocianato tolueno foi adicionado seguido de 15,8 g de tetraetileno glicol dimetil éter. A mistura de reação resultante foi mantida a 80° C por 2 horas, sendo que no final deste tempo a % em peso de NCO foi determinada estando abaixo de 15 1,5%. Então, 12,4 g de bis(2-metoxi etil) amina foram adicionados durante 5 minutos. Após agitar por 1 hora a 60° C, foram removidos 50 g para a análise. A solução de poliuretano remanescente4 foi invertida na mistura em alta velocidade pela adição de uma mistura de 45% de KOH aquoso (15,5 g) e 218,0 g de água, seguido por um adicional de 464 g de água.

O poliuretano resultante possuía um número ácido de 30 mg de 20 KOH/ g de sólidos, e a dispersão de poliuretano possuía uma viscosidade de 17,6 cPs, 22,9% em peso de sólidos e um tamanho de partícula médio de 16 nm com 95% abaixo de 35 nm. Uma amostra seca para a análise possuía um peso molecular por GPC de Mn 7465 e Mw 15.000.

EXEMPLO 4

Este exemplo ilustra a preparação de uma dispersão híbrida de 25 poliuretano/ acrílico. A componente de poliuretano foi preparado a partir do diisocianato de tetrametileno xilileno, ingrediente iônico de ácido dimetilolpropiônico e uma mistura de PO3G, um poliéster/ carbonato diol, 1,4-

butano diol e trimetilol propanol.

Um reator de 2L foi carregado com 135,4 g de PO3G (Mn de 1.217), 222,9 g de VPLS2391 poliéster/ policarbonato diol (Bayer) e 12,8 g de ácido dimetilolpropiônico. A mistura resultante foi seca por aquecimento a 110° C sob vácuo por 1 hora. O reator foi então resfriado a 85° C e, durante um período de 10 minutos, 53,6 g de *m*-tetrametileno xilileno diisocianato foi adicionado seguido por 6,8 g de 1-metil-2-pirrolidinona. A mistura de reação foi agitada a 85° C por 1 hora em cujo tempo a % em peso de NCO foi determinada como sendo abaixo de 0,3%. Então, uma mistura dos seguintes ingredientes foi adicionada durante 10 minutos: 10,64 g de 1,4-butano diol, 2,87 g de trimetilol propane, 8,33 g de hidróxi etil metacrilato, 0,59 g de dibutil estanho dilaurato, 0,23 g de di-*t*-butil-4-metilfenol, 35,7 g de butil acrilato e 35,7 g de isobornil metacrilato. Durante 10 minutos, um adicional de 82,01 g of *m*-tetrametileno xilileno diisocianato foi adicionado seguido por 6,3 g de 1-metil-2-pirrolidinona. A mistura de reação resultante foi mantida a 80° C por 2 horas, em cujo tempo a % em peso de NCO foi determinada como sendo abaixo de 0,5%. O dietanol amina (16,7 g) e 6,5 g de água foram então adicionados, seguido por 6,32 g de dimetil etanol amina. Após 10 minutos, a solução de poliuretano foi invertida sob mistura em alta velocidade com a adição de 1.028 g.

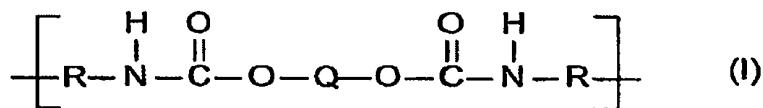
Uma solução de 1,29 g de persulfato de amônio (iniciador de radical livre) em 60 g de água foi adicionada durante 30 minutos para os acrilatos e os metacrilatos e a mistura de reação resultante foi mantida a 80° C por 2 horas. A dispersão foi resfriada e filtrada.

O polímero híbrido resultante possuía um número ácido de 9 mg KOH/ g de sólidos, e a dispersão possuía uma viscosidade de 7,2 cPs, 34,5% de sólidos, um pH de 6,4 e um tamanho de partícula médio de 106 nm com 95% abaixo de 268 nm.

REIVINDICAÇÕES

1. POLIURETANO, que compreende uma cadeia principal polimérica que possui funcionalidade iônica e/ou ionizável incorporada no mesmo, que se liga a e/ou termina dita cadeia principal polimérica, em que a 5 cadeia principal polimérica compreende um ou mais segmentos não iônicos derivados a partir do produto da reação do politrimetileno éter glicol e um poliisocianato.

2. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1, em que pelo menos cerca de 20% em peso de dito poliuretano compreende um ou 10 mais segmentos não iônicos de fórmula geral (I):



em que:

- cada R individualmente é o resíduo de um composto de diisocianato após a abstração dos grupos de isocianato; e
- Q é o resíduo de um diol oligomérico ou polimérico após a 15 abstração dos grupos hidroxila, em que o diol oligomérico ou polimérico é o politrimetileno éter glicol.

3. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, obtido a partir de (a) um componente poliol que compreende pelo menos cerca de 40% em peso de politrimetileno éter glicol, com base no peso do 20 componente de poliol; (b) um componente de poliisocianato que compreende um diisocianato; e (c) um reagente hidrofílico que compreende um composto selecionado a partir do grupo que consiste em (i) um mono ou diisocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável, e (ii) um ingrediente reativo de isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável.

25 4. POLIURETANO, de acordo com a reivindicação 3, em que o componente poliol compreende pelo menos cerca de 90% em peso de

politrimetileno éter glicol.

5. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, em que o politrimetileno éter glicol compreende de cerca de 90% a 100% de unidades repetidas de trimetileno éter.

5 6. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, em que o politrimetileno éter glicol possui grupos finais insaturados no intervalo de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g.

10 7. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, em que o politrimetileno éter glicol possui um número de peso molecular médio de cerca de 200 a cerca de 5.000.

8. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades repetidas de trimetileno éter a partir do 1,3-propanodiol biologicamente derivado.

15 9. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades de trimetileno éter a partir do 1,3-propanodiol possuindo as seguintes características:

20 (1) uma absorção ultravioleta a 220 nm ou inferior a cerca de 0,200 e a 250 nm ou inferior a cerca de 0,075, e a 275 nm ou inferior a cerca de 0,075; e/ou

(2) uma composição possuindo um valor da cor $L^*a^*b^*$ inferior a cerca de 0,15 (ASTM D6290), e uma absorbância a 270 nm inferior a cerca de 0,075; e/ou

(3) uma composição de peróxido inferior a cerca de 10 ppm; e/ou

25 (4) uma concentração de impurezas orgânicas totais (compostos orgânicos exceto o 1,3-propanodiol) inferior a cerca de 400 ppm conforme medido por cromatografia a gás.

10. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações

de 1 a 9, que compreende um teor do grupo iônico de cerca de 5 até cerca de 210 meq/ 100 g de poliuretano.

11. POLIURETANO, de acordo com uma das reivindicações de 1 a 10, em que os grupos iônicos são aniónicos.

5 12. DISPERSÃO AQUOSA, que compreende uma fase contínua que compreende água e uma fase dispersa que compreende um poliuretano dispersível em água, em que o poliuretano dispersível em água é o ionômero de poliuretano, conforme definido em uma das reivindicações de 1 a 11, possuindo a funcionalidade iônica suficiente de modo a gerar o poliuretano
10 dispersível na fase contínua.

13. DISPERSÃO AQUOSA, de acordo com a reivindicação 12, em que a fase dispersa é de cerca de 10% em peso a cerca de 70% em peso do peso total da dispersão.

14. MÉTODO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO
15 AQUOSA, de um ionômero de poliuretano dispersível em água, que compreende as etapas de:

20 (a) fornecer os reagentes que compreendem: (i) um componente de poliol que compreende pelo menos 40% em peso de politrimetileno éter glicol, com base no peso do componente de poliol, (ii) um componente de poliisocianato que compreende um diisocianato, e (iii) um reagente hidrofílico que compreende um composto selecionado a partir do grupo que consiste em (1) um mono ou diisocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável, e (2) um ingrediente reativo de isocianato que contém um grupo iônico e/ou ionizável e (3) suas misturas;

25 (b) reagir (i), (ii) e (iii) na presença de um solvente orgânico miscível em água para formar um pré-polímero de poliuretano funcional de isocianato;

(c) adicionar a água para formar uma dispersão aquosa; e

(d) antes, simultaneamente ou subseqüente à etapa (c), estender a cadeia e/ou terminar a cadeia do pré-polímero funcional de isocianato.

15. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 14, que compreende a etapa adicional de:

5 (e) antes, simultaneamente ou subseqüente à etapa (c), adicionar um agente neutralizante conforme requerido para conferir o poliuretano dispersível no meio aquoso.

16. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 14 ou 15, em que o componente poliol compreende pelo menos cerca de 90% em peso de 10 politrimetileno éter glicol.

17. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 16, em que o politrimetileno éter glicol compreende de cerca de 90% a 100% de unidades repetidas de trimetileno éter.

18. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 17, 15 em que o politrimetileno éter glicol possui grupos finais insaturados no intervalo de cerca de 0,003 a cerca de 0,03 meq/g.

19. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 18, em que o politrimetileno éter glicol possui um número do peso molecular médio de cerca de 200 a cerca de 5.000.

20. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 19, 25 em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades de trimetileno éter a partir do 1,3-propanodiol biologicamente derivado.

21. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 20, 25 em que o politrimetileno éter glicol compreende unidades de trimetileno éter a partir do 1,3-propanodiol possuindo as seguintes características:

(1) uma absorção ultravioleta a 220 nm ou inferior a cerca de 0,200 e a 250 nm ou inferior a cerca de 0,075, e a 275 nm ou inferior a cerca de 0,075; e/ou

(2) uma composição possuindo um valor da cor $L^*a^*b^{**}$ inferior a cerca de 0,15 (ASTM D6290), e uma absorbância a 270 nm inferior a cerca de 0,075; e/ou

(3) uma composição de peróxido inferior a cerca de 10 ppm; e/ou

5 (4) uma concentração de impurezas orgânicas totais (compostos orgânicos exceto o 1,3-propanodiol) inferior a cerca de 400 ppm conforme medido por cromatografia a gás.

22. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 21, em que o poliuretano compreende um teor de grupo iônico de cerca de 5 até 10 cerca de 210 meq/ 100 g de poliuretano.

23. MÉTODO, de acordo com uma das reivindicações 14 a 22, em que os grupos iônicos do poliuretano são aniónicos.

RESUMO**“POLIURETANO, DISPERSÃO AQUOSA E MÉTODO PARA A
PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA”**

A presente invenção se refere aos ionômeros de poliuretano com
5 base em politrimetileno éter glicol (“PO3G”), dispersões aquosas de tais
poliuretanos, e à sua fabricação e utilização.