



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

**(11) PI 0621754-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 30/05/2006

**(45) Data de Concessão:** 16/05/2017



**(54) Título:** MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA PELÍCULA DE POLIURETANO COMPÓSITA ELASTOMÉRICA FLEXÍVEL, E, PELÍCULA DE POLIURETANO COMPÓSITA ELASTOMÉRICA FLEXÍVEL

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/75; B29C 67/24; B32B 27/40; C08G 18/28

**(73) Titular(es):** RECTICEL AUTOMOBILSYSTEME GMBH

**(72) Inventor(es):** KRISTOF BENOIT; PETER DE WILDE; GEERT VAN HOUCKE; KOEN VANLANDSCHOOT; YVAN VANLUCHENE; HUGO DE WINTER

“MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA PELÍCULA DE POLIURETANO COMPÓSITA ELASTOMÉRICA FLEXÍVEL, E, PELÍCULA DE POLIURETANO COMPÓSITA ELASTOMÉRICA FLEXÍVEL”

5                   A presente invenção se refere a um método para a produção de uma película de poliuretano compósita elastomérica flexível que compreende uma primeira e uma segunda camada de poliuretano flexível que se aderem uma a outra. As camadas de poliuretano possuem respectivamente um primeiro e um segundo módulo de flexão e a película  
10 composta destas duas camadas de um módulo de flexão médio que é menor do que 30 MPa, preferivelmente menor do que 25 MPa e mais preferivelmente menor do que 20 MPa. A primeira camada de poliuretano é obtida pela pulverização de uma primeira mistura de reação de poliuretano em uma superfície de molde e a segunda camada de poliuretano pela  
15 pulverização de uma segunda mistura de reação de poliuretano em pelo menos uma parte da camada da primeira mistura de reação de poliuretano. Visto que os poliisocianatos aromáticos permitem obter elastômeros de poliuretano mais flexíveis do que os poliisocianatos alifáticos, a segunda mistura de reação de poliuretano compreende pelo menos um poliisocianato  
20 aromático.

                  As películas de poliuretano são usadas principalmente em partes de remate de interiores de veículos automotivos, mais particularmente em painéis de instrumento, painéis de acesso, consoles, tampas de porta-luva, etc. Em tais aplicações a película de poliuretano é aderida a um substrato  
25 rígido por meio de uma camada de espuma traseira semi-rígida intermediária, que é situada entre a película elastomérica e o substrato. A camada de espuma traseira possui uma densidade que é mais baixa do que 200 kg/m<sup>3</sup> e que está geralmente compreendida entre 120 e 180 kg/m<sup>3</sup>. A presença de tal camada de espuma traseira permite picotar a película de poliuretano resilientemente de

modo que um toque suave é fornecido na parte de remate. Um aspecto essencial da película de poliuretano elastomérico é nesta circunstância aquele que deve ser suficientemente flexível, isto é, deve ter um módulo de flexão que seja pelo menos menor do que 30 MPa.

5                   As misturas de reação de poliuretano adequadas para a pulverização de películas de poliuretano elastomérico flexíveis são divulgadas, por exemplo, na EP-B-0 379 246. As composições divulgadas nesta patente se baseiam em isocianatos alifáticos e resultam em poliuretanos estáveis a luz que não requerem um revestimento em molde (ou uma etapa de  
10 pós-pintura) para evitar a descoloração da película. As formulações de poliuretano alifático Colo-Fast® (composto de uma mistura de Polyfast® e Isofast®: marcas comerciais da Recticel) que foram produzidos de acordo com os ensinamentos desta patente, permitiram obter películas de poliuretano flexíveis tendo um módulo de flexão, medido de acordo com ASTM D790-  
15 03, entre 20 e 30 MPa. Estas formulações ainda tiveram um tempo de cura relativamente curto que foi tipicamente menor do que 180 segundos, isto é, as películas produzidas com estas formulações tinham estabelecido uma resistência a verde suficiente dentro de um tal tempo de cura de modo que elas puderam ser removidas da superfície do molde sem produzir deformações  
20 remanescentes da película.

Um problema com estas formulações de poliuretano alifático é, no entanto, que os catalisadores de organochumbo que foram usados neste particular são ou serão proibidos no futuro por causa de regulamentos ambientais. Formulações alternativas estão agora disponíveis em que o  
25 catalisador de organochumbo é substituído, por exemplo, por uma combinação de um organobismuto e um catalisador de organoestanho, e opcionalmente ainda em combinação com um catalisador de organozinco (ver, por exemplo, a WO 2004/0009005). Embora tais combinações de catalisador também permitam obter tempos de cura de 180 segundos ou

menos, elas produzem uma rede de poliuretano um pouco diferente resultando em películas de poliuretano mais inflexíveis, mais particularmente em películas de poliuretano tendo um módulo de flexão de cerca de 40 MPa ou ainda mais elevado.

5                    Uma outra desvantagem de substituir o catalisador de organochumbo por outros catalisadores de organometal é que da mesma forma a emissão de compostos orgânicos voláteis do elastômero de poliuretano é desse modo aumentada. Como divulgado na WO 2004/000905, a emissão pode ser reduzida mediante o uso de catalisadores especiais de  
10                    organobismuto ou organoestanho em que o átomo de metal é ligado aos grupos orgânicos de cadeia longa tais como grupos de oleíla, linoleíla ou linoleníla. Na prática, entretanto, o uso destes catalisadores pode fornecer problemas de processamento devido a uma compatibilidade inferior na mistura de poliol em que eles são adicionados. A emissão de compostos  
15                    orgânicos voláteis pode ainda ser reduzida mediante o aumento do índice de NCO que resulta, no entanto, em elastômeros de poliuretano mais inflexíveis, tendo, por exemplo, um módulo de flexão de cerca de 55 MPa.

                    Em lugar de produzir as películas de poliuretano a partir de formulações de poliuretano alifático, também é possível produzi-las de  
20                    formulações de poliuretano aromático, isto é, de formulações de poliuretano do componente de isocianato do qual compreende um poliisocianato aromático em lugar de um alifático. Com divulgado, por exemplo, na EP-B-1 079 962, tais formulações de poliuretano aromático possuem vantagens importantes sobre as formulações de poliuretano alifático. As formulações de  
25                    poliuretano aromáticas produzem elastômeros de poliuretano tendo propriedades físicas particularmente melhores tais como resistências de tensão e ao rasgamento mais elevadas e melhor capacidade de alongamento e de se “dobrar a frio”. Elas também são mais baratas e possuem taxas de cura mais rápidas e conseqüentemente tempos de desmoldagem mais curtos do que as

formulações de poliuretano alifático. Conseqüentemente, elas não requerem um catalisador de organochumbo para alcançar um tempo de desmoldagem curto. Além do mais, elas não liberam compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou pelo menos consideravelmente menos do que os poliuretanos alifáticos.

5                    Uma desvantagem de elastômeros de poliuretano aromático é, no entanto, que eles se tornam menos estáveis após a exposição prolongada à luz de modo que eles devem ser protegidos da exposição direta à luz solar por meio de uma camada de revestimento externa. Esta camada de revestimento é preferivelmente uma camada de revestimento em molde que é aplicada na  
10 superfície do molde antes da pulverização da formulação de poliuretano aromático neste. A camada de revestimento é baseada em solvente ou água e possui uma espessura de menos do que cerca de 40 microns. Os revestimentos em molde com base em solvente possuem a desvantagem de liberar compostos orgânicos voláteis (VOCs) enquanto os revestimento em molde  
15 com base em água requerem tempos de secagem consideravelmente mais longos mesmo quando se usa uma fonte térmica como divulgado na EP-B-1 079 962.

Em lugar de produzir a película de poliuretano de uma camada de poliuretano, também é conhecido de diferentes pedidos de patente, em  
20 particular da US 2006/0008622 e US 2006/0091574, produzir películas de poliuretano compósitas compreendendo uma camada de poliuretano externa tendo uma densidade mais elevada do que  $850 \text{ kg/m}^3$ , e uma camada de poliuretano expandida, tendo uma densidade entre 100 e  $750 \text{ kg/m}^3$ . A camada de poliuretano expandida compreende um elastômero de poliuretano  
25 aromático enquanto a camada de poliuretano externa pode ser produzida de um elastômero de poliuretano aromático ou alifático. Quando a camada de poliuretano externa for produzida de um elastômero de poliuretano aromático, ainda deve ser fornecido com um revestimento que inibe a luz do sol e/ou outra luz ultravioleta de alcançar a camada de poliuretano externa. Embora

estes documentos da técnica anterior não mencionam qualquer flexibilidade das películas de poliuretano compósitas, ficará claro que quando uma película altamente flexível for produzida, em particular uma película tendo um módulo de flexão menor do que 30 MPa ou mesmo ainda menor, uma pessoa versada  
5 produzirá as películas compósitas divulgadas nestes pedidos de patente US totalmente de elastômeros de poliuretano aromático.

Um objetivo da presente invenção é então fornecer um novo método para a produção de uma película de poliuretano compósita que possui uma flexibilidade elevada, isto é, um módulo de flexão que é menor do que 30  
10 MPa ou ainda menor, e que é livre de chumbo, mas que não requer uma camada de revestimento para tornar a película de poliuretano compósita estável a luz.

Para esta finalidade o método de acordo com a invenção é caracterizado pelo fato de que:

15 - a primeira mistura de reação de poliuretano usada para produzir a primeira camada de poliuretano é composta de componentes compreendendo pelo menos um componente de isocianato, componentes reativos a isocianato e um componente catalisador, o componente de isocianato sendo composto de pelo menos um isocianato tendo pelo menos  
20 dois grupos de NCO que não são diretamente ligados a um grupo aromático, e o componente catalisador sendo substancialmente livre de chumbo;

- o módulo de flexão da primeira camada de poliuretano é maior do que dito módulo de flexão médio, mas menor do que 35 MPa e preferivelmente menor do que 30 MPa;

25 - o módulo de flexão da segunda camada de poliuretano é menor do que o módulo de flexão médio da película compósita; e

- a primeira e a segunda misturas de reação de poliuretano são pulverizadas em tais quantidades em que a primeira camada de poliuretano possui um primeiro peso superficial maior do que  $0,1 \text{ kg/m}^2$  e a segunda

camada de poliuretano um segundo peso superficial maior do que  $0,3 \text{ kg/m}^2$ , a relação entre o primeiro e o segundo peso superficial sendo ainda selecionado de modo que dito módulo de flexão médio seja alcançado.

Devido ao fato de que a primeira ou externa camada de poliuretano é uma camada de poliuretano alifático, não requer um revestimento para torná-la estável a luz. Conseqüentemente, não é necessário fornecer equipamento de pulverização separado para pulverizar o revestimento no molde. Além disso, não existe nenhum tempo de ciclo adicional necessário para aplicar e cortar a corrente repentinamente do solvente (que pode ser com base em água) do revestimento no molde, de modo que a primeira mistura de reação de poliuretano e subseqüentemente também a segunda mistura de reação podem ser imediatamente pulverizadas. De acordo com a invenção foi observado que mesmo com uma camada de poliuretano alifático relativamente rígida, tendo um módulo de flexão de até 35 MPa, uma película de poliuretano elastomérico compósita pode ser produzida a qual possui um módulo de flexão mais baixo do que 30 MPa ou ainda mais baixo mediante a combinação da camada de poliuretano alifático com uma camada de poliuretano aromático mais flexível e mediante o preparo da camada de poliuretano alifático suficientemente fina com respeito à camada de poliuretano aromática. Da mesma forma foi observado que a emissão de compostos orgânicos voláteis da película de poliuretano compósita é consideravelmente reduzida comparado com uma película de poliuretano tendo a mesma espessura, mas produzida inteiramente do elastômero de poliuretano alifático.

Em uma forma de realização preferida do método de acordo com a invenção, a pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano é iniciada pelo menos 90 segundos, preferivelmente pelo menos 60 segundos após ter interrompido a pulverização da primeira mistura de reação de poliuretano.

Foi observado muito surpreendentemente que quando a pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano aromático sobre a primeira mistura de reação antes de ser curada, a sua cura é acelerada. Uma possível explicação para esta descoberta em que os componentes mais reativos da segunda mistura de reação de poliuretano podem penetrar na camada da primeira mistura de reação de poliuretano de modo que um pouco das redes de poliuretano de interpenetração são formadas. Uma importante vantagem da cura acelerada da primeira camada de poliuretano é que formulações de poliuretano menos reativas para esta camada podem ser usadas sem aumentar o tempo de ciclo de produção. De fato, a pulverização e cura da segunda camada de poliuretano aromático requer de qualquer maneira também uma quantidade mínima de tempo (por exemplo, 180 segundos ou ainda um pouco mais). Uma pessoa versada não é assim ou de qualquer forma menos embaraçada por um tempo de cura máximo quando se muda a formulação de poliuretano para produzir o elastômero de poliuretano alifático mais flexível e/ou para reduzir a sua emissão. Na verdade, uma formulação de poliuretano mais flexível requer menos reticulação e é desta maneira geralmente menos reativa do que as formulações de poliuretano mais rígidas. Quanto à emissão, é possível para simplificar reduzir a quantidade de catalisadores de organometal na mistura de reação PU para produzir a primeira camada, de modo que uma emissão mais baixa de compostos orgânicos voláteis seja alcançada. Alguns dos catalisadores de organometal, em particular o catalisador de organoestanho, ainda podem ser omitidos.

Em uma forma de realização vantajosa do método de acordo com a invenção, os componentes reativos a isocianato da primeira mistura de reação de poliuretano compreendem um flexibilizador que reduz o módulo de flexão da primeira camada de poliuretano. O flexibilizador compreende pelo menos um grupo reativo a isocianato e opcionalmente um ou mais de outros grupos reativos a isocianato que são menos reativos do que dito grupo reativo

a isocianato de modo que pelo menos uma parte deles não reajam com os grupos de isocianato durante a cura da mistura de reação de poliuretano, o flexibilizador compreendendo mais preferivelmente um flexibilizador monofuncional que compreende apenas um grupo reativo a isocianato.

5 Embora o flexibilizador seja geralmente adicionado na mistura de polioliol, também pode ser adicionado na mistura de isocianato. Visto que a quantidade de flexibilizador é consideravelmente menor do que a quantidade de poliisocianato, a maioria do produto de adição produzido de poliisocianato e flexibilizador ainda terá grupos de NCO livres de modo que serão  
10 incorporados na rede de poliuretano.

A presença de um flexibilizador aumenta o tempo de cura da mistura de reação, mas quando se pulveriza a segunda mistura de reação de poliuretano aromático suficientemente mais cedo, o tempo de cura é reduzido pela interação entre ambas as misturas de reação como explicado mais acima.

15 Em uma outra forma de realização vantajosa do método de acordo com a invenção, a primeira mistura de reação de poliuretano contém um catalisador de organobismuto e é substancialmente livre de estanho ou contém menos do que 600, preferivelmente menos do que 400 e mais preferivelmente menos do que 200 ppm de estanho.

20 Foi observado que especialmente a quantidade do catalisador de organoestanho pode ser reduzida ou que o catalisador de organoestanho pode ainda ser omitido visto que o catalisador de organoestanho é principalmente eficaz para fornecer uma cura eficaz no final da reação de polimerização enquanto o catalisador de organobismuto fornece uma cura  
25 inicial rápida.

Em mais uma outra forma de realização vantajosa do método de acordo com a invenção, o componente de isocianato e os componentes reativos a isocianato de dita primeira mistura de reação de poliuretano são deixados reagir de acordo com um índice de NCO mais elevado do que 90,

preferivelmente mais elevado do que 95, mais preferivelmente mais elevado do que 100 e o mais preferível mais elevado do que 105, o índice de NCO sendo preferivelmente mais baixo do que 120.

5 Tais índices de NCO mais elevados também aumentam o tempo de cura da mistura de reação. Eles, no entanto, permitem obter uma rede de poliuretano mais perfeita, desse modo reduzindo a liberação de compostos voláteis para fora do elastômero de poliuretano. Os índices de NCO mais elevados foram agora observados de também reduzir a sensação “semelhante a borracha” indesejada do elastômero de poliuretano. Devido ao  
10 fato de que eles possuem um efeito negativo sobre a flexibilidade do elastômero de poliuretano, eles são preferivelmente usados em combinação com um flexibilizador. Naturalmente isto leva a tempos de cura ainda mais longos, mas como explicado mais acima, os tempos de cura podem ser mais uma vez facilmente reduzidos mediante a pulverização da segunda mistura de  
15 reação de poliuretano suficientemente no princípio antes da primeira camada de reação de poliuretano apenas parcialmente curada.

A presente invenção também diz respeito a uma película de poliuretano compósita elastomérica flexível que pode ser obtida pelo método de acordo com a invenção.

20 Em uma forma de realização preferida da película de poliuretano de acordo com a invenção, a segunda película de poliuretano é de modo interfacial quimicamente ligada através das ligações de uretano na primeira camada de poliuretano.

25 Esta é a consequência do fato de que a segunda mistura de reação de poliuretano é pulverizada sobre a camada da primeira mistura de reação de poliuretano quando esta primeira mistura de reação de poliuretano ainda contiver alguns grupos de isocianato reativos ou reativos a isocianato. Desta maneira, ambas as camadas de poliuretano são muito fortemente conectadas uma com a outra.

Em uma forma de realização preferida da película de poliuretano de acordo com a invenção, a segunda camada de poliuretano possui uma densidade de menos do que  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente menos do que  $550 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de menos do que  $500 \text{ kg/m}^3$  e possui  
5 uma dureza Shore A menor do que 30, preferivelmente menor do que 25 e mais preferivelmente menor do que 20.

Em combinação com a alta flexibilidade da primeira ou externa camada de poliuretano, tais densidades baixas e dureza Shore A da segunda camada permitem obter uma película única sensível ao toque ou de  
10 alta qualidade. Mais particularmente, uma assim chamada “Schiebe-Effekt” (expressão Alemã que indica a possibilidade de uma ação de cisalhamento) pode ser obtida, que é requerida para obter uma película que tenha a sensação de couro natural, isto é, um assim chamado “toque de couro”.

Outras particularidades e vantagens da invenção se tornarão  
15 evidentes a partir da seguinte descrição de algumas formas de realização particulares do método e da película de poliuretano compósita de acordo com a presente invenção. Os numerais de referência usados nesta descrição se referem aos desenhos anexos em que:

a Figura 1 esquematicamente ilustra a etapa de pulverização da  
20 primeira mistura de reação de poliuretano em uma superfície de molde;

a Figura 2 ilustra a etapa de pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano aromático sobre a camada pulverizada da primeira mistura de reação;

a Figura 3 ilustra a película de poliuretano compósita da  
25 superfície de molde após a cura das duas misturas de reação de poliuretano; e

a Figura 4 mostra um vista em corte transversal esquemática através de uma parte de remate que compreende a película de poliuretano compósita aderida por meio de uma camada de espuma traseira intermediária de um substrato rígido.

A invenção diz respeito a um método para a produção de uma película de poliuretano compósita elastomérica flexível que possui um peso superficial médio (determinado pela divisão da massa total da película pela área superficial de sua superfície frontal) de pelo menos  $0,6 \text{ kg/m}^2$  e um módulo de flexão médio que é menor do que 30 MPa, preferivelmente menor do que 25 MPa e mais preferivelmente menor do que 20 MPa. Este módulo de flexão, e os módulos de flexão das diferentes camadas de poliuretano elastomérico, são medidos de acordo com ASTM D790-03. Para a película compósita, um módulo de flexão médio é indicado visto que a espessura das camadas de composição pode diferir um pouco de lugar para lugar resultando em diferentes módulos de flexão (mediante a determinação do módulo de flexão médio, a área superficial das áreas tendo um módulo de flexão deve ser levada em conta, isto é, a média é uma média ponderada da área superficial).

O método para a produção da película de poliuretano compósita compreende a etapa de pulverização de uma camada de uma primeira mistura de reação de poliuretano 1 por meio de uma pistola de pulverização 2 em uma superfície de molde 3 (Figura 1) e a etapa de pulverização de uma segunda mistura de reação de poliuretano 4 em pelo menos uma parte da camada da primeira mistura de reação 1 (Figura 2). Isto pode ser feito por meio da mesma pistola de pulverização 2 ou por meio de uma pistola de pulverização diferente. A segunda mistura de reação 4 também pode ser pulverizada em partes da superfície do molde 3 que não foram cobertas com a primeira mistura de reação. Isto pode, por exemplo, ser feito em áreas da pele que não estarão visíveis ou que ainda serão cortadas. Desta maneira, o custo da película pode ser reduzida visto que a segunda mistura de reação de poliuretano é menos dispendiosa do que a primeira mistura de reação. A superfície do molde é preferivelmente aquecida para acelerar a cura de ambas as misturas de reação, em partícula para uma temperatura entre 30 e 100 °C e preferivelmente para uma temperatura entre 60 e 65 °C. Após as

duas misturas de reação 1, 4 serem curadas, isto é, após a película compósita ter uma resistência a verde suficiente, podem ser removidas da superfície do molde. A película compósita assim produzida (ver a Figura 3) compreende uma primeira camada de poliuretano elastomérico 5 e uma segunda camada de poliuretano elastomérico 6 que se adere à primeira camada de poliuretano 5.

Antes de remover a película compósita da superfície de molde 3, também é possível submeter a película a um assim chamado processo de espuma traseira direta. Em um tal processo uma formulação de espuma de poliuretano é despejada ou de outra maneira aplicada sobre a parte de trás da segunda camada de poliuretano 6 e é deixada fazer espuma entre a pele e um substrato rígido 7 de modo que a pele é aderida ao substrato rígido através desta camada de espuma intermediária 8. Esta camada de espuma traseira é preferivelmente uma camada de espuma semi-rígida para que se forme um acolchoado sólido suficiente na frente do substrato rígido para fornecer alguma proteção para o motorista do carro e qualquer passageiro no caso de colisões.

A pulverização das duas misturas de reação de poliuretano pode ser feita por meio das técnicas e esguichos de pulverização divulgados na EP-B-0 303 305 e na EP-B-0 389 014. As duas misturas de reação são substancialmente livres de solvente ou contêm apenas uma quantidade de solvente muito limitada, em particular menos do que 5 % (em peso) e preferivelmente menos do que 3 % (em peso). Um aspecto essencial do método de acordo com a presente invenção é que a primeira mistura de reação de poliuretano 1 é composta de componentes compreendendo pelo menos um componente de isocianato, componentes reativos ao isocianato e um componente catalisador e que o componente de isocianato é composto de pelo menos um isocianato tendo pelo menos dois grupos de NCO que não são diretamente ligados a um grupo aromático. Desta maneira, o elastômeros de

poliuretano é um assim chamado elastômero de poliuretano alifático. Um outro aspecto essencial é que o componente catalisador é substancialmente livre de chumbo. Isto significa que nenhum chumbo está presente no elastômero de poliuretano produzido ou apenas alguns traços que não são detectáveis pelas técnicas convencionais, em particular traços de menos do que 5 ppm, mais particularmente de menos do que 1 ppm do chumbo elementar.

Ao contrário da primeira mistura de reação de poliuretano 1, a segunda mistura de reação de poliuretano 4 compreende pelo menos um poliisocianato aromático. Preferivelmente o componente de isocianato da segunda mistura de reação de poliuretano exclusivamente compreende um tal poliisocianato ou poliisocianatos aromáticos, mas também é possível que um ou mais poliisocianatos alifáticos também estejam presentes. Além do mais, é possível que a composição da segunda camada de poliuretano mude em uma direção para longe da primeira camada de modo que mais próximo da primeira camada ele compreenda mais resíduos de isocianato alifáticos do que em seu lado direcionado para longe da primeira camada. Uma mudança gradual pode ainda ser obtida quando se substitui o componente de isocianato alifático da primeira camada gradualmente pelo componente de isocianato aromático durante o processo de pulverização da segunda camada. É além disso possível mudar apenas a mistura de isocianato quando se pulveriza a segunda camada, ou se muda também o isocianato como a mistura de poliol, gradual ou não gradualmente, quando se pulveriza a segunda camada.

A primeira mistura de reação de poliuretano alifático 1 é formulada em uma tal maneira que a primeira camada de poliuretano 5 possui um módulo de flexão menor do que 35 MPa e preferivelmente menor do que 30 MPa. Devido ao fato de que a segunda camada de poliuretano aromático 6 possuir um módulo de flexão mais baixo, o módulo de flexão médio da película compósita está situado entre os dois módulos de flexão de ambas as

camadas de poliuretano 5 e 6. O módulo de flexão médio da película compósita pode desta maneira ser controlado pela seleção da relação entre a espessura da primeira camada de poliuretano e a espessura da segunda camada de poliuretano ou mais particularmente entre o peso superficial da primeira camada de poliuretano 5 e o peso superficial da segunda camada de poliuretano 6. A primeira ou externa camada de poliuretano 5 deve ter um peso superficial de pelo menos  $0,1 \text{ kg/m}^2$  para fornecer uma cobertura suficiente da segunda camada enquanto a segunda camada de poliuretano 6 deve ter um peso superficial de pelo menos  $0,3 \text{ kg/m}^2$  em vista do aumento da flexibilidade da película e também em vista da redução do tempo de ciclo de produção (devido ao tempo de cura mais curto desta camada aromática e o efeito desta camada sobre a cura da primeira mistura de reação de poliuretano). O peso superficial da primeira camada de poliuretano 5 é preferivelmente maior do que  $0,2 \text{ kg/m}^2$ , mais preferivelmente maior do que  $0,3 \text{ kg/m}^2$  e o peso superficial da segunda camada de poliuretano 6 é preferivelmente maior do que  $0,4 \text{ kg/m}^2$ , mais preferivelmente maior do que  $0,5 \text{ kg/m}^2$ .

Em vista da aceleração da cura da primeira mistura de reação 1, a pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano 4 é preferivelmente iniciada o mais tardar 90 segundos, mais preferivelmente o mais tardar 60 segundos e o mais preferível o mais tardar 40 segundos após ter parado a pulverização da primeira mistura de reação de poliuretano. Quando um equipamento de pulverização diferente for usado para a pulverização da segunda mistura de reação, a sua pulverização pode ainda ser iniciada antes que a primeira camada de poliuretano seja completamente pulverizada. Por outro lado, quando se pulveriza com a mesma pistola de pulverização 2 que é conectada através de válvulas de diferentes matérias primas, é possível alterar sem qualquer interrupção da primeira mistura de reação para a segunda mistura de reação (opcionalmente de forma gradual).

Isto pode ser feito mediante a mudança da mistura tanto de isocianato quanto do poliol ou opcionalmente mediante a mudança de apenas a mistura de poliol. Uma vantagem importante de iniciar a pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano mais reativa suficientemente no início após ter pulverizado a primeira mistura de reação de poliuretano menos reativa, é que desta maneira a cura da primeira mistura de reação é acelerada. Isto permite assim utilizar misturas de reação de poliuretano ainda menos reativas que possuem melhores propriedades especialmente com respeito à flexibilidade, emissão ou turvação, teor de metal pesado, etc.

A primeira mistura de reação pode compreender em particular os seguintes componentes:

A) um componente de isocianato composto de pelo menos um composto de isocianato tendo pelo menos dois grupos de NCO que não são diretamente ligados a um grupo aromático;

B) componentes reativos a isocianato compreendendo

b1) um componente contendo hidrogênio ativo composto de pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo tendo:

grupos funcionais compreendendo grupos de OH, grupos de NH e/ou grupos de  $\text{NH}_2$  primários e/ou secundários;

uma funcionalidade nominal de 2 a 8; e

um peso equivalente entre 100 e 4000, preferivelmente entre 500 e 2000;

b2) de cerca de 0 a cerca de 30 partes, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 30 partes, per 100 partes de componentes b1, b2 e b3, de

um componente prolongador de cadeia e/ou reticulador composto de pelo menos um prolongador de cadeia e/ou pelo menos um reticulador tendo um peso equivalente menor do que 100, os grupos funcionais dos quais são grupos de OH, pelo menos 50 % dos quais são grupos de OH primários e a funcionalidade dos quais é de 2 a 6; e/ou

b3) um componente iniciador de amina que forma um sistema co-catalítico com o componente catalisador C e que é composto de pelo menos um iniciador de amina que possui uma funcionalidade de 2 a 6 e um peso equivalente mais baixo ou igual a 200 e que compreende pelo menos um grupo de  $\text{NH}_2$  ou  $\text{NH}$  alifático ou alicíclico; e

C) um componente catalisador que é substancialmente livre de chumbo e que compreende pelo menos um catalisador de organobismuto (III).

Além destes componentes, a primeira mistura de reação geralmente compreenderá pigmentos e/ou colorantes.

O componente de isocianato pode compreender um composto de isocianato ou uma mistura de compostos de isocianato. Os compostos de isocianato adequados podem ser muito diferentes. Um aspecto essencial dos compostos de isocianato é que eles compreendem pelo menos dois grupos de  $\text{NCO}$  que não são diretamente ligados a um grupo aromático. Desta maneira o material de poliuretano obtido pode ser produzido estável a luz. O componente de isocianato compreende preferivelmente monômeros ou trímeros de IPDI (isoforonadiisocianato) ou uma mistura destes, a mistura de monômero/trímero de IPDI tendo preferivelmente um teor de  $\text{NCO}$  entre 24,5 e 34 % em peso. Opcionalmente, um pré-polímero de isocianato, em que uma parte dos grupos de  $\text{NCO}$  já reagiu com um composto contendo hidrogênio ativo, também pode ser usado. Em lugar de IPDI outros isocianatos “não aromáticos” podem ser usados tais como TMXDI, HDI, H6XDI e H12MDI ou derivados destes. Estes isocianatos são descritos na EP-B-0 379 246, cuja descrição é aqui incluída por meio de referência.

Os componentes reativos a isocianato compreendem, antes de mais nada, um componente contendo hidrogênio ativo. Este componente é composto de um ou mais compostos contendo hidrogênio ativo que possuem um peso equivalente entre 100 e 4000 e uma funcionalidade nominal de 2 a 8. Estes compostos contendo hidrogênio ativo são preferivelmente polióis de

poliéter com grupos de OH terminais preparados pela poliadição de óxido de propileno e/ou óxido de etileno em iniciadores de peso molecular baixo com grupos de OH, NH e/ou NH<sub>2</sub> tendo uma funcionalidade de 2 a 8. Esta funcionalidade corresponde à funcionalidade nominal do poliálcool de poliéter.

5 Preferivelmente a funcionalidade nominal do composto contendo hidrogênio ativo é de 2 a 4. Em vista da reatividade do composto contendo hidrogênio ativo é de 2 a 4. Em vista da reatividade do composto contendo hidrogênio ativo, preferivelmente pelo menos 50 %, e mais preferivelmente pelo menos 70 % dos grupos de OH reativos a isocianato são grupos de OH primários.

10 Em lugar ou além dos grupos de OH, os compostos contendo hidrogênio ativo também podem conter grupos de NH ou NH<sub>2</sub> reativos a isocianato. Exemplos de tais compostos são os assim chamados Jeffamines da Texaco.

15 Outros tipos de compostos contendo hidrogênio ativo são os poliésteres de poliéter que formam produtos de condensação de éster de ácidos dicarboxílicos com poliálcoois de peso molecular baixa tendo uma funcionalidade de 2 a 8, preferivelmente de 2 a 4, correspondendo à funcionalidade nominal do poliálcool de poliéster.

20 Outros compostos contendo hidrogênio ativo adequados são os glicóis de politetrametileno éter (PTMG), que são politetraidrofuranos com grupos de OH 100 % primários, e que possuem uma funcionalidade nominal de 2 e um número de hidróxi de 35 a 200.

25 Os componentes reativos a isocianato ainda compreendem um componente reticulador e/ou prolongador de cadeia composto de pelo menos um reticulador e/ou de pelo menos um prolongador de cadeia e/ou o reticulador possui um peso equivalente menor do que 100. A presença de um tal reticulador e/ou prolongador de cadeia é normalmente, mas nem sempre, requerida. É utilizado em uma quantidade de 0 a cerca de 30 partes, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 30 partes, per 100 partes de

componentes b1, b2 e b3.

Os reticuladores preferidos típicos ou prolongadores de cadeia com apenas grupos de OH ativos, que possuem uma funcionalidade de 2 a 4, um número de hidroxila mais elevado do que 250 e uma concentração de grupo de OH primário mais elevado do que 50 %, são etileno glicol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina, trimetiloletano, pentaeritrol, bisfenol A e ciclo-hexanodimetanol, e também possíveis produtos de adição de todos estes exemplos com menos do que 5 ou com 5 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno per mol de prolongador/reticulador de cadeia.

Os componentes reativos a isocianato finalmente podem compreender um componente iniciador de amina que forma um sistema co-catalítico com o componente catalisador C. Tais iniciadores são descritos, inter alia, na US-A-4 150 206 e US-A-4 292 411, contanto que uma funcionalidade mínima de 2 seja requerida.

As alcanolaminas ou poliaminas alifáticas ou alicíclicas, tendo um grupo de amino não diretamente ligado a um anel aromático são geralmente consideradas a este respeito. O número de grupos de NH e/ou NH<sub>2</sub> é pelo menos 2, se nenhum grupo de OH estiver presente e, pelo menos 1 se os grupos de OH estiverem presentes. O número total de grupos reativos, formados por -NH-, -NH<sub>2</sub> ou -OH, principalmente varia entre 2 e 5.

Os compostos preferidos típicos, particularmente os compostos alifáticos tendo uma funcionalidade de 2 a 4, são os que seguem: monoetanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, etilenodiamina, isofofnadiazina, N,N'-dimetil(dietyl)-etilenodiamina, 2-amino-2-metila (ou etil)-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil (etil)-1,3-propanodiol.

"Jeffamines" (Texaco) (produtos de adição de óxido de propileno tendo principalmente grupos de NH<sub>2</sub> primário ou HN secundário

terminais – funcionalidade de 2 a 3). Os produtos de adição de óxido de propileno e/ou óxido de etileno no iniciador de etilenodiamina (2 a 8 moles/mol de etilenodiamina).

A composição também pode conter aditivos apropriados, incluindo, por meio de exemplo e sem limitação, qualquer combinação dos seguintes: estabilizantes térmicos e de luz ultravioleta, estabilizantes de pH, antioxidantes, agentes de turvação, tensoativos, negro de fumo, agentes tixotrópicos (por exemplo, sílica amorfa), e cargas tais como partículas de argila.

Os componentes mencionados acima da formulação de poliuretano estável a luz já foram descritos com maiores detalhes na EP-B-0 379 246, cuja descrição é aqui incluída por meio de referência.

O componente catalisador é como descrito livre de chumbo, mas pode de outra maneira conter todos os catalisadores como divulgado na EP-B-0 379 246. Estes catalisadores incluem catalisadores de organobismuto, catalisadores de organoestanho (incluindo Sn(IV) carboxilatos, dicarboxilatos de dialquildistanoxano e haletos de alquilestano) e os assim chamados de catalisadores alcalinos (tais como alcanos de diazobiciclo). Os catalisadores de organometal especiais, incluindo também catalisadores de organozinco, que podem ser usados pra reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis são ainda apresentados na WO 2004/000905. A descrição destes catalisadores também é aqui incorporada por referência.

No método de acordo com a invenção, o uso é preferivelmente feito de pelo menos um catalisador de organobismuto (III), mais particularmente de octoato de bismuto, neodecanoato de bismuto ou oleato de bismuto. Embora também seja possível utilizar um catalisador de organoestanho, a quantidade deste catalisador pode ser reduzida em vista da cura acelerada fornecida pela pulverização prematura da segunda mistura de reação de poliuretano. De modo a reduzir a quantidade de metais pesados no

elastômero de poliuretano e/ou a emissão de compostos orgânicos voláteis, a primeira mistura de reação de poliuretano é substancialmente livre de estanho ou contém menos do que 600, preferivelmente menos do que 400 e mais preferivelmente menos do que 200 ppm do estanho elementar.

5 Da mesma forma em vista da redução da emissão, o componente de isocianato e os componentes reativos a isocianato são misturados em uma tal relação de um com o outro que o índice de NCO da primeira mistura de reação de poliuretano é mais elevado do que 90, preferivelmente mais elevado do que 95, mais preferivelmente mais elevado  
10 do que 100 e o mais preferível mais elevado do que 105, o índice de NCO sendo preferivelmente mais baixo do que 120. Também foi observado que com um tal índice de NCO elevado, a “sensação semelhante à borracha” da película também pode ser reduzida. Uma desvantagem de tais valores de NCO elevados é, entretanto, o tempo de cura aumentado e a flexibilidade reduzida.

15 Para alcançar a flexibilidade requerida da primeira camada de poliuretano, os componentes reativos a isocianato da primeira mistura de reação de poliuretano preferivelmente compreendem pelo menos um flexibilizador que reduz o módulo de flexão da primeira camada de poliuretano e que compreende pelo menos um grupo reativo a isocianato. Este  
20 grupo garante que o flexibilizador é incorporado na rede de poliuretano de modo que não possa migrar. Os flexibilizadores mais adequados são monofuncionais e compreendem apenas um grupo reativo a isocianato. Outros flexibilizadores podem, no entanto, conter um ou mais de outros grupos reativos a isocianato que são menos reativos do que dito grupo reativo a  
25 isocianato de modo que pelo menos uma parte deles não reajam com os grupos de isocianato durante a cura da primeira mistura de reação de poliuretano. Os flexibilizadores que parecem ser muito eficazes compreendem uma cadeia de polietileno glicol e incluem em particular um monoalquil éter de polietileno glicol, mais particularmente éteres polietileno glicol

monometílicos tendo um peso molecular mais elevado do que 200, preferivelmente mais elevado do que 300 e mais preferivelmente mais elevado do que 400, mas mais baixo do que 1000, preferivelmente mais baixo do que 900 e mais preferivelmente mais baixo do que 800. O flexibilizador é preferivelmente usado em uma quantidade de pelo menos 3, preferivelmente pelo menos 5 e mais preferivelmente pelo menos 7 partes em peso per 100 partes em peso dos componentes reativos a isocianato, a quantidade de flexibilizador sendo, no entanto, preferivelmente menor do que 20, mais preferivelmente menor do que 18 e o mais preferível menor do que 16 partes em peso per 100 partes em peso dos componentes reativos a isocianato.

O flexibilizador é preferivelmente adicionado na mistura de polioliol. No entanto, também pode ser adicionado na mistura de isocianato. Neste caso, primeiro reagirá com um poliisocianato para formar um produto de reação compreendendo pelo menos um grupo de NCO livre, que garante que o flexibilizador seja incorporado na rede de poliuretano. Um tal produto de reação também pode ser preparado antecipadamente e adicionado ao componente de isocianato.

A composição da segunda mistura de reação de poliuretano é principalmente a mesma como a composição descrita acima da primeira composição de poliuretano, exceto pelo fato de que contém pelo menos um poliisocianato aromático a fim de que fique mais reativa e de modo que não tenha que conter um catalisador ou pelo menos uma quantidade consideravelmente menor deste. Além do mais, embora seja possível também incluir um flexibilizador na segunda mistura de reação, este geralmente não será requerido em vista da flexibilidade mais elevada que pode ser alcançada por meio de poliisocianatos aromáticos. Finalmente, embora pigmentos e/ou colorantes também possam ser adicionados na mistura de reação de poliuretano aromático (por exemplo, quando se pulveriza em áreas contendo apenas uma camada de poliuretano alifático muito fina), não é geralmente

necessário incluir tais pigmentos e/ou colorantes na mistura de reação de poliuretano aromático.

Os poliisocianatos exemplares que podem ser selecionados para a segunda camada aromática incluem diisocianatos tendo estruturas de anele fechado aromático, tais como pré-polímero de difenilmetano diisocianato (pré-polímero de MDI) ou difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), ou isômeros misturados de MDI ou misturas do acima, que são disponíveis da BASF Elastogran (Lupranat), Dow Chemical Company (Isonate), Bayer (Desmodur), ou Huntsman (Suprasec).

Os poliisocianatos aromáticos não estáveis a luz acima mencionados são muito desejáveis para uso em vista de sua reatividade mais elevada comparada com os poliisocianatos alifáticos e em vista das melhores propriedades mecânicas (por exemplo, força de tração, alongamento, e resistência ao rasgamento) dos elastômeros de poliuretano obtidos com estes poliisocianatos aromáticos não estáveis a luz.

A primeira mistura de reação de poliuretano é preferivelmente formulada de modo que a primeira camada de poliuretano elastomérico possui a densidade média de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $800 \text{ kg/m}^3$ . Para reduzir os efeitos negativos da camada de poliuretano externa alifática sobre as propriedades mecânicas da película de compósito, sua espessura média (determinada pela divisão de seu volume pela área superficial de sua face frontal) é preferivelmente menor do que 1 mm, mais preferivelmente menor do que 0,8 mm e o mais preferível menor do que 0,6 mm.

A segunda camada de poliuretano elastomérico preferivelmente possui uma densidade média de pelo menos  $250 \text{ kg/m}^3$ , mais preferivelmente de pelo menos  $300 \text{ kg/m}^3$  e o mais preferível de pelo menos  $350 \text{ kg/m}^3$ .

Em uma primeira forma de realização da película de

poliuretano compósita de acordo com a invenção, a segunda camada de poliuretano possui uma densidade média de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $775 \text{ kg/m}^3$ . Esta forma de realização é especialmente planejada para se obter uma flexibilidade de película elevada. Devido ao módulo de flexão baixo da segunda camada de poliuretano, por exemplo, um módulo de flexão de 15 MPa ou ainda mais baixo, a película compósita possui, por exemplo, um módulo de flexão entre 15 e 30 MPa. A película compósita possui nesta forma de realização preferivelmente uma espessura média entre 0,8 e 2,0 mm, esta espessura média sendo preferivelmente menor do que 1,6 mm e mais preferivelmente menor do que 1,4 mm.

Em uma segunda forma de realização da película de poliuretano compósita de acordo com a invenção, a segunda camada de poliuretano possui uma densidade média de menos do que  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de menos do que  $550 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de menos do que  $500 \text{ kg/m}^3$ . Devido a esta densidade mais baixa, a segunda camada de poliuretano possui ainda uma flexibilidade mais elevada de modo que a película compósita possa ter, por exemplo, um módulo de flexão médio entre 5 e 15 MPa. Nesta segunda forma de realização, a dureza da segunda camada de poliuretano é preferivelmente reduzida para uma dureza Shore A que é medida de acordo com DIN 53505, menor do que 30, preferivelmente menor do que 35 e mais preferivelmente menor do que 20 (se a segunda camada de poliuretano for mais fina do que 6 mm, duas ou mais camadas devem ser empilhadas uma após a outra quando se mede a dureza Shore A de acordo com DIN 53505). A segunda camada de poliuretano possui ainda preferivelmente uma espessura média de pelo menos 1 mm, preferivelmente de pelo menos 1,5 mm e mais preferivelmente de pelo menos 2,0 mm. Desta maneira uma sensação única de toque de película e alta qualidade, isto é, um toque de couro pode ser obtido devido ao assim chamado “Schiebe-Effekt”

que é produzido, especialmente quando a primeira camada de poliuretano for suficientemente fina e flexível. A espessura média da segunda camada de poliuretano é preferivelmente menor do que 15 mm, mais preferivelmente menor do que 10 mm e o mais preferível menor do que 5 mm.

5                   A densidade reduzida da segunda camada de poliuretano aromático pode ser obtida mediante a adição de um agente de sopro químico (tal como água) e/ou um agente de sopro físico (líquido de baixa ebulição) na segunda mistura de reação. Adicional ou alternativamente também é possível  
10                   adicionar um gás à mistura de reação de modo que seja pulverizado na forma de uma espuma a partir do esguicho. Isto pode ser feito, por exemplo, como divulgado na WO 2005/000481 mediante a adição de um gás tal como nitrogênio ou dióxido de carbono na mistura de reação antes da misturá-la no misturador estático ou mediante a adição do gás ao poliol e/ou na mistura de isocianato.

15                   A invenção também se refere à película compósita obtida pelos métodos descritos mais acima. Além do mais, a invenção também se refere a um método para a produção de uma camada de película de poliuretano elastomérica flexível da mesma maneira como descrita mais acima com relação a primeira camada de poliuretano quando o uso é feito nesse particular  
20                   do flexibilizador, mas que a camada de película de poliuretano necessariamente não necessita ser parte de uma película de poliuretano compósita, mas que pode formar uma película de poliuretano elastomérica flexível como tal. Fica claro que neste último caso, quando usado como película de poliuretano como tal, opcionalmente fornecido com camada de  
25                   espuma traseira por um processo de espuma traseira direta, a espessura média pode ser aumentada um pouco tendo em vista de alcançar as propriedades mecânicas de película desejadas tais como força de tração e resistência ao rasgamento.

#### Exemplo 1

**Tabela 1:** Tempo do ciclo de produção da película de PU alifático da técnica anterior e de uma película de PU compósita de acordo com a invenção

|                                                               | <b>Película alifática<br/>(técnica anterior)</b> | <b>Película compósita (de<br/>acordo com a invenção)</b> |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Tempo de pulverização de ERA                                  | 30 s                                             | 30 s                                                     |
| Mudança de pistola                                            | 15 s                                             | 15 s                                                     |
| Pré pulverização                                              | 3 s                                              | 3 s                                                      |
| Mistura de reação de PU alifático<br>de pulverização (14 g/s) | <b>98 s</b>                                      | <b>32 s</b>                                              |
| Mudança de pistola                                            | -                                                | 15 s                                                     |
| Pré pulverização                                              | -                                                | 3 s                                                      |
| Mistura de reação de PU alifático<br>de pulverização (14 g/s) | -                                                | <b>72 s</b>                                              |
| Tempo de cura                                                 | -                                                | 90 s                                                     |
|                                                               | 210 s                                            |                                                          |
| <b>Tempo do ciclo total</b>                                   | <b>356 s</b>                                     | <b>260 s</b>                                             |

Neste primeiro exemplo, o tempo de ciclo total (segundos) é comparado entre uma película alifática de 1,2 mm de espessura (técnica anterior), e uma película compósita de acordo com a invenção.

Após a primeira pulverização um agente de liberação externo na superfície do molde, uma mistura de reação de PU alifático (que corresponde à formulação A da Tabela 3) é pulverizada durante 98 s em uma vazão de 14 g/s em uma superfície de molde. Isto leva a uma película de PU com uma espessura média de cerca de 1,2 mm (densidade de cerca de 950 kg/m<sup>3</sup>). Esta mistura de reação de PU necessita um tempo de cura de 210 s, que leva o tempo de ciclo total de 356 s. O tempo de cura é definido como o tempo necessário para desmoldar a película sem o risco de deformação permanente, e é determinado de acordo com o “teste de balde”, que é ainda descrito.

Na forma de realização de acordo com a invenção, a mesma mistura de reação de PU alifático é primeiro pulverizada durante 32 s sobre a mesma superfície de molde na mesma vazão. Isto leva a uma camada de película de PU com uma espessura média de cerca de 0,4 mm. A pistola de pulverização é depois trocada e imediatamente depois disso uma segunda mistura de PU aromático é pulverizada na mesma vazão (14 g/s)

durante 72 s sobre a parte de trás da primeira camada (alifática), produzindo uma película aromática com uma espessura média de cerca de 1,0 mm de espessura (densidade de cerca de  $800 \text{ kg/m}^3$ ). Esta segunda camada é depois curada durante 90 s, após o que a película compósita é removida do molde.

5                    Como pode ser visto a partir da Tabela 1, o tempo de pulverização total é comparável em ambos os exemplos. No entanto, na forma de realização de acordo com a invenção, o tempo de ciclo total pode ser reduzido de 356 s para 260 s (27 % de redução), devido ao fato de que o tempo de cura da segunda (camada aromática) é muito mais baixo comparado  
10 com a camada de película alifática (90 s versus 210 s) e também devido ao fato de que a cura da camada de PU alifático é acelerada pela interação com a camada de PU aromático. Para dizer a verdade, a despeito do fato de que a camada de PU alifático tinha um tempo de cura de 210 s, pode ser desmoldado dentro de 180 segundos após a interrupção da pulverização da camada de PU  
15 alifático. O “teste de balde” mostrou que o tempo de cura da camada de PU alifático foi eficazmente reduzido para ainda um valor abaixo de 180 segundos.

#### Determinação do tempo de cura de acordo com o “teste de balde”

O tempo de cura pode ser determinado por aproximação mediante a desmoldagem das películas em diferentes tempos após “parar a  
20 pulverização” e a sujeição destas películas ao “teste de balde”. Neste “teste de balde”, as películas são enrugadas diretamente após a desmoldagem, colocadas em balde e deixadas repousar por mais 2 horas. Mais tarde, as películas são removidas do balde, esticadas de volta ao tamanho total e avaliadas com relação às deformações permanentes (mossas, rugas, dobras,...).

25                    O tempo mínimo após “parar a pulverização” em que as películas podem ser desmoldadas e por meio do qual nenhuma deformação permanente ocorre após o “teste de balde” é depois determinado como o tempo de cura (mínimo).

#### Exemplo 2

**Tabela 2:** Formulações que demonstram o efeito de diferentes flexibilizadores sobre o tempo de cura e sobre a flexibilidade e outras propriedades mecânicas dos elastômeros de PU (livre de chumbo).

|                                              | <b>A<br/>(ref.)</b> | <b>B</b> | <b>C</b> | <b>D</b> | <b>E</b> | <b>F</b>          | <b>G</b> | <b>H</b> |
|----------------------------------------------|---------------------|----------|----------|----------|----------|-------------------|----------|----------|
| Polyfast PF 3562                             | 108,6               | 108,6    | 108,6    | 108,6    | 108,6    | 108,6             | 108,6    | 108,6    |
| Isofast IF 3462 T                            | 52,7                | 54,8     | 56,8     | 54,2     | 55,6     | 55,6              | 57,0     | 54,6     |
| Carbowax MPEG350                             | 0                   | 5        | 10       | 0        | 0        | 0                 | 0        | 0        |
| Carbowax MPEG500                             | 0                   | 0        | 0        | 5        | 10       | 10 <sup>(1)</sup> | 15       | 0        |
| Carbowax MPEG750                             | 0                   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0                 | 0        | 10       |
| Tempo de cura (s)                            | 180                 | 200      | 210      | 200      | 210      | 200               | 240      | 210      |
| Densidade (kg/cm <sup>3</sup> ) I ISO 1183-1 | 990                 | 980      | 985      | 1000     | 1025     | 980               | 1025     | 1025     |
| Resist. à tração (MPa) DIN/EM/ISO 527-3      | 3,90                | 2,75     | 2,90     | 2,46     | 2,80     | 2,60              | 2,42     | 3,16     |
| Alongamento (%) DIN/EM/ISSO 527-3            | 75                  | 90       | 85       | 90       | 100      | 95                | 110      | 85       |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) DIN 53515   | 4,0                 | 3,5      | 3,3      | 2,7      | 3,2      | 3,1               | 2,9      | 3,5      |
| Módulo de flexão (MPa) ASTM D790             | 38                  | 24       | 20       | 22       | 18       | 18                | 12       | 27       |

<sup>(1)</sup>: partes do flexibilizador adicionadas na mistura de isocianato em lugar da mistura de polioli.

5

10

Na Tabela 2 o efeito do flexibilizador sobre o tempo de cura e sobre o módulo de flexão da película de elastômero de PU é evidente. As formulações de poliuretano eram livres de chumbo e apenas continham octoato de bismuto e dimetilestanhodineodecanoato como os catalisadores de organometal. Nos exemplos, uso foi feito de um flexibilizador monofuncional, mais especialmente de um metóxi-poli(etilenoglicol) ( $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ) com diferentes pesos moleculares (respectivamente 350, 500 e 750). Este produto é comercialmente disponível na Dow Chem. Corp.

Como pode ser visto dos tempos de cura, o tempo de cura aumenta e o módulo de flexão diminui com o aumento da quantidade de flexibilizador, isto significa que a película elastomérica se torna mais flexível com o aumento da quantidade de flexibilizador.

- 5 O aumento no tempo de cura pode ser explicado pelo fato de que a rede polimérica formada é menos perfeita e contém cadeias pendentes, dando origem a uma sensibilidade muito mais elevada com relação às moissas em tempos de cura igualmente curtos. O Exemplo F mostra que o aumento do tempo de cura é reduzido menos quando o flexibilizador for adicionado na mistura de isocianato.

### 10 Exemplo 3

**Tabela 3:** Formulações que demonstram o efeito do índice de NCO sobre os valores de emissão e turvação, sobre o tempo de cura e sobre a sensação semelhante à borracha dos elastômeros de PU (livre de chumbo).

|                                               | A     | B<br>(ref.) | C     | D     | E     | F     | G     | H     |
|-----------------------------------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Polyfast PF 3562                              | 108,6 | 108,6       | 108,6 | 108,6 | 108,6 | 108,6 | 108,6 | 108,6 |
| Isofast IF 3462 T                             | 51,6  | 54,4        | 57,2  | 59,9  | 62,7  | 63,7  | 64,7  | 65,7  |
| Carbowax MPEG500                              | 7     | 7           | 7     | 7     | 7     | 10    | 13    | 16    |
| Índice de NCO                                 | 90    | 95          | 100   | 105   | 110   | 110   | 110   | 110   |
| Tempo de cura (s)                             | 210   | 200         | 215   | 225   | 225   | 235   | 240   | 240   |
| TVOC (ppm) VDA 278                            | 480   | 510         | 460   | 460   | 430   | 450   | 460   | 440   |
| TFOG (ppm) VDA 278                            | 310   | 300         | 260   | 190   | 140   | 160   | 190   | 210   |
| Sensação semelhante à borracha <sup>(1)</sup> | -     | -           | 0     | +     | ++    | ++    | ++    | ++    |
| Módulo de flexão (MPa) ASTM D790              | 12    | 20          | 27    | 35    | 43    | 35    | 30    | 23    |

<sup>(1)</sup>: varia de - - (toque semelhante à borracha muito ruim, sensação muito semelhante a plástico) para ++ (sensação semelhante a couro ou pele muito boa)

- 15 A partir da Tabela 3 pode ser visto que o aumento no índice de NCO leva a emissões mais baixas e claramente aos valores de turvação mais baixos, e que dá origem a um melhor toque com referência à “sensação semelhante à borracha”. Embora esta sensação semelhante à borracha seja
- 20 uma avaliação subjetiva, o efeito é tão claro entre os extremos dos índices de

NCO avaliados que pode ser avaliado por qualquer pessoa versada na técnica.

No entanto, mediante o aumento do índice de NCO, os tempos de cura aumentam levemente, mas o mais importante o módulo de flexão aumenta drasticamente, mesmo quando se usa uma certa quantidade de flexibilizador. Para se opor a este efeito, flexibilizador extra pode ser adicionado, mas isto possui novamente um impacto negativo sobre a cura com relação a película alifática (ver o exemplo H versus E).

#### Exemplo 4

No exemplo H da Tabela 3 um módulo de flexão baixo pode ser obtido para uma película de PU alifático mesmo em um índice de NCO elevado, mediante a adição de uma quantidade elevada de flexibilizador. Como explicado mais acima, o tempo de cura por meio desta aumenta para 240 segundos. De modo a limitar este aumento do tempo de cura, esta camada de película de PU alifático pode ser pulverizada de acordo com a invenção em uma camada mais fina, após o que uma segunda camada aromática é pulverizada (da mesma maneira como no Exemplo 1).

**Tabela 4:** Valores de turvação e emissão e tempos de cura das películas compósitas.

|                                               |     | Exemplo comparativo<br>H <sup>(4)</sup> | I <sup>(4)</sup>    | J <sup>(2)</sup>    |
|-----------------------------------------------|-----|-----------------------------------------|---------------------|---------------------|
| Camada 1 (alifática)                          | mm  | 1                                       | 0,4                 | 0,4                 |
| Camada 2 (aromática)                          | mm  | 0                                       | 0,6                 | 0,6                 |
| Tempo de cura                                 | a   | 240                                     | <180 <sup>(3)</sup> | <180 <sup>(3)</sup> |
| TVOC (VDA 278)                                | ppm | 440                                     | 200                 | 85                  |
| TFOG (VDA 278)                                | ppm | 210                                     | 90                  | 40                  |
| Sensação semelhante a borracha <sup>(1)</sup> |     | ++                                      | ++                  | ++                  |
| Módulo de flexão (ASTM D 790)                 | MPa | 23                                      | 16                  | 16                  |

<sup>(1)</sup>: varia de - - (toque semelhante à borracha muito ruim, sensação muito semelhante a plástico) para ++ (sensação semelhante a couro ou pele muito boa)

<sup>(2)</sup>: a primeira camada (alifática) somente contém um catalisador Bi (a mesma quantidade como nos exemplos H e I). O catalisador de Sn não foi adicionado.

<sup>(3)</sup>: tempo de cura total após interromper a pulverização da primeira camada. Os valores menores do que 180 s não foram determinados mais exatamente visto que eles levariam 180 s para pulverizar e curar a camada aromática. Por exemplo, J a camada alifática ainda não estava total curada após 180 s.

<sup>(4)</sup>: a camada alifática nos exemplos H e I contém igualmente um catalisador de Bi como um catalisador de Sn em uma quantidade comparável.

Mediante a produção de uma película compósita (Exemplo I) não apenas o tempo de cura é diminuído ( $< 180$  s versus 240 s), mas como pode ser visto a partir da Tabela 4, também o valor de emissão (TVOC) e o valor de turvação (TFOG) podem ser reduzidos em uma maneira significativa. Além disso, como pode ser visto do exemplo J, valores de emissão e turvação ainda mais baixos podem ser obtidos mediante a omissão do catalisador de Sn na primeira camada (alifática). Não obstante o fato de que o catalisador de Sn é omitido na primeira camada, a película compósita pode ser desmoldada após 180 s, mas pareceu que a camada alifática não estava curada completamente ainda e que um tempo de cura um pouco mais longo foi necessário para obter uma cura completa desta camada.

#### Exemplo 5

**Tabela 5:** Módulos de flexão da camada de PU alifático e aromático de uma película compósita e seu módulo de flexão médio.

|                                        | <b>Primeira camada de película (alifática)</b> | <b>Segunda camada de película (aromática)</b> |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Densidade                              | 960 kg/m <sup>3</sup>                          | 870 kg/m <sup>3</sup>                         |
| Espessura de camada                    | 0,4 mm                                         | 0,6 mm                                        |
| Módulo de flexão                       | 25 MPa                                         | 15 MPa                                        |
| Módulo de flexão da película compósita | 18 MPa                                         |                                               |

Este exemplo demonstra que por fornecer uma camada de película alifática suficientemente fina, a película compósita ainda pode ser muito flexível mediante a aplicação de uma segunda camada de película aromática sobre a parte de trás da primeira camada.

#### Exemplo 6

**Tabela 6:** Toque semelhante ao couro obtido por meio de uma camada de película aromática expandida situada abaixo de uma camada de película alifática flexível.

|                                      | <b>Primeira camada de película (alifática)</b> | <b>Segunda camada de película (aromática)</b> |
|--------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Densidade                            | 950 kg/m <sup>3</sup>                          | 350 kg/m <sup>3</sup>                         |
| Espessura de camada                  | 0,4 mm                                         | 2,5 mm                                        |
| Shore A                              |                                                | 15                                            |
| Módulo de flexão                     | 25 MPa                                         |                                               |
| Schiebe-Effect da película compósita | claramente presente                            |                                               |

Este exemplo mostra que a combinação de uma primeira camada de película flexível com uma segunda camada tendo uma densidade baixa e uma rigidez de Shore A baixa, produz uma película compósita com um assim chamado “Schiebe-Effect” ou um toque semelhante ao couro. A

5 densidade da camada de película aromática foi reduzida por pulverizá-la por meio do esguicho de pulverização como divulgado na WO 2005/000481 e pela introdução de um gás de nitrogênio na fonte da mistura para criar uma espuma. Devido a esta densidade mais baixa, a camada de película aromática e a película compósita tinham um módulo de flexão que foi ainda mais baixa

10 do que no Exemplo 5, mais particularmente um módulo de flexão entre 5 e 15 MPa.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de uma película de poliuretano compósita elastomérica flexível tendo um peso superficial médio de pelo menos 0,6 kg/m<sup>2</sup> e um módulo de flexão médio, medido de acordo com
- 5 ASTM D790-03, menor do que 30 MPa, preferivelmente menor do que 25 MPa e mais preferivelmente menor do que 20 MPa, o método compreendendo as etapas de:
- fornecer uma primeira mistura de reação de poliuretano;
  - pulverizar uma camada de dita primeira mistura de reação de

10 poliuretano em uma superfície de molde para produzir uma primeira camada de poliuretano elastomérico tendo um primeiro módulo de flexão;

  - fornecer uma segunda mistura de reação de poliuretano que compreende pelo menos um poliisocianato aromático;
  - pulverizar uma camada da segunda mistura de reação de

15 poliuretano em pelo menos uma parte da camada da primeira mistura de reação de poliuretano para produzir uma segunda camada de poliuretano elastomérico que se adere à primeira camada de poliuretano e que possui um segundo módulo de flexão; e

  - remover a película de poliuretano compósita que compreende

20 a primeira e a segunda camada de poliuretano da superfície do molde após ter deixado a primeira e a segunda misturas de reação de poliuretano para curar, caracterizado pelo fato de que

  - a primeira mistura de reação de poliuretano é composta de componentes compreendendo pelo menos um componente de isocianato,

25 componentes reativos a isocianato e um componente catalisador, o componente de isocianato sendo composto de pelo menos um isocianato tendo pelo menos dois grupos de NCO que não são diretamente ligados a um grupo aromático, e o componente de catalisador sendo substancialmente livre de chumbo;

- dito primeiro módulo de flexão é maior do que dito módulo de flexão médio, mas menor do que 35 MPa e preferivelmente menor do que 30 MPa;

5     - dito segundo módulo de flexão é menor do que dito módulo de flexão médio; e

      - a primeira e a segunda misturas de reação de poliuretano são pulverizadas em tais quantidades em que a primeira camada de poliuretano possui um primeiro peso superficial maior do que  $0,1 \text{ kg/m}^2$  e a segunda camada de poliuretano possui um segundo peso superficial maior do que  $0,3$   
10  $\text{kg/m}^2$ , a relação entre o primeiro e o segundo peso superficial sendo ainda selecionado de modo que dito módulo de flexão medido é obtido.

      2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pulverização da segunda mistura de reação de poliuretano é iniciada o mais tardar 90 segundos, preferivelmente o mais tardar 60 segundos  
15 após ter interrompido a pulverização da primeira mistura de reação de poliuretano.

      3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que dita primeira camada de poliuretano possui uma densidade média de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/m}^3$  e  
20 mais preferivelmente de pelo menos  $800 \text{ kg/m}^3$ .

      4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma densidade média de pelo menos  $250 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $300 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $350 \text{ kg/m}^3$ .

25     5. Método de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma densidade média de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $775 \text{ kg/m}^3$ .

      6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de

1 a 4, caracterizado pelo fato de que dita segunda camada possui uma densidade média de menos do que  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de menos do que  $500 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de menos do que  $500 \text{ kg/m}^3$ .

5 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma dureza Shore A, medida de acordo com DIN 53505, menor do que 30, preferivelmente menor do que 25 e mais preferivelmente menor do que 20.

10 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a segunda mistura de reação de poliuretano é pulverizada de modo que dito segundo peso superficial médio é maior do que  $0,4 \text{ kg/m}^2$  e preferivelmente maior do que  $0,5 \text{ kg/m}^2$ , a primeira mistura de reação de poliuretano sendo preferivelmente pulverizada de modo que dito primeiro peso superficial médio é maior do que  $0,2 \text{ kg/m}^2$  e preferivelmente maior do que  $0,3 \text{ kg/m}^2$ .

15 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que dita primeira mistura de reação de poliuretano contém um catalisador de organobismuto e é substancialmente livre de estanho ou contém menos do que 600, preferivelmente menos do que 400 e mais preferivelmente menos do que 200 ppm de estanho.

20 10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a primeira mistura de reação de poliuretano compreende pelo menos um flexibilizador que reduz o módulo de flexão da primeira camada de poliuretano e que compreende pelo menos um grupo reativo a isocianato.

25 11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que dito flexibilizador compreende um grupo reativo a isocianato e opcionalmente um ou mais de outros grupos reativos a isocianato que são menos reativos do que dito grupo reativo a isocianato de modo que pelo menos uma parte deles não reagem com os grupos de isocianato durante a

cura da primeira mistura de reação de poliuretano, o flexibilizador compreendendo preferivelmente um flexibilizador monofuncional que compreende apenas um grupo reativo a isocianato.

12. Método de acordo com a reivindicação 10 ou 11,  
5 caracterizado pelo fato de que dito flexibilizador compreende uma cadeia de polietileno glicol, e compreende em particular um monoalquil éter de polietileno glicol.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 10 a 12, caracterizado pelo fato de que o uso é feito de um componente de  
10 isocianato que compreende o produto de reação de dito flexibilizador com um poliisocianato para a composição da primeira mistura de reação de poliuretano.

14. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o componente de isocianato e os  
15 componentes reativos a isocianato de dita primeira mistura de reação de poliuretano são deixados reagir de acordo com um índice de NCO mais elevado do que 90, preferivelmente mais elevado do que 95, mais preferivelmente mais elevado do que 100 e o mais preferível mais elevado do que 105, o índice de NCO sendo preferivelmente mais baixo do que 120.

20 15. Película de poliuretano compósita elastomérica flexível obtenível pelo método como definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 4 e tendo um peso superficial médio de pelo menos 0,6 kg/m<sup>2</sup> e um módulo de flexão médio, medido de acordo com ASTM D790-03, menor do que 30 MPa, preferivelmente menor do que 25 MPa e mais preferivelmente  
25 menor do que 20 MPa, caracterizada pelo fato de que a película de poliuretano compósita compreende

uma primeira camada de poliuretano elastomérico alifático que é substancialmente livre de chumbo e que possui um primeiro peso superficial médio maior do que 0,1 kg/m<sup>2</sup> e um primeiro módulo de flexão maior do que

dito módulo de flexão médio, mas menor do que 35 MPa e preferivelmente menor do que 30 MPa; e

uma segunda camada de poliuretano elastomérico que se adere à primeira camada de poliuretano, que possui um segundo peso superficial médio maior do que  $0,3 \text{ kg/m}^2$  e um segundo módulo de flexão que é menor do que dito módulo de flexão médio, e que é produzido de um material de poliuretano que é pelo menos parcialmente baseado em um isocianato aromático.

16. Película de poliuretano de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que a segunda camada de poliuretano é de modo interfacial quimicamente ligada através de ligações de uretano à primeira camada de poliuretano.

17. Película de poliuretano de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizada pelo fato de que dita primeira camada de poliuretano possui uma densidade de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/cm}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $800 \text{ kg/m}^3$ .

18. Película de poliuretano de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 17, caracterizada pelo fato de que dita segunda camada possui uma densidade média de pelo menos  $250 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $300 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $350 \text{ kg/m}^3$ .

19. Película de poliuretano de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que dita segunda camada possui uma densidade média de pelo menos  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de pelo menos  $700 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de pelo menos  $775 \text{ kg/m}^3$ .

20. Película de poliuretano de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 18, caracterizada pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma densidade de menos do que  $600 \text{ kg/m}^3$ , preferivelmente de menos do que  $550 \text{ kg/m}^3$  e mais preferivelmente de menos do que  $500 \text{ kg/m}^3$ .

21. Película de poliuretano de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma dureza Shore A, medida de acordo com DIN 53505, menor do que 30, preferivelmente menor do que 25 e mais preferivelmente menor do que 20.

5 22. Película de poliuretano de acordo com a reivindicação 20 ou 21, caracterizada pelo fato de que dita segunda camada de poliuretano possui uma espessura média de pelo menos 1 mm, preferivelmente de pelo menos 1,5 mm e mais preferivelmente de pelo menos 2,0 mm, a espessura média da segunda camada de poliuretano sendo preferivelmente menor do que  
10 15 mm, mais preferivelmente menor do que 10 mm e o mais preferível menor do que 5 mm.

23. Película de poliuretano de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 22, caracterizada pelo fato de que a primeira camada de poliuretano possui uma espessura média menor do que 1 mm,  
15 preferivelmente menor do que 0,8 mm e mais preferivelmente menor do que 0,6 mm.

24. Película de poliuretano de acordo com qualquer uma das reivindicações de 15 a 23, caracterizada pelo fato de que contém menos do que 600, preferivelmente menos do que 400 e mais preferivelmente menos do  
20 que 200 ppm de estanho, a película de poliuretano sendo o mais preferível substancialmente livre de estanho.

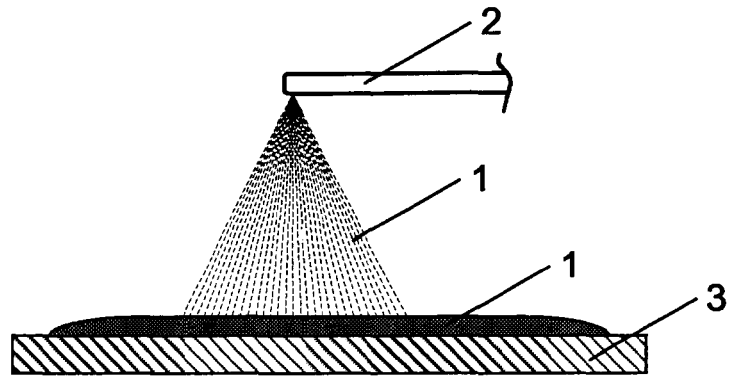


***Fig. 1***

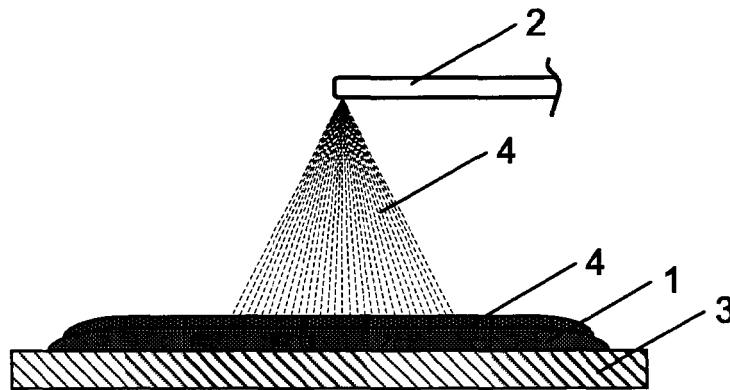


***Fig. 2***



***Fig. 3***

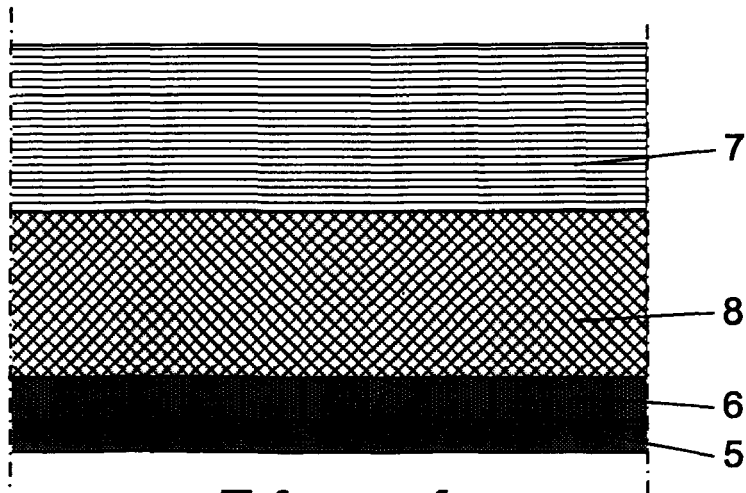


***Fig. 4***