



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

(21) PI 0714602-7 A2



(22) Data de Depósito: 27/07/2007
(43) Data da Publicação: 21/05/2013
(RPI 2211)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/36

C08G 18/32

C08G 18/08

C08G 18/42

C09D 175/04

(54) Título: DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PREPOLÍMERO OU POLÍMERO DE URETANO

(30) Prioridade Unionista: 31/07/2006 US 60/820835

(73) Titular(es): Lubrizol Advanced Materials, Inc.

(72) Inventor(es): Anthony D. Pajerski

(74) Procurador(es): Monsen Leonardos & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT US2007074558 de 27/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/016843 de 07/02/2008

(57) Resumo: DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PREPOLÍMERO OU POLÍMERO DE URETANO. Uma dispersão aquosa de compósitos de poliuretano é produzida formando-se uma dispersão de prepolímero ou polímero de uretano e molécula funcional de cetona, dispersando-os em um meio aquoso e adicionando-se uma molécula funcional de hidrazina. Quando a molécula funcional de cetona é derivada de ácido levulínico e óleo vegetal epoxidado, a dispersão de uretano resultante tem coalescência aumentada com menor necessidade de auxiliares de coalescência.

“DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PREPOLÍMERO OU POLÍMERO DE URETANO”

CAMPO DA INVENÇÃO

5 Esta invenção refere-se a dispersões aquosas de poliuretano, incluindo moléculas/oligômeros reativos de a) um componente/molécula funcional cetona e b) um componente funcional hidrazina, útil em uma variedade de aplicações, incluindo revestimentos tais como revestimentos de piso de madeira. Os componentes co-reativos ofereceriam o benefício de
10 elevado desempenho a em baixa ou reduzida emissão de componente orgânico volátil.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

 A Patente U.S. No. 4.598.121 descreveu um método para preparar uma dispersão de poliuretano aquosa, compreendendo (a) preparar
15 um prepolímero com grupos NCO livres reagindo-se um poliisocianato alifático ou cicloalifático com um poliol e um composto aniônico; (b) dispersar dito prepolímero em água; (c) reagir dito prepolímero disperso em água com uma diamino hidrazida como um agente de aumento de comprimento de cadeia; e d) reagir o prepolímero da etapa (c) em dita
20 dispersão com formaldeído, para realizar reticulação.

 A Patente U.S. No. 4.983.662 descreveu uma composição de revestimento auto reticulável aquosa, compreendendo uma dispersão aquosa de pelo menos um poliuretano e tendo grupos funcionais hidrazina (ou hidrazona) e grupos funcionais carbonila dispostos nela para prover uma
25 reação de auto reticulação, em que o polímero de poliuretano toma parte, via formação de azometina, durante e/ou após formação de película.

 A Patente U.S. No. 5.070.136 descreveu uma dispersão polimérica aquosa essencialmente contendo um copolímero a) de 85 a 98,5 % em peso de metacrilatos, b) de 0.5 a 4 % em peso de ácido acrílico e/ou ácido

metacrílico, c) de 0.5 a 4 % em peso de acrilamida e/ou metacrilamida, d) de 0.5 a 4 % em peso de um composto α,β -etilenicamente di-insaturado ou poliinsaturado e e) de 0 a 3 % em peso de um composto α,β -etilenicamente insaturado contendo carbonila, um processo para sua preparação e seu uso para revestir madeira.

As Patentes U.S. Nos. 5.571.861 e 5.623.016 descreveram aglutinante(s) de dispersão polimérica auto reticulante, aquosa, compreendendo poliidrazidas e polímeros híbridos de poliuretano-vinila contendo carbonila, se desejado, aditivos convencionais são úteis em revestimentos de base, revestimentos aquosos, adesivos e tintas de impressão.

A Patente U.S. No. 6.063.861 descreveu dispersões híbridas de poliuretano-poliacrilato aquosas, estáveis na armazenagem, que são auto reticuláveis em temperatura ambiente e contêm A) 10 a 95 por cento em peso de uma dispersão de poliuretano, B) 5 a 90 por cento em peso de um polímero preparado na presença do componente A) de uma mistura de monômeros de vinila contendo 0,5 a 20 por cento em peso, com base no teor total de sólidos de resina da dispersão híbrida, de um monômero de vinila contendo grupos acetoacetóxi e C) uma amina primária ou secundária pelo menos difuncional, que está presente em uma relação equivalente de grupos amino para grupos acetóxi de 0,5:1 a 1,1:1, em que a percentagem em peso dos componentes A) e B) soma 100, com base no peso total dos componentes A) e B). A invenção também refere-se a composições de revestimentos de um componente contendo estas dispersões híbridas como aglutinantes e a substratos revestidos com estas composições de revestimento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

São descritas dispersões de poliuretano, incluindo a) molécula funcional cetona e um b) um componente funcional hidrazina co-reativo, p. ex., hidrazida, hidrazona, cetoxima). O poliuretano pode ser produzido por

qualquer processo de formação convencional, que pode também incluir a adição do componente funcional cetona e componente funcional hidrazina já examinados. A molécula de cetona e o componente funcional hidrazina ajudam a aumentar as propriedades líquidas antes da formação da película e/ou ajudam nas propriedades finais da película, após a formação final da película. Uma molécula de cetona preferida é o produto de reação do ácido levulínico com epóxidos de óleo de linhaça ou soja.

Os isocianatos são reagidos com compostos contendo hidrogênio ativo, tais como polióis, para formar prepolímeros de uretano. Os prepolímeros são ainda reagidos para eventualmente formar poliuretano (polímeros de uretano). Este prepolímero é em uma forma de realização neutralizado por reação com pelo menos um agente neutralizante, disperso em meio aquoso e, opcionalmente, estendido em cadeia por reação com pelo menos um de água, poliamina inorgânica ou orgânica tendo uma média de cerca de 2 ou mais grupos amina primários e/ou secundários, ou combinações deles. Os componentes funcionais cetona são introduzidos dentro da mistura de reação em qualquer ocasião durante a formação do prepolímero ou poliuretano, quando eles podem ser uniformemente dispersos, em uma forma de realização isto ocorre antes do prepolímero ser disperso em água. Os componentes funcionais hidrazina são tipicamente adicionados após dispersão e/ou extensão de cadeia, embora possam ser adicionados mais cedo com o extensor ou co-extensor.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De acordo com a invenção, o poliuretano ou seu prepolímero, a molécula funcional cetona e o componente funcional hidrazina dispersos em um meio aquoso para formar uma dispersão de partículas compósitas, compostas do poliuretano ou seu prepolímero, a molécula funcional cetona e o componente funcional hidrazina. A ordem de adição destes componentes na composição final varia, dependendo de quando for mais fácil adicionar cada

componente e quando a adição pode ser conseguida sem indesejáveis reações secundárias.

Definições

5 Neste documento, “poliuretano” é um termo genérico usado para descrever polímeros incluindo oligômeros (p. ex., prepolímeros), que contêm múltiplos grupos uretano, isto é, $-O-C(=O)-NH-$, independente de como eles são produzidos. Como bem sabido, os poliuretanos podem conter grupos adicionais, tais como uréia, alofanato, biureto, carbodiimida, oxazolidinila, isocianurato, uretdiona, éter, éster carbonato etc., além dos
10 grupos uretano. Tipicamente, os prepolímeros serão acima de 1000 ou 2000 Daltons de peso molecular médio numérico e se a cadeia estendida durante o processamento puder alcançar os pesos moleculares médios numéricos de milhões de Daltons.

15 “% em peso” significa o número de partes em peso de monômero por 100 partes em peso de polímero ou, no caso de uma mistura de polímero e aditivos, o número de partes em peso de ingrediente por 100 partes em peso da composição ou material de que o ingrediente faz parte.

“Meio aquoso” significa uma composição contendo uma quantidade substancial de água. Ele pode conter outros ingredientes também.

20 “Produto de poliuretano final” refere-se ao poliuretano do produto de dispersão aquosa desta invenção. Quando o prepolímero de poliuretano for estendido em cadeia, o produto de poliuretano final é este polímero estendido em cadeia. Quando o prepolímero de poliuretano não for estendido em cadeia, o produto poliuretano final é o próprio prepolímero.

25 “Ausência substancial de tensoativo”, bem como “substancialmente livre de tensoativo residual” com referência a uma dispersão significa que a dispersão é produzida sem intencionalmente incluir um tensoativo (uma possibilidade em algumas formas de realização, porém não em todas as formas de realização) para suspender ou dispersar a fase

dispersa da dispersão. Tensoativo neste contexto refere-se a moléculas cuja função primária é estabilizar partículas ou ir para interfaces entre fases e modificar a tensão interfacial naquelas interfaces. O termo tensoativo não inclui compostos intensificadores da dispersibilidade de água, que são quimicamente reagidos em um prepolímero de poliuretano ou uretano.

A molécula funcional cetona e componente funcional hidrazina podem promover penetração e coalescência intraparticular e durante coagulação de partículas da dispersão de poliuretano durante a formação da película. Se uma película ou camada polimérica for desejada na aplicação final, boa coalescência promove ótima propriedade física de resistência, integridade de partícula etc. Desejavelmente, a reação entre a molécula funcional cetona e o componente funcional hidrazina é retardada até após coagulação e coalescência das partículas, porém a tecnologia não é limitada a por ela. Desejavelmente, a molécula funcional cetona e o componente funcional hidrazina reagem para formar ligações azometina, como ensinado na U.S 4.983.662. Desejavelmente, esta reação entre os grupos cetona da molécula funcional cetona e os grupo hidrazida do componente funcional processa-se em uma taxa razoável a 20 – 25°C, de modo que espécies de mais baixo peso molecular, associadas com estes componentes, são convertidas a 20 – 25°C (temperatura de secagem ambiente) para peso molecular mais elevado e/ou possivelmente espécies reticuladas, que auxiliam em vez de aviltar a dureza, resistência, resistência a solvente e propriedades relacionadas de resistência ao desgaste do polímero.

Moléculas/oligômeros funcionais cetona (componentes)

Os componentes/molécula funcionais cetona e componentes funcionais hidrazina desta descrição não precisam ser ligados às cadeias poliméricas primárias (p. ex., uretano ou possivelmente polímero acrílico de um sistema híbrido) e podem estender-se em cadeia e/ou reticular espécies de mais peso molecular, em vez de reticular cadeias poliméricas (como descrito

na arte anterior), a fim de melhorar as propriedades de uma composição de poliuretano. Em uma forma de realização, a molécula funcional cetona é produzida de uma reação de um ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído com um composto poliepóxi, tal como óleo triglicerídico epoxidado (por exemplo, óleo de soja epoxidado ou óleo de linhaça), outros poliésteres epoxidados ou um poliol epoxidado.

A reação entre ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído e o composto poliepóxi é desejavelmente catalisada para reduzir o tempo de reação e a temperatura de reação. Os catalisadores incluem trialquilaminas, fosfinas tais como trifenilfosfina, catalisadores de cromo, imidazóis, tais como N-metilimidazol etc. Em uma forma de realização, o ácido carboxílico contendo C3-C20 (isto é, tendo 3 a 20 átomos de carbono) cetona ou aldeído é uma espécie C3 a C10. Em outra forma de realização, é uma espécie C3 a C6. Em uma forma de realização, compreende uma espécie contendo cetona. Uma C3-C20 cetona ou aldeído preferido contendo ácido carboxílico é ácido levulínico (ácido γ -cetovalérico; ácido acetilpropiónico, ácido 4-oxopentanoico) ou ácido pirúvico (ácido α -cetopropiónico; ácido acetilfórmico).

Os óleos de triglicerídeo são óleos vegetais insaturados, gorduras animais e triglicerídeos sintéticos, que são geralmente considerados ser derivados de reações de condensação de vários ácidos graxos e glicerol. Embora os triglicerídeos sejam com frequência descritos como óleos, eles podem ser sólidos em temperatura ambiente. Quanto mais elevada a quantidade de insaturação presente, mais elevado o grau de epoxidação possível sob condições de reação similares. As reações destes óleos com insaturação com fortes oxidantes pode converter a dupla ligação carbono-carbono dos ácidos graxos em epóxidos; o ácido peracético sendo um oxidante forte comum para esta finalidade. Os óleos vegetais epoxidados são comercialmente disponíveis em companhias tais como Dow e Chemtura. O

teor de oxigênio do oxirano é geralmente caracterizado por cerca de 7 – 10 ou 12 % em peso. O valor de oxigênio de oxirano é determinado por uma titrimetria potenciométrica não-aquosa, empregando-se ácido perclórico na presença de brometo de tetraetilamônio. Os óleos de soja e linhaça epoxidados são ambos usados como plastificantes e às vezes como descontaminantes de ácido.

Em outra forma de realização, o material epoxidado reagido com um ácido carboxílico C3-C20 cetona ou aldeído é um poliéster sintético formado de reações de condensação de um ou mais polióis e um ou mais ácidos mono ou policarboxílicos. Em uma forma de realização, este poliéster é poliéster alifático e geralmente tem uma ou menos ligações uretano. Este poliéster é desejavelmente epoxidado similarmente ao óleo vegetal via uma forte reação de oxidante com insaturação do poliéster. Desejavelmente, um ou mais de polioliol ou ácido mono ou policarboxílico usados para produzir o poliéster eram insaturados, opcionalmente com insaturação conjugada. O polioliol pode ter de 2 a 30 ou 15 grupos hidroxila. Em uma forma de realização, o polioliol pode ser aromático, alquila aromática substituída por alquila ou substituída aromática de 6 a 20 átomos de carbono. Em outra forma de realização, o polioliol pode ser linear, ramificado ou cíclico alifático com 2 a 20 átomos de carbono. Os polióis alifáticos são ligeiramente preferidos. Exemplos de polióis incluem pentaeritritol, dipentaeritritol etc.; glicerol, poliglicerol etc.; trimetilolpropano, neopentil glicol, sorbitol etc. Em uma forma de realização, o polioliol terá de 2 ou 3 a cerca de 6 grupos hidroxila. Geralmente, o polioliol será saturado. Geralmente, os ácidos carboxílicos podem ser ácidos mono, di ou policarboxílicos. Eles podem ser ácidos graxos, tais como derivados da hidrólise de óleos vegetais. Os ácidos carboxílicos desejavelmente têm de cerca de 2 a cerca de 25 átomos de carbono e em uma forma de realização medeiam cerca de 1 a 3 ligações carbono-carbono insaturadas por ácido. Eles podem incluir outra funcionalidade heteroátomo,

tal como um grupo hidroxila em ácido ricinoleico.

Em outra forma de realização, o ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído é reagido com poliol funcional di ou poli hidroxila ou uma sua versão epoxidada, tal como 1) um álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico; 2) um produto de reação de auto condensação para um ou mais álcoois alifáticos C2-C20 lineares, ramificados ou cíclicos; 3) um álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico estendido por C2-C4 alcóxilato; e/ou 4) um produto de reação de auto condensação estendido por C2-C4 para um ou mais álcoois alifáticos C2-C20 lineares, ramificados ou cíclicos. Em uma forma de realização, cada um dos polióis di ou poli-hidróxi acima é primeiro funcionalizado com dois ou mais grupos epóxi antes de reagir com o ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído. Em uma forma de realização, o ácido carboxílico contendo C3-C20 é ácido levulínico ou ácido pirúvico. Em outra forma de realização, o ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído é uma molécula contendo cetona. Em uma forma de realização 1), C2-C20 álcool funcionalizado com os dois ou mais grupos epóxi podem ser coisas como trimetilol propano, pentaeritritol, neopentil glicol etc., reagidos com epícloridrina e então convertidos em grupo(s) epóxi por desidrocloração. Em outra forma de realização, 2) um produto de reação de auto condensação para um ou mais de álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico, funcionalizado com dois ou mais grupos epóxi por molécula, pode ser coisas como poliglicerol, dipentaeritritol, tripentaeritritol etc., reagidos com epícloridrina e então desidroclorados. Em outra forma de realização, 3) um álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico estendido por C2-C4 alcóxilato, funcionalizado com dois ou mais grupos epóxi por molécula, podem ser coisas como álcoois poliídricos etoxilados, propoxilados etc., como descrito sob o item 1 e em seguida epoxidados como exposto acima. Em outra forma de realização, 4) um produto de auto condensação estendido por C2-C4 alcóxilato de um ou mais

álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico, funcionalizado com dois ou mais grupos epóxi por molécula, pode ser coisas como dipentaeritritol alcoxilado, que é funcionalizado com grupos epóxi. Os polióis podem ser os polióis hidrocarbonados anteriores, acoplados com reações poliisocianato. Em uma forma de realização, prefere-se não ter múltiplas ligações uretano na molécula funcional cetona (isto é, ter uma ligação uretano ou menos do que uma ligação uretano por molécula de cetona).

Para fins deste pedido, os poliepóxidos são moléculas com dois ou mais grupos epóxi por molécula. Em uma forma de realização, o número de grupos hidroxila ou epóxido é entre 2 e 20, em outra forma de realização entre 2 e 10 e em outra entre 2,5 e 6. Quando a policetona é produzida de polióis epoxidados, o poliol epoxidado é principalmente usado como um acoplador de dois ou mais ácidos carboxílicos contendo C3-C20 cetona ou aldeído, para formar uma molécula de policetona. Enquanto os ácidos carboxílicos contendo cetona ou aldeído poderiam ser reativos com grupos hidroxila simples sem epoxidação, a reatividade das moléculas funcionais epóxido é ligeiramente mais elevada com os ácidos carboxílicos.

Embora não desejando ficarmos presos a teoria, parece que os produtos de reação dos componentes funcionais cetonas e componentes funcionais hidrazina podem contribuir com bastante emaranhamento do poliuretano de elevado peso molecular para a composição após a formação da película, para fornecer mais propriedades desejáveis da película final, tais como aumentada dureza, mais resistência ao arranhamento, mais resistência ao desgaste, melhor resistência química etc. Espécie contendo cetona de mais baixo peso molecular e espécie contendo componente de hidrazina de mais baixo peso molecular podem também melhorar a coalescência, a fim de que películas com melhor coesão ou requerendo menos auxiliar de coalescência sejam possíveis. Os auxiliares de coalescência são com frequência compostos orgânicos voláteis, que podem ser sujeitos a redução ou eliminação

legislativa. Embora os componentes funcionais cetona e/ou hidrazina não necessitem ser fixados às cadeias poliméricas, a inclusão de componentes reativos ligados a polímero (cetona e/ou hidrazina), em combinação com espécie contendo componente funcional de mais baixo peso molecular, é antecipada por esta descrição.

Uma molécula funcional cetona preferida em uma forma de realização derivada de triglicerídeos ou poliésteres refere-se a reagente de mono ou poli cetona ou mono ou poli aldeído de médio a elevado peso molecular (excluindo formaldeído), geralmente de peso molecular médio numérico de cerca de 500 a 50.000, em uma forma de realização de 500 a 20.000 e em ainda outra forma de realização de cerca de 500 a cerca de 5000 ou 10.000 Dalton. Estes podem ser formados por qualquer mecanismo de reação, como examinado mais tarde, porém ligações éster entre o ácido contendo cetona e a unidade epoxidada são preferidas e mais preferida é com o triglicerídeo epoxidado. Em uma forma de realização com molécula de cetona de mais elevado peso molecular (p. ex., de peso molecular médio numérico acima de 2000), uma ligação uretano ou menos é desejável e/ou ligações de polimerização de vinila estão presentes em concentrações de uma ou mais por molécula.

Em uma forma de realização em que a policetona é derivada de polióis epoxidados ou polióis estendidos por alcoxilato epoxidado, o peso molecular de partida destes materiais pode ser menor do que os dos triglicerídeos, o peso molecular médio numérico da molécula de função cetona pode variar de cerca de 150 a cerca de 50.000 Daltons, mais desejavelmente de cerca de 150 a cerca de 20.000 e, preferivelmente, de cerca de 150 a cerca de 50000 ou 10000.

Os grupos funcionais cetona ou aldeído não são geralmente bloqueados (p. ex., temporariamente reagidos com um componente químico removível, para evitar reação prematura), embora em algumas formas de

realização pudesse ser desejável bloquear alguns grupos funcionais cetona ou aldeído para exigências específicas.

Em um pedido anterior, PCT/US06/004148, depositado em 7 de fevereiro de 2006, uma molécula funcional cetona preferida refere-se a um reagente de mono ou poli cetona ou mono ou poli aldeído de baixo peso molecular (excluindo formaldeído), geralmente abaixo do peso molecular médio numérico de 2000 Daltons. Estas podem ser cetonas e aldeídos de baixo peso molecular ou podem ser produtos de reação de cetonas e aldeídos de baixo peso molecular com outros reagentes (p. ex., reagidos com compostos epóxi, polióis, aminas, isocianatos etc., para estabelecer peso molecular ou unir múltiplas cetonas ou aldeídos entre si). A química para unir cetonas e aldeídos de baixo peso molecular é bem conhecida. Três alternativas viáveis incluem a) polimerizar monômeros insaturados contendo cetona ou aldeído (opcionalmente com outros monômeros insaturados presentes), b) produzir espécie de mais elevado peso molecular por reações de condensação ou c) reações de grupos vinila com aminas (reação de adição de Michael). O mecanismo de reação de polimerização e monômeros são ainda expostos na U.S. 4.983.662 na coluna 13, linha 59 à coluna 15, linha 10. O mecanismo de reação de condensação, para criar componente(s) cetona ou aldeído de mais elevado peso molecular, incluiria começar com cetonas ou aldeídos de baixo peso molecular, tais como a) dihidroxiacetona reagida com um mono ou poliisocianato, b) reagir ácido levunílico com diol ou poliol e condensar para formar cetona funcional hidroxila, opcionalmente acoplada com di ou poliisocianato, ou (c) ácido levulínico (ácido 4-oxopentanoico) reagido com diglicidil éter. Outra reação de adição de Michael é mostrada na U.S. 4.983.662, Exemplo 2, onde dietanolamina, diacetoneacrilamida são reagidas em NMP para formar um diol funcional-carbonila. O formaldeído não é incluído nos reagentes de cetona e/ou aldeído porque as reações entre a hidrazina e formaldeído são diferentes daquelas de outros aldeídos e cetonas e

desejavelmente em algumas formas de realização a dispersão aquosa do poliuretano é livre de produtos de reação de formaldeído e hidrazina.

Em uma publicação anterior (WO2206/047746), grupos funcionais carbonila reticuláveis foram incorporados dentro de uma cadeia principal de polímero de uretano (pág. 32, sob funcionalidade reticulável opcional). Em um pedido anterior, PCT/US06/004148, depositado em 7 de fevereiro de 2006, uma resina epóxi, tal como uma resina terminada em diglicidil éter, é reagida com um ácido carboxílico, tal como ácido levulínico. Nos exemplos de resinas epóxi, o álcool poliídrico pode ser selecionado de

fenóis poliídricos, dióis alifáticos, dióis cicloalifáticos, poliéter polióis, ácidos dicarboxílicos alifáticos e similares, obtidos reagindo-se o álcool poliídrico com uma epi-haloidrina, p. ex., epicloroidrina. Nesta forma de realização, é mencionado que o produto resultante tinha grupos hidroxila formados da abertura de anel do componente oxirano. Estes grupos hidroxila contêm

átomos de hidrogênio ativos e são co-reativos com os grupos isocianato contidos no composto de poliisocianato durante a formação de prepolímero e permitem que a cetona pendente seja polimerizada na cadeia principal prepolimérica. Essa forma de realização é diferente da presente forma de realização que especificamente provê estas similares moléculas funcionais

cetona ou aldeído, após a formação do prepolímero, de modo que a molécula funcional cetona ou aldeído não é necessariamente incorporada dentro do prepolímero ou polímero de uretano.

Os álcoois poliídricos foram descritos como fenóis, incluindo mas não limitado a bisfenol A (p,p'-diidroxidifenil propano), resorcinol, hidroquinona, 4,4'-diidroxibenzofenona, 4,4'-diidroxibifenila e resinas novolac contendo mais do que dois componentes fenóis ligados através de pontes metileno.

Onde as composições da invenção incorporam composto(s) de policarbonila não-vinílica não-poliuretânica e/ou compostos de policarbonila

de uretano oligomérico, o nível de tal(ais) composto(s) de policarbonila é desejavelmente aquele para prover uma faixa de 0,05 a 20 mols de grupos carbonila por mol de grupos hidrazina (ou hidrazona) presentes, mais desejavelmente 0,1 a 10 mols por mol; e preferivelmente 0,9 a 1,5 mols por molécula. Exemplos de compostos de policarbonila adequados são di ou poliketonas, di ou poli-aldeídos e aldeído cetonas tais como glioxal, 2,5-hexanodiona, dialdeído glutárico, dialdeído succínico, acetil cetona, acetonil cetona e éster do ácido dicarboxílico acetona.

A proporção dos grupos funcionais carbonila no polímero polimerizado radicalmente livre (se tal estiver presente) é preferivelmente de 3 a 200 miliequivalentes por 100 g de polímero (mais preferivelmente 6 a 100 miliequivalentes por 10 g de polímero).

É descrito um grupo funcional cetona pendente de cadeia particular, além daquele descrito na US. 4.983.662, que evita terem-se grupos nitrogênio básicos de mudança de pH próximo do grupo cetona carbonila ativo. Na US. 4.982.662, Exemplos 2, 4, 8, 9 e 10, os autores usaram um produto de reação de dietanolamina e diacetonoacrilamida, que resultou em um nitrogênio básico (p. ex., onde o nitrogênio era somente ligado a átomos adjacentes, selecionados de carbono e hidrogênio alifático e não era ligado a um grupo carbonila) estando dentro de 6 átomos do grupo carbonila cetona. Como a reação da hidrazida cetona é sensível a pH (impedida por pH acima de 7 e acelerada abaixo de pH 7), acredita-se que os grupos carbonila pendentes de cadeia identificantes (p. ex., cetona ou aldeído), que não têm nitrogênio básico na molécula ou pelo menos têm o nitrogênio básico separado por mais do que 7 átomos da carbonila ativa, são desejáveis ou possivelmente excluem os átomos de nitrogênio básico da molécula se não poliméricos ou excluem os átomos de nitrogênio básico na cadeia lateral se poliméricos. A expressão pendente de cadeia é usada como a referência U.S. 4.982.662 e a referência realmente usa diidroxiacetona no Exemplo 1 (que

não tem um nitrogênio básico próximo). Observe-se que para fins deste pedido, os átomos de nitrogênio ligados aos grupos carbonila não são considerados serem átomos de nitrogênio básicos indesejáveis, visto que eles têm menos influência sobre o pH do que o nitrogênio das aminas, tais como

5 na reação de dietanilamina com diacetonoacrilamida, que é facilmente protonada. O Exemplo 1 da U.S. 4.982.662 empregando dihidroxiacetona resultou no carbono do grupo carbonila sendo parte da cadeia principal do polímero de uretano (onde ele tinha menos mobilidade para relocar-se para reagir com uma componente de hidrazina). Uma funcionalidade cetona

10 pendente de cadeia para a finalidade deste pedido será definida como o grupo funcional cetona ligado como uma molécula não-polimérica ou como segmento lateral a uma cadeia principal polimérica e onde o grupo cetona reativa é entre 1 a 5 ou 10 átomos a partir do polímero/molécula em vez de ser da cadeia principal polimérica ou muito próximo da cadeia principal

15 polimérica. Os grupos cetona assim posicionados têm mais mobilidade para posicionarem-se estericamente para reagir com componentes de hidrazina.

Moléculas/Oligômeros Funcionais Hidrazina (Componentes)

O componente funcional hidrazina preferido refere-se a uma molécula de baixo peso molecular ou oligômeros tendo um ou mais grupos

20 hidrazina ou hidrazona. Por um grupo funcional hidrazina pretendemos significar o grupo funcional de fórmula -NHNH_2 . Um grupo funcional hidrazona é um grupo derivado de tal grupo hidrazina por reação com uma monocetona ou monaldeído contendo pelo menos 2 átomos de carbono. Os componentes funcionais hidrazina podem também ser diidrazidas e outras

25 poliidrazidas como expresso abaixo pelo fato de que estas moléculas terem o grupo -NHNH_2 especificado.

Embora a própria hidrazina ($\text{H}_2\text{N-NH}_2$) em elevadas concentrações levante preocupações acerca da exposição do trabalhador, as moléculas contendo hidrazida (-NHNH_2) são menos do que um problema de

exposição e oferecem a oportunidade de construir-se peso molecular e/ou reticular moléculas/oligômeros/polímeros após coagulação de dispersão de poliuretano/formação de película em ou em torno da temperatura ambiente.

As aminas voláteis podem representar um papel significativo nas reações empregando componentes funcionais hidrazina, visto que as aminas são/podem ser usadas em dispersões de poliuretano, para ajustar o pH ao lado básico antes da coalescência e permitir que o pH mude para o lado ácido, quando a água e aminas voláteis evaporam-se. Esta mudança de pH e evaporação da água promove a reação dos grupos hidrazina com grupos cetona ou aldeídos disponíveis (fornecendo formação de peso molecular e/ou reticulação).

Os componentes funcionais hidrazina podem ser preparados reagindo-se hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) com ácidos mono ou poli a) carboxílicos, b) cetonas ou c) aldeídos. Uma tal reação seria a reação de dois moles de hidrazina com ácido adípico, para formar a diidrazida do ácido adípico. A U.S. 4.983.662 expõe na coluna 17, linha 44, até a coluna 18, linha 42, outros componentes funcionais hidrazina e sua fonte ou técnica de preparação. Exemplos de preparações e uso do(s) componente(s) funcional(ais) hidrazina são dados nos Exemplos 3, 4 e 5 da mesma patente.

Alternativamente, os componentes funcionais hidrazina podem ser preparados da polimerização de monômeros contendo vinila, para formar oligômeros ou polímeros e então funcionalizando-se ditos oligômeros e polímeros reagindo-se grupos ácido, cetona ou aldeído com hidrazina. Isto é mais totalmente exposto na U.S. 4.983.662 na coluna 15, linha 11, e coluna 16, linha 49. Ali, é usada a expressão grupos hidrazinolisáveis pendentes para descrever grupos que podem pré ou pós-polimerização ser convertidos em grupos hidrazina ou hidrazona, reagindo-se com hidrazina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$). Neste pedido, o componente funcional hidrazina preferível inclui pelo menos um componente funcional hidrazina não-polimérico (isto é, peso molecular médio

numérico de menos do que 2000 Daltons, mais preferivelmente menos do que 1000 Daltons).

A hidrazina polimérica e/ou polímeros funcionais cetona podem estar presentes e pode co-reagir com os reagentes não-poliméricos, porém as versões poliméricas dos componentes funcionais cetona e hidrazina não são necessárias.

Grupos adequados para hidrazinólise são, p. ex., grupos ácido, haleto ácido e (especialmente) éster. O polímero VII pode ser um homopolímero porém é mais usualmente um copolímero de pelo menos dois monômeros. Exemplos de monômeros provendo grupos hidrazinolisáveis pendentescadeia incluem ácido crotônico, ácido alfa-cloroacrílico e especialmente ácido acrílico e cloretos ácidos ou seus ésteres, e também ácido metacrílico e cloretos ácidos ou seus ésteres. Há ésteres de ácido acrílico vantajosamente usados de álcoois de baixo peso molecular, tais como metil, etil, propil, isopropil, n-butil ou secundários butil ésteres. Como outros comonômeros (não provendo grupos hidrazinolisáveis) que podem ser usados para formar componentes funcionais hidrazina, podem ser usados, por exemplo, haletos de vinila, tais como cloreto de vinila, fluoreto de vinila ou cloreto de vilideno; compostos de vinil-arila, tais como estireno ou estirenos substituídos. Podem também ser usados olefinas polimerizáveis, tais como isobutileno, butadieno ou 2-clorobutadieno ou compostos heterocíclicos contendo pelo menos um grupo vinila, tal como as várias vinil-piridinas.

Quando um polímero ou oligômero de vinila contendo hidrazona é requerido, os grupos hidrazina podem ser convertidos em grupos hidrazona, reagindo-se o componente funcional hidrazina com uma monocetona ou monaldeído saturado contendo pelo menos dos átomos de carbono e, preferivelmente, de ponto de ebulição 309 a 200°C. Exemplos de tais compostos incluem, por exemplo, cetonas ou aldeídos alifáticos, tais como acetona, etil metil cetona, diisopropil cetona etc.

Um componente funcional hidrazina preferido em uma forma de realização refere-se a uma molécula de baixo peso molecular ou oligômeros tendo um ou mais grupos hidrazina, hidrazida ou hidrazona. Por um grupo funcional hidrazona pretendemos significar o grupo funcional de fórmula -NHNH_2 . Um grupo funcional hidrazona é um grupo derivado de um tal grupo hidrazina por reação com uma monocetona ou monaldeído contendo pelo menos 2 átomos de carbono. Um grupo hidrazida típico poderia ser formado reagindo-se um ácido mono ou policarboxílico com hidrazina ou por reação entre um -NCO e hidrazina. A síntese de componente(s) funcional(ais) hidrazina será examinada mais tarde.

Ingredientes de Prepolímero de Poliuretano

Os prepolímeros de poliuretano desta invenção são formados de pelo menos um poliisocianato, pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo e, opcionalmente, pelo menos um composto intensificador da dispersabilidade em água.

(i) Poliisocianato

Poliisocianatos adequados têm uma média de cerca de dois ou mais grupos isocianato, preferivelmente uma média de cerca de quatro grupos isocianato por molécula, compreendendo cerca de 5 a 20 átomos de carbono (além de nitrogênio, oxigênio e hidrogênio) e incluem poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aril-alifáticos e aromáticos, bem como produtos de sua oligomerização, usados sozinhos ou em misturas de dois ou mais. Os diisocianatos são mais preferidos. Isocianatos alifáticos são preferidos onde a exposição UV é antecipada.

Exemplos específicos de poliisocianatos alifáticos adequados incluem alfa, ômega-alquilenos diisocianatos tendo de 5 a 20 átomos de carbono, tais como hexametileno-1,6-diisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametileno diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametileno diisocianato, 2-metil-1,5-pentametileno diisocianato e similares.

Os poliisocianatos tendo menos do que 5 átomos de carbono podem ser usados porém são menos preferidos por causa de suas altas volatilidade e toxicidade. Poliisocianatos alifáticos preferidos incluem hexametileno-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetil-hexametileno-diisocianato e 2,2,4-trimetil-hexametileno diisocianato.

Exemplos específicos de poliisocianatos cicloalifáticos adequados incluem dícicloexilmetano diisocianato (comercialmente disponível como DesmodurTM W da Bayer Corporation), diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-cicloexano, 1,3-bis-(isocianatometila) cicloexano e similares. Os poliisocianatos cicloalifáticos preferidos incluem diisocianato de dícicloexilmetano e diisocianato de isoforona.

Exemplos específicos de poliisocianatos aralifáticos adequados incluem diisocianato de m-tetrametil xilileno, diisocianato de p-tetrametil xilileno, diisocianato de 1,4-xilileno, diisocianato de 1,3-xilileno e similares.

Um poliisocianato aralifático preferido é diisocianato de tetrametil xilileno.

Exemplos de poliisocianatos aromáticos incluem, 4,4'-difenilmetileno diisocianato, tolueno diisocianato, seus isômeros, naftaleno diisocianato, suas formas oligoméricas e similares. Um poliisocianato aromático preferido é tolueno diisocianato.

(ii) Compostos contendo-Hidrogênio Ativo

Qualquer composto que forneça uma fonte de hidrogênio ativo para reagir com grupos isocianato via a seguinte reação: $\text{-NCO} + \text{H-X} \rightarrow \text{-NH-C(=O)-X}$ pode ser usado como o composto contendo hidrogênio ativo nesta invenção. Exemplos incluem mas não são limitados a polióis, politióis e poliaminas.

“Poliol” neste contexto significa qualquer produto tendo uma média de cerca de dois ou mais grupos hidroxila por molécula. Exemplos incluem produtos de baixo peso molecular chamados “extensores” com peso molecular médio numérico menor do que cerca de 500 Daltons, tais como

polióis alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, especialmente dióis, tendo 2 – 20 átomos de carbono, mais tipicamente 2 – 10 átomos de carbono, bem como “macroglicóis”, isto é, polióis poliméricos tendo pesos moleculares de pelo menos 500 Daltons, mais tipicamente cerca de 1000 – 10.000 Daltons ou mesmo 1000 – 6000 Daltons. Exemplos de tais macroglicóis incluem polióis poliéster incluindo alquílicos, polióis de poliéter, poliós de policarbonato, amidas de polidróxi poliéster, policaprolactonas contendo hidroxila, polímeros acrílicos contendo hidroxila, epóxidos contendo hidroxila, poliídróxi poliarbonatos, poliídróxi poliacetais, poliídróxi politioéteres, polissiloxano polióis, polissiloxano polióis etoxilados, polibutadieno polióis e polibutadieno polióis hidrogenados, poliisobutileno polióis, poliacrilato polióis, poliésteres e poliéteres halogenados e similares e suas misturas. Os poliéster polióis, poliéter polióis, policarbonato polióis, polissiloxano polióis e polissiloxano polióis etoxilados são preferidos.

Os poliéster polióis tipicamente são produtos de esterificação preparados pela reação de ácidos policarboxílicos orgânicos ou seus anidridos com um excesso estequiométrico de um diol ou dióis. Exemplos de polióis adequados para uso na reação incluem poli(glicol adipato)s, poli(etileno tereftalato) polióis, policaprolactona polióis, polióis alquílicos, polióis ortoftálicos, polióis sulfonados e fosfonados e similares e suas misturas.

Os dióis usados na produção dos poliéster polióis incluem alquilenos glicóis, p. ex., etileno glicol, 1,2- e 1,3-propileno glicóis, 1,2-, 1,3-, 1,4-, e 2,3-butileno glicóis, hexano dióis, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, e outros glicóis tais como bisfenol-A, cicloexano diol, cicloexano dimetanol (1,4-bis- hidróximetilciclohexano), 2-metil- 1,3-propanediol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, polietileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, dibutileno glicol, polibutileno glicol, dimerato diol, bisfenóis hidroxilados, poliéter glicóis, dióis halogenados e similares, e suas misturas. Dipois preferidos

incluem etileno glicol, dietileno glicol, butileno glicol, hexano diol, e neopentil glicol.

Ácidos carboxílicos adequados usados na produção de poliéster polióis incluem ácidos dicarboxílicos e ácidos tricarboxílicos e anidridos, p. ex., ácido maleico, anidridomaleico, ácido succínico, ácido glutárico, anidrido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido clorêndico, ácido 1,2-butanotricarboxílico, ácido ftálico, os isômeros do ácido ftálico e similares e suas misturas. Ácidos policarboxílicos preferidos usados na produção dos poliéster polióis incluem ácidos dibásicos alifáticos e/ou aromáticos.

Polióis peso total interessantes são os poliéster dióis, isto é, qualquer composto contendo o grupo $-C(=O)-O-$. Exemplos incluem poli(butanodiol adipato), caprolactonas, polióis contendo ácido, poliésteres preoduzidos de hexano diol, ácido adípico e ácido isoftálico, tais como hexano adipato isoftalato poliéster, poliéster dióis do ácido hexano diol neopentil glicol adípico, p. ex., Piothane 67-3000 HAI, Piothane 67-500 HAI, Piothane 67-3000 HNA (Panolam Industries) e Piothane 67-1000 HNA; bem como poliéster dióis do ácido propileno glicol anidrido maleico adípico, p. ex., Piothane 50-1000 PMA; e poliéster dióis do ácido hexano diol neopentil glicol fumárico, p. ex., Piothane 67-500 HNF. Outros poliéster dióis preferidos incluem Rucoflex™. S1015-35, S1040-35 e S- 1040-110 (Bayer Corporation).

Os poliéster polióis que podem ser usados como o composto contendo hidrogênio ativo de acordo com a presente invenção contêm o grupo $-C-O-C$. Eles podem ser obtidos de uma maneira conhecida pela reação (A) dos compostos de partida que contêm átomos de hidrogênio reativo, tais como água ou os dióis dados para preparar os poliéster polióis e (B) óxidos de alquileno, tais como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetraidrofurano, epicloroidrina e similares e suas misturas.

Poliéteres preferidos incluem poli(propileno glicol), politetraidrofurano e copolímeros de poli(etileno glicol) e poli(propileno glicol).

5 Policarbonato polióis incluem aqueles contendo o grupo -O-C(=O)-O-. Eles podem ser obtidos, por exemplo, da reação de (A) dióis, tais como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, e similares, e suas misturas com (B) diarilcarbonatos tais como difenilcarbonato ou fosgênio. Alifáticos e cicloalifáticos policarbonato polióis podem também ser usados.

10 Poliacetais de poliidroxi úteis incluem os compostos que podem ser preparados pela reação de (A) aldeídos, tais como formaldeído e similares e (B) glicóis tais como dietileno glicol, trietilenoglicol, 4,4'-diidroxi-difenildimetilmetano etoxilado, 1,6-hexanodiol e similares. Os poliacetais podem também ser preparados pela polimerização de acetais cíclicos.

15 Em vez de ou além de um polioliol, outros compostos podem também ser usados para preparar o prepolímero. Exemplos incluem poliaminas, poliéster amidas e poliamidas, tais como os condensados predominantemente lineares, obtidos da reação de (A) ácidos carboxílicos saturados e insaturados polibásicos ou seus anidridos, e (B) aminoálcoois saturados ou insaturados polivalentes, diaminas, poliaminas e similares e suas misturas.

20 As diaminas e poliaminas estão entre os compostos preferidos úteis em preparar as amidas e poliamidas de poliéster acima mencionadas. Diaminas e poliaminas adequadas incluem 1,2-diaminoetano, 1,6-diaminoexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 2,2,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,12-diaminododecano, 2-aminoetanol, 2-[(2-aminoetil)amina]-etanol, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-cicloexano (isoforono diamina ou IPDA), bis(4-aminocicloexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-cicloexil)-metano, 1,4-

diaminocicloexano, 1,2-propilenodiamina, hidrazina, uréia, hidrazidas amino
 ácidas, hidrazidas de ácidos semicarboxidocarboxílicos, bis-hidrazidas e bis-
 semicarbazidas, dietileno triamina, trietileno tetramina, tetraetileno
 pentamina, pentaetileno hexamina, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, N-(2-
 5 piperazinoetil)-etileno diamina, N,N'-bis-(2-aminoetil)-piperazina, N,N,N'-
 tris-(2-aminoetil)etileno diamina, N-[N-(2-aminoetil)-2-amino-etil]-N'-(2-
 aminoetil)-piperazina, N-(2-aminoetil)-N'-(2-piperazinoetil)-etileno diamina,
 N,N-bis-(2-aminoetil)-N-(2-piperazinoetil)amina, N,N-bis-(2-
 piperazinoetil)amina, polietileno iminas, iminobispropilamina, guanidina,
 10 melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propano diamina, 3,3'-diaminobenzidina,
 2,4,6-triaminopirimidina, polioxipropileno aminas, tetrapropilenopentamina,
 tripropilenotetramina, N,N-bis-(6-aminoexil)amina, N,N'-bis(3-
 aminopropil)etileno diamina e 2,4-bis-(4'-aminobenzil)-anilina e similares e
 suas misturas. Diaminas e poliaminas preferidas incluem 1-amino-3-
 15 aminometil-3,5,5-tri-metilcicloexano (isoforono diamina ou IPDA), bis-(4-
 aminocicloexil)-metano, bis-(4-amino-3-metil-cicloexil)-metano, etileno
 diamina, dietileno triamida, trietileno tetramina, tetraetileno pentamina e
 pentaetileno hexamina e similares e suas misturas. Outras diaminas e
 poliaminas adequadas incluem JeffamineTM. D-2000 e D-4000, que são
 20 polipropileno glicóis terminados em amina, diferindo somente em peso
 molecular e que são disponíveis na Huntsman Chemical Company.

Alquilenos polióis de baixo peso molecular (p. ex., glicerol,
 trimetilol propano, etc.) podem ser usados como agentes de ramificação
 uretano. A ramificação pode prover propriedades benéficas para um polímero
 25 de uretano e pode prover grupos finais funcionais adicionais (reativos)
 (geralmente acima de 2 como se vai de um oligômero linear para um
 oligômero ou polímero ramificado) para cada prepolímero ou polímero de
 uretano.

(iii) Compostos Intensificador da Dispersabilidade em Água

Os poliuretanos são geralmente hidrofóbicos e não dispersáveis em água. De acordo com uma forma de realização da invenção, portanto, pelo menos um composto intensificador da dispersabilidade em água (isto é, monômero), que tenha pelo menos um grupo hidrofílico (p. ex., poli(etileno óxido)), iônico ou potencialmente iônico é opcionalmente incluído no prepolímero de poliuretano para auxiliar na dispersão do prepolímero de uretano, bem como no poliuretano de estendido em cadeia produzido dele em água, desse modo aumentando a estabilidade das dispersões assim produzidas. Tipicamente, isto é realizado incorporando-se um composto contendo pelo menos um grupo hidrofílico ou um grupo que possa ser tornado hidrofílico (p. ex., por modificações químicas, tais como neutralização) dentro da cadeia polimérica. Estes compostos podem ser de uma natureza não-iônica, aniônica, catiônica ou zwitteriônica ou sua combinação. Por exemplo, grupos aniônicos tais como grupos ácido carboxílico podem ser incorporados dentro do prepolímero em uma forma inativa e, subsequente, ativados por um composto formador de sal, tal como amina terciária, definida mais totalmente a seguir, a fim de criar um prepolímero tendo um número ácido de cerca de 1 a cerca de 60, tipicamente 1 a cerca de 40 ou mesmo 10 a 35 ou 12 a 30 ou 14 a 25. outros compostos intensificadores da dispersabilidade em água podem também ser reagidos dentro da cadeia principal do prepolímero, através de ligações uretano ou ligações uréia, incluindo unidades óxido ou ureído de etileno hidrofílicas laterais ou terminais.

Os compostos de aumento da dispersabilidade em água de particular interesse são aqueles que podem incorporar grupos carboxila dentro do prepolímero. Normalmente, eles são derivados de ácidos hidróxi-carboxílicos tendo a fórmula geral $(HO)_xQ(COOH)_y$, em que Q é um radical hidrocarboneto reto ou ramificado, contendo 1 a 12 átomos de carbono e x e y são 1 a 3. Exemplos de tais ácidos hidróxi-carboxílicos incluem ácido

dimetilolpropanóico (DMPA), ácido dimetilol butanoico (DMBA), ácido cítrico, ácido tartárico, ácido glicólico, ácido lático, ácido málico, ácido diidroximálico, ácido diidroxitartárico e similares e suas misturas. Os ácidos diidróxi-carboxílicos são mais preferidos com ácido dimetilolpropanóico (DMPA) sendo mais preferido.

Os compostos de aumento da dispersabilidade em água podem incluir componentes de polioliol poliméricos reativos, que contêm grupos aniônicos pendentes, que podem ser polimerizados na cadeia principal prepolimérica para conceder características dispersáveis em água ao poliuretano, subsequente à extensão de cadeia. A expressão polioliol polimérico funcional aniônico inclui poliéster polióis aniônicos, poliéter polióis aniônicos e policarbonato polióis aniônicos. Estes polióis incluem componentes que contêm átomos de hidrogênio ativo. Tais grupos aniônicos contendo polióis são descritos na Patente U.S. No. 5.334.690.

Outro grupo de compostos de aumento da dispersabilidade em água de particular interesse são monômeros hidrofílicos de cadeia lateral. Alguns exemplos incluem polímeros e copolímeros de óxido de alquilenos, em que os grupos óxido de alquilenos têm de 2 – 10 átomos de carbono como mostrado, por exemplo, no Pedido de Patente Publicado U.S. No. 200301195293, cuja descrição é incorporada aqui por referência.

Outros compostos aumentadores da dispersabilidade em água incluem ácido tioglicólico, ácido 2,6-diidroxibenzóico, ácido sulfoisoftálico (este componente preferivelmente seria incorporado como parte de um poliéster), polietileno glicol e similares e suas misturas.

(iv) Compostos Tendo Pelo Menos Um Grupo Funcional Reticulável

Compostos tendo pelo menos um grupo funcional reticulável pode também ser incorporado dentro dos prepolímeros de poliuretano da presente invenção, se desejado. Exemplos de tais compostos incluem aqueles

tendo grupos carboxílico, carbonila, amina, hidroxila, epóxi, acetoacetóxi, uréia-formaldeído, auto-oxidativos, que reticulam via oxidação, grupos etilenicamente insaturados opcionalmente com ativação U.V., grupos olefinicos e hidrazida, isocianatos bloqueados e similares e misturas de tais grupos e os mesmos grupos em formas protegidas (assim a reticulação pode ser retardada até a composição estar em sua aplicação (p. ex., aplicada a um substrato) e a coalescência das partículas ter ocorrido), que podem ser revertidos de volta a seus grupos original dos quais eles foram derivados (para reticulação no tempo desejado).

Outros compostos adequados provendo reticulabilidade incluem ácido tioglicólico, ácido 2,6-diidroxibenzóico e similares e suas misturas.

(v) Catalisadores

O prepolímero pode ser formado sem o uso de um catalisador se desejado, porém usar um catalisador pode ser preferido em alguns exemplos. Exemplos de catalisadores adequados incluem octoato estanoso, dilaurato de dibutil estanho e compostos de amina terciária, tais como trietilamina e bis-(dimetilaminoetil) éter, compostos de morfolina tais como beta, beta-dimorfolinodietil éter, carboxilatos de bismuto, carboxilatos de zinco bismuto, cloreto de ferro (III), octoato de potássio, acetato de potássio e DABCO[®] (diazabicyclo[2.2.2]octano) da Air Products.

Um catalisador preferido é uma mistura de ácido 2-etilexanóico e octoato estanoso, p. ex., FASCAT[®] 2003 DA Elf Atochem North America.

(vi) Proporções de Ingredientes

Normalmente, o prepolímero produzido na presente invenção será terminado em isocianato. Para esta finalidade, a relação de isocianato para hidrogênio ativo no prepolímero tipicamente varia de cerca de 1,3/1 a cerca de 2,5/1, em uma forma de realização de cerca de 1,5/1 a cerca de 2,1/1

e em outra forma de realização de cerca de 1,7/1 a cerca de 2/1.

A quantidade típica de composto de aumento da dispersabilidade em água no prepolímero será de até cerca de 50 % em peso, mais tipicamente de cerca de 2 % em peso a cerca de 30 % em peso e, mais
5 especialmente, de cerca de 2 % em peso a cerca de 10 % em peso, com base no peso total do prepolímero.

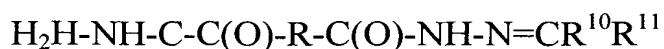
A quantidade de compostos opcionais tendo grupos funcionais reticuláveis no prepolímero tipicamente será de até cerca de 1 miliequivalente, preferivelmente de cerca de 0,05 a cerca de 1 miliequivalente
10 e, mais preferivelmente, de cerca de 0,1 a cerca de 0,8 miliequivalente por grama de poliuretano final em uma base de peso seco. Em uma forma de realização, a composição será substancialmente livre de óleos vegetais insaturados descritos em WO2006/047746 como polióis modificados por óleo nos parágrafos 0016 a 0025. Substancialmente livre de pode ser menos do que
15 5 % em peso, desejavelmente menos do que 1 % em peso e, preferivelmente, menos do que 0,1 a 0,01 % em peso com base no peso dos componentes formadores de película (isto é, dispersão em menos água e solventes orgânicos prontamente voláteis).

A quantidade de catalisador usado para formar o prepolímero
20 tipicamente será de cerca de 5 a cerca de 200 partes por milhão do peso total dos reagentes prepoliméricos.

O(s) polímero(s) de poliuretano e a molécula funcional cetona e componente funcional hidrazina da composição da invenção podem ser trazidos entre si por qualquer técnica adequada.

25 Onde as composições da invenção incorporarem composto(s) de poliidrazina não-vinílica não-poliuretânica (ou poliidrazona) e/ou composto(s) de poliidrazina (ou poliidrazona) de uretano oligomérica, o nível de tais composto(s) de poliidrazina (ou poliidrazona) em uma forma de realização é aquele que provê uma faixa de 0,05 a 20 mols de grupos

hidrazina (ou hidrazona) presentes por mol de grupos carbonila presentes, em outra forma de realização 0,1 a 10 mols por mol e em outra forma de realização 0,67 a 1,11 mols por mol. Exemplos de tais compostos de polidrazina adequadas (ou poliidrazona) incluem bisidrazidas de ácido dicarboxílico de fórmula



em que R^9 é uma ligação covalente ou um polialquileno (preferivelmente polimetileno) ou grupo alicíclico tendo de 1 a 34 átomos de carbono ou um anel aromático divalente e R^{10} e R^{11} são selecionados do grupo consistindo de H e (C_1-C_6) alquila e grupos alicíclicos. Exemplos de diidrazidas adequadas incluem diidrazida de ácido oxálico, diidrazida de ácido malônico, diidrazida de ácido succínico, diidrazida de ácido glutárico, bis-hidrazida do ácido cicloexano dicarboxílico, diidrazida do ácido adípico, bis-hidrazida do ácido azelaico e diidrazida do ácido sebácico. Outros compostos adequados são expostos na U.S. 4.983.662 na coluna 18, linha 3 à coluna 18, linha 42.

As composições da invenção podem opcionalmente conter 0,0002 a 0,02 mol por mol de grupo(s) hidrazina de um íon de metal pesado. Este pode ser adicionado na forma de sais metálicos solúveis em água adequados, particularmente cloretos, sulfatos, complexos de hidrazida metálica e acetatos. Sais solúveis em água pesados adequados são, em particular, aqueles de Cu, Zn, Fe, Cr, Mn, Pb, V, Co e Ni.

Manufatura de Prepolímero

As dispersões aquosas de partículas de composição de poliuretano são produzidas de acordo com esta invenção formando-se uma mistura do prepolímero de uretano com uma molécula de policetona e dispersando-se esta mistura em meio aquoso.

Tipicamente, a formação do prepolímero será realizada por polimerizando-se em massa ou solução os ingredientes do prepolímero.

Assim, os ingredientes formando o prepolímero, p. ex., os poliisocianato(s), o(s) composto(s) contendo o hidrogênio ativo e/ou o(s) composto(s) de aumento da dispersabilidade em água, são combinados para formar o prepolímero. Alternativamente, as moléculas/oligômeros funcionais cetona podem ser combinados com o prepolímero em qualquer tempo durante formação do prepolímero, isto é, em qualquer tempo durante a reação de polimerização em massa/solução ou subsequente a ela, durante o processo de formação de dispersão. A nanopartículas de molécula(s)/oligômero(s) funcional(ais) cetona podem também ser combinadas com o prepolímero após a polimerização ser substancialmente ou mesmo totalmente completada, se desejado.

A polimerização em massa e solução são técnicas bem conhecidas e descritas, por exemplo, em "Bulk Polymerization," Vol. 2, pp. 500-514, e "Solution Polymerization," Vol. 15, pp. 402-418, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, © 1980, John Wiley & Sons, Nova Iorque. Vide também "Initiators," Vol. 13, pp. 355-373, Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, © 1981, John Wiley & Sons, Nova Iorque. As descrições destes documentos são também incorporadas aqui por referência.

Em uma forma de realização, a(s) molécula(s)/oligômero(s) funcionais cetona devem ser combinados com o prepolímero e/ou seus reagentes, de modo que uma combinação ou mistura, preferivelmente uma mistura íntima da massa prepolimérica e da(s) molécula(s)/oligômero(s) funcionais cetona, seja formada quando a mistura for dispersa em água. Em outra forma de realização, a(s) molécula(s)/oligômeros funcionais cetona podem ser adicionados separadamente à dispersão.

Dispersão em um Meio Aquoso

Uma vez a combinação de prepolímero de poliuretano seja formada, ela é dispersa em um meio aquoso para formar uma dispersão da combinação. Se a(s) molécula(s)/oligômero(s) funcionais cetona forem

combinados com o prepolímero enquanto está na forma de uma massa oleofílica contínua em vez de distintas partículas ou gotículas em água, as partículas dispersas que são formadas são compostas de uma mistura íntima de molécula(s)/oligômero(s) funcionais cetona e do prepolímero.

5 A dispersão do prepolímero em meio aquoso pode ser feita por qualquer técnica convencional, da mesma maneira que outros prepolímeros de poliuretano produzidos por polimerização em massa ou solução são dispersos em água. Normalmente, isto será feito combinando-se a mistura prepolimérica com água com mistura. Onde for empregada polimerização de solvente, o
10 solvente e outros componentes voláteis podem opcionalmente ser destilados da dispersão final, se desejado. O extensor de cadeia e/ou o componente funcional hidrazina para reagir com o grupo cetona podem ser adicionados neste estágio ou mais tarde.

 Em uma forma de realização da invenção, onde o
15 prepolímero incluir bastante composto de aumento da dispersabilidade em água para formar uma dispersão estável sem emulsificantes (tensoativos) adicionados, a dispersão pode ser produzida sem tais compostos, isto é, substancialmente livre de tensoativos, se desejado. A
20 vantagem desta abordagem é que os revestimentos ou outros produtos produzidos do poliuretano exibem menos sensibilidade em água, melhor formação de película, menos espumação e reduzido crescimento de mofo, bactéria etc.

Neutralização do Prepolímero

 Naqueles exemplos em que o prepolímero inclui compostos de
25 aumento da dispersabilidade em água que produzem grupos carboxila pendentes, estes grupos carboxila podem ser convertidos em ânions carboxilato para aumentar a dispersabilidade em água do prepolímero.

 Agentes neutralizantes adequados para esta finalidade incluem aminas terciárias, hidróxidos de metal, hidróxido de amônia, fosfinas e outros

agentes bem conhecidos daqueles hábeis na arte. Aminas terciárias e hidróxido de amônio são preferidos, tais como trietil amina (TEA), dimetil etanolamina (DMEA), N-metil morfolina e similares e suas misturas. É reconhecido que aminas primárias ou secundárias podem ser usadas em lugar das aminas terciárias, se elas forem suficientemente impedidas para evitar interferir com o processo de extensão de cadeia.

Extensão de Cadeia

As dispersões da composição de poliuretano em água produzidas como descrito acima podem ser usadas como são, se desejado.

Alternativamente, elas podem ser estendidas em cadeia para converter os prepolímeros das partículas compósitas em poliuretanos mais complexos.

Como um extensor de cadeia, pelo menos um de água, poliamina inorgânica ou orgânica tendo uma média de cerca de 1 ou mais grupos amina primários e/ou secundários, polióis funcionais amina, uréia, ou suas combinações, é adequado para uso nesta invenção. Aminas orgânicas adequadas para uso como um extensor de cadeia incluem dietileno triamina (DETA), etileno diamina (EDA), meta-xililenodiamina (MXDA), amionoetil etanolamina (AEEA), 2-metil pentano diamina e similares e suas misturas. Também adequados para prática nesta invenção são propileno diamina, butileno diamina, hexametileno diamina, cicloexileno diamina, fenileno diamina, tolileno diamina, 3,2-diclorobenzideno, 4,4'-metileno-bis-(2-cloroanilina), 3,3-dicloro-4,4-diamino difenilmetano, aminas primárias e/ou secundárias sulfonadas e similares e suas misturas. Aminas inorgânicas adequadas incluem hidrazina, hidrazinas substituídas e produtos de reação de hidrazina e similares e suas misturas. Uréia adequadas incluem uréia e seus derivativos e similares e suas misturas. A hidrazina é mais preferida ou hidrazina combinada com outros extensores, preferivelmente solúveis em água, tais como etileno diamina e é muitíssimo preferivelmente usada como uma solução em água. A quantidade de extensor de cadeia, que pode ser

adicionada antes ou após a dispersão, tipicamente varia de cerca de 0,5 a cerca de 1,1 equivalentes, com base nos equivalentes disponíveis de isocianato.

Ingredientes e Aspectos Adicionais

5 Os prepolímeros de poliuretano, os poliuretanos produto produzidos deles e as dispersões aquosas da composição prepolimérica aquosa da presente invenção, como descrito acima, podem ser produzidos com vários ingredientes e aspectos adicionais de acordo com tecnologia de poliuretano conhecida. Exemplos incluem:

10 (i) Ramificação Polimérica

A ramificação do produto polimérico final, bem como do prepolímero, pode ser realizada para auxiliar a resistência à tração e melhorar a resistência à deformação – isto é, recuperação ao seu comprimento original ou próximo dele após estiramento. A este respeito, vide Pedido de Patente
15 Publicado U.S. No. 20030195293, cuja descrição foi incorporada aqui por referência acima.

(ii) Compostos Contendo Hidrogênio Ativo Monofuncional

Os prepolímeros desta invenção podem também ser produzidos com compostos contendo hidrogênio ativo monofuncional, para
20 aumentar a dispersabilidade do prepolímero em meio aquoso e conceder outras propriedades úteis, por exemplo, reticulabilidade, bem como ajustar a morfologia e reologia do polímero quando revestido sobre um substrato, como também descrito no Pedido de Patente Publicado U.S. No. 20030195293 acima citado.

25 (iii) Plastificantes

Os prepolímeros de poliuretano e produtos de poliuretano final desta invenção podem ser preparados na presença de um plastificante. O plastificante pode ser adicionado a qualquer tempo durante a preparação ou dispersão do prepolímero ou ao poliuretano durante ou após sua manufatura.

Plastificantes bem conhecidos da arte podem ser selecionados para uso nesta invenção de acordo com parâmetros tais como compatibilidade com o poliuretano particular e propriedades desejadas da composição final. Vide, por exemplo, WO 02/08327 A1, bem como o Pedido de Patente Publicado U.S. acima citado No. 20030195293.

(iv) Outros Aditivos para Preparação de Dispersões

Outros aditivos bem conhecidos daqueles hábeis na arte podem ser usados para auxiliar na preparação das dispersões desta invenção. Tais aditivos incluem estabilizantes, desespumantes, antioxidantes (p.ex., Irganox 1010), absorvedores UV, carbodiimidas, ativadores, agentes de cura, estabilizantes tais como carbodiimida, colorantes, pigmentos, agentes neutralizantes, espessantes, plastificantes não reativos e reativos, agentes de coalescência, tais como di(propileno glicol) metil éter (DPM), ceras, agentes de deslizamento e liberação, agentes antimicrobianos, tensoativos tais como PluronicTM P68-LF e IGEPALTM CO630 e tensoativos de silicone, metais, coalescentes, sais, aditivos retardadores de chama (p. ex., óxido de antimônio), antiozonantes e similares. Eles podem opcionalmente ser adicionados como apropriado antes e/ou durante o processamento das dispersões desta invenção em produtos acabados, como é bem conhecido daqueles hábeis na arte. Aditivos podem também ser usados como apropriado, a fim de produzir artigos ou tratar outros produtos (tal como por impregnação, saturação, pulverização, revestimento ou similar). As dispersões desta invenção tipicamente têm sólidos totais de pelo menos cerca de 20 % em peso, preferivelmente pelo menos cerca de 25 % em peso e, mais preferivelmente, pelo menos cerca de 30 % em peso.

(v) Combinações com Outros Polímeros e Dispersões Poliméricas

As dispersões desta invenção podem ser combinadas com polímeros e dispersões poliméricas comerciais por métodos bem conhecidos

daqueles hábeis na arte. Tais polímeros e dispersões incluem aqueles descritos na Publicação WIPO WO 02/02657 A2, Patente U.S. No. 4.920.176, Patente U.S. No. 4.292.420, Patente U.S. No. 6.020.438, Patente U.S. No. 6.017.997 e um artigo de recapitulação por D. P. Tate e T. W. Bethea e T. W. Bethea, 5 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 2, p. 537, cuja descrição é incorporada aqui por referência.

Similarmente, as dispersões desta invenção podem ser formadas dispersando-se a mistura prepolimérica em uma dispersão aquosa previamente formada de outro polímero ou polímeros e/ou nanopartículas. Em 10 outras palavras, o meio aquoso dentro do qual a mistura prepolímero é dispersa de acordo com a presente invenção podem ser uma dispersão aquosa previamente formada de outro polímero ou polímeros, incluindo aqueles produzidos por técnicas de polimerização por emulsão e suspensão e/ou nanopartículas (ou vice versa onde dispersar-se-ia outro uretano dentro da 15 dispersão de uretano inventiva).

(vi) Híbridos com Outros Polímeros

As dispersões aquosas desta invenção podem também ser usadas como polímeros semente para formar híbridos de poliuretanos com outros polímeros. Isto pode ser feito formando-se as dispersões aquosas de 20 compósito de poliuretano da maneira descrita acima e então polimerizando-se monômeros adicionais por polimerização de emulsão ou suspensão na presença destas dispersões, isto é, com as dispersões inventivas sendo misturadas com os monômeros adicionais antes da polimerização ser completada. Os híbridos de poliuretanos e acrílicos podem ser produzidos 25 com vantagem por esta abordagem.

Ainda outra maneira de produzir polímeros híbridos de acordo com a presente invenção é incluir monômeros etilenicamente insaturados no sistema de reação de prepolímero de poliuretano e fazer com que este monômero polimerize quando ou após o prepolímero ser disperso em meio

aquoso. Nesta abordagem, os monômeros etilenicamente insaturados atuam como um diluente durante a formação do prepolímero. No meio aquoso, estes monômeros etilenicamente insaturados podem ser polimerizados à conclusão com ou sem monômeros adicionais sendo adicionados. Híbridos de poliuretanos e acrílicos podem ser produzidos com vantagem por esta abordagem também.

Esta tecnologia é ensinada nas U.S. 4.644.030; U.S. 4.730.021; U.S. 5.137.961; e U.S. 5.371.133. Outro híbrido de uretano-acrílico é com frequência conhecido como uretano-acrílico de liga sintética, em que um polímero de uretano é disperso dentro de uma dispersão ou emulsão polimérica baseada em água. Isto é ensinado no WO 98/38249 e U.S. 6.022.925.

Outra técnica é dispersar um prepolímero de isocianato dentro de uma dispersão polimérica polietilênica baseada em água, como ensinado no WO 98/38249.

(vii) Composições de Poliuretano Curáveis por Energia Baseadas em Água

Já é sabido que as composições de poliuretano e híbridas baseadas em água que podem ser curadas pela aplicação de energia (radiação UV e IR e/ou feixes eletrônicos) podem ser produzidas cobrindo-se no final o poliuretano com ésteres (met)acrílicos e outros monômeros etilenicamente insaturados. Esta tecnologia pode ser aplicada a esta invenção para prover revestimentos de poliuretano baseados em água curáveis por energia.

Métodos Alternativos de Manufatura

É descrita acima uma maneira típica com que as dispersões da presente invenção podem ser produzidas, isto é, formando-se uma mistura prepolimérica na ausência substancial de água e então dispersando-se a mistura em um meio aquoso com mistura. Outros meios conhecidos de produzir dispersões de poliuretano aquosas podem também ser usados para

produzir as dispersões desta invenção. Exemplos são:

(i) Mistura de Cisalhamento

Dispersar o prepolímero por forças de cisalhamento com emulsificantes (emulsificantes externos, tais como tensoativos ou emulsificadores internos tendo grupos não-iônicos, aniônicos, catiônicos e/ou zwitteriônicos como parte de ou pendentos à cadeia principal de poliuretano e/ou como grupos finais da cadeia principal de poliuretano).

(ii) Processo de acetona

Um prepolímero é formado com ou sem a presença de acetona, MEK, e/ou outros solventes polares que não são reativos e facilmente destilados. O prepolímero é ainda diluído em ditos solventes como necessário e, opcionalmente, estendidos em cadeia com um composto contendo hidrogênio ativo. Água é adicionada ao poliuretano (opcionalmente de cadeia estendida ou durante extensão da cadeia para controlar a viscosidade) e os solventes são destilados. Uma variação deste processo seria estender em cadeia o prepolímero após sua dispersão dentro de água ou dentro de extensor de cadeia contendo água.

(iii) Processo de dispersão em fusão

Um prepolímero terminado em isocianato é formado e então reagido com excesso de amônia ou uréia para formar um oligômero de baixo peso molecular tendo grupos uréia ou biureto terminais. Este oligômero é disperso em água e estendido em cadeia por metilolação dos grupos biureto com formaldeído.

(iv) Processos de cetazina e cetimina

Hidrazinas ou diaminas são reagidas com cetonas para formar cetazinas ou cetiminas. Estas são adicionadas a um prepolímero e permanecem inertes ao isocianato. Quando o prepolímero é disperso em água, a hidrazina ou diamina é liberada e extensão de cadeia ocorre quando a dispersão está ocorrendo.

(v) Polimerização de processamento contínua

Um prepolímero terminado em isocianato é formado. Este prepolímero é bombeado através de cabeça(s) de mistura de alto cisalhamento e disperso dentro de água e então estendido em cadeia em dita(s) cabeça(s) de mistura ou dispersos e estendidos em cadeia similarmente em dita(s) cabeça(s) de mistura. Isto é realizado por múltiplas correntes consistindo de prepolímero (ou prepolímero neutralizado), agente de neutralização opcional, água e extensor de cadeia e/ou tensoativo opcionais.

(vi) Processo de Alimentação Inversa

Água e agente(s) de neutralização opcionais e/ou amina(s) extensoras são carregadas no prepolímero sob agitação. O prepolímero pode ser neutralizado antes de serem adicionados água e/ou extensores de cadeia de diamina.

Aplicações

Molécula(s)/oligômero(s) funcionais cetona podem conceder diversas propriedades úteis aos polímeros, incluindo melhor formação de película devido a mais componentes de baixo peso molecular aumentando o fluxo, mais elevada densidade de reticulação (melhorando a resistência à avaria e riscamento, propriedades barreira, retardamento de chama, resistência química e a mancha, mais elevada resistência à tração, estabilidade UV, auto instalação e assim em diante.

As dispersões de partículas compósitas de poliuretano aquosas da presente invenção, tanto em prepolímero como em forma de cadeia estendida, são úteis para produzir revestimentos, adesivos e películas para substratos porosos e não-porosos, tais como papel, materiais não-tecidos, têxteis, couro, madeira, concreto, alvenaria, metais com ou sem revestimento base, plásticos (p. ex., polipropileno, poliéster, poliuretano), material de revestimento de casa e outros materiais de construção, fibra de vidro, artigos poliméricos, equipamento protetor pessoal (tal como vestuário protetor de

material perigoso, incluindo máscaras faciais, cortinados e roupões médicos e equipamento de desvio de bombeiros) e similares. As aplicações incluem papéis e não-tecidos; materiais fibrosos; películas, lâminas, compósitos e outros artigos; tintas e aglutinantes de impressão; floco e outros adesivos; e

5 produtos de cuidados pessoais, tais como produtos de cuidados da pele, cuidados do cabelo e cuidado das unhas; aplicações em animais de fazenda e semente; e similares. Uma forma de realização preferida é o uso como um revestimento interno ou externo resistente a avalia e riscamento, tal como revestimentos plásticos para veículos e/ou eletrônicos de consumidor e/ou

10 revestimentos de piso de madeira. Como composições de revestimento, eles podem ser aplicados por consumidores e profissionais por qualquer método convencional, incluindo escovamento, imersão, revestimento por fluxo, pulverização e similares.

Qualquer material fibroso pode ser revestido, impregnado ou

15 de outro modo tratado com as composições desta invenção por métodos bem conhecidos daqueles hábeis na arte, incluindo tapetes, bem como têxteis usados em roupa, estofamento, tendas, toldos e similares. Têxteis adequados incluem tecidos, fios e misturas, quer tecidos, não-tecidos ou tricotados e quer naturais, sintéticos ou regenerados. Exemplos de têxteis adequados incluem

20 acetato de celulose, acrílicos, lã, algodão, juta, linho, poliésteres, poliamidas, celulose regenerada (Raiom) e similares.

As composições desta invenção podem ser usadas como adesivos ou para aumentar ou suplementar tipos de adesivos bem conhecidos daqueles hábeis na arte. Por exemplo, propriedades adesivas particulares

25 podem ser conseguidas variando-se o tipo e quantidade do isocianato(s); tipo, quantidade e peso molecular do(s) poliálcool(s); e quantidade de unidades de cadeia lateral de poli(alquilenóxi).

Além disso, os princípios da presente invenção podem ser aplicados a outras tecnologias para manufaturar dispersões aquosas de

poliuretano. Por exemplo, esta invenção pode ser aplicada à técnica para manufaturar dispersões de poliuretano plastificadas descritas na Patente U.S. No. 6.576.702 adicionando-se plastificantes aos prepolímeros de poliuretano descritos naquela patente antes de serem dispersos em meio aquoso.

5 Similarmente, esta invenção pode ser aplicada à técnica de manufaturar dispersões de poliuretano respiráveis (isto é, dispersões que formam camadas de poliuretanos respiráveis) descritas no Pedido de Patente Publicado U.S. No. 20030195293, bem como à técnica de manufaturar dispersões de poliuretano de núcleo-envoltório descritas no Pedido de Patente Publicado
10 U.S. No. As descrições da patente acima e pedidos publicados são incorporadas aqui por referência.

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos são apresentados para ilustrar esta invenção:

15 Exemplo 1: Síntese de Poli-Cetona Oligômero

Um oligômero funcional poli-cetona foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás nitrogênio. Com agitação e sob um cobertor de nitrogênio, a temperatura da
20 mistura de reação foi elevada a 110°C a 1140°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A temperatura foi então elevada para 121-125°C e mantida nesta temperatura por quatro horas ou até o número ácido ser < 1,0 (mg/g). O material final era transparente com uma tinta verde esmeralda e uma viscosidade de ~3.800 cps a 70°C e um número ácido de 0,7 mg/g.

Item #	Material	Partes em peso
1	Óleo de Linhaça Expoxidado (Plasthall ELO)	270,0
2	Ácido levulínico	123,4
3	Hycat 200 (catalisador Cr ³⁺ ativado)	1,9

25 Exemplo 2: Dispersão de Poliuretano Contendo Oligômero de Poli-Cetona:

Um prepolímero foi preparado combinando-se os itens 1 – 3

dos ingredientes abaixo a 60°C em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás. A reação abaixo foi realizada sob uma corrente de nitrogênio seco introduzida através da entrada de gás do reator. A temperatura da mistura de reação foi elevada a 102°C a 105°C e mantida assim por 120 minutos ou até NCO teórico ser alcançado, como indicado por titulação de uma pequena amostra. O item 4 foi então adicionado e a temperatura ajustada a 72°C a 75°C, onde o tem 5 foi então adicionado. A temperatura foi então ajustada a 84 – 87°C e mantida ali por 1 hora ou até NCO% teórico ser alcançado como indicado por titulação de uma pequena amostra. Quando o prepolímero alcançou o NCO teórico, a temperatura do prepolímero foi baixada para 57 – 60°C e o item 6 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero. Em seguida, o item 7 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero a 57 – 60°C para neutralizar (ionizar) o prepolímero que é então disperso brevemente em seguida.

Item #	Material	Partes em peso
1	Piothane 67-500 HNA (OH# = 223,2)	107,3
2	Trimetilol Propano	2,5
3	Di-cicloexilmetano di-isocianato	176,9
4	N-metilpirrolidona	176,9
5	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
6	Oligômero de policetona (do exemplo 1)	147,8
7	Trietilamina	20,2

O prepolímero neutralizado resultante foi disperso em água tendo uma temperatura inicial de ~20-22°C, enquanto mantendo-se a temperatura da água/dispersão abaixo de 28°C. O prepolímero disperso foi estendido com 16,1 partes de hidrato de hidrazina (35% teor de hidrazina) e 10 minutos após com 5,6 partes de uma solução 25% aquosa de etilenodiamina. A dispersão de poliuretano resultante era de sedimento baixo com um nível de sólidos de 37,6%, uma viscosidade de 110 cps (a 25°C) em um pH de 7,8 com um tamanho de partícula de 44,8 nm.

Em 100 g da dispersão resultante (após NCO não detectável ter sido observado via FTIR), 1,73 partes de diidrazida de ácido adípico em

9,8 partes de água quente (50 – 50°C) foram adicionadas. Os revestimentos da dispersão contendo a concentração acima de ADH exibem excelente formação de película, resistência a avaria, resistência a marca preta de salto de sapato e resistência a álcool após tão pouco quanto 24 h após aplicação em temperatura ambiente (~24 gc).

Exemplo 3: Dispersão de Poliuretano Acrílico Contendo Oligômero de Poli-cetona:

Este exemplo demonstra como um híbrido de uretano-acrílico livre de NMP/co-solvente pôde ser preparado usando-se matérias primas similares, que são empregadas no Exemplo 2. Um prepolímero foi preparado combinando-se os itens 1 – 7 dos ingredientes abaixo a 60°C em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás. A reação abaixo foi realizada sob uma corrente de ar seco introduzido através da entrada de gás do reator. A temperatura da mistura de reação foi elevada para 86°C a 89°C e mantida nesta temperatura por 150 minutos ou até a %NOC teórica ser alcançada como indicado por titulação de uma pequena amostra. Quando o prepolímero alcançou o NCO teórico, a temperatura do prepolímero foi baixada para 57 – 60°C e o item 8 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero. Em seguida, o item 9 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero a 57 – 60°C para neutralizar (ionizar) o prepolímero, que é então disperso brevemente em seguida.

Item #	Material	Partes em peso
1	Piothane 1000 HAI (OH# = 116,0)	186,7
2	Trimetilol Propano	4,2
3	Ácido dimetilolpropionico	35,5
4	Metil metacrilato	197,2
5	Butil acrilato	49,4
6	BHT	0,1
7	Di-cicloexilmetano di-isocianato	266,4
8	Policetona oligômero (do exemplo 1)	246,6
9	Trietilamina	28,9

Uma dispersão de poliuretano foi preparada dispersando-se o prepolímero neutralizado em água, enquanto mantendo-se a temperatura de

água/dispersão abaixo de 28°C. O prepolímero disperso foi estendido com 34,5 g de hidrato de hidrazina (teor de 35 % hidrazina) e 10 minutos em seguida com 12,1 partes de uma solução 25% aquosa de etilenodiamina. Após 5 permitir cerca de 45 minutos para extensão de cadeia, a temperatura da dispersão foi ajustada a 33 – 35°C e 0,3 partes de uma solução de 1% de complexo de Fe-EDTA e 11,3 partes de 3,5% de peróxido de terc-butil hidrogênio aquoso são adicionados, seguido por uma lenta adição de 19,7 partes de ácido eritórbico 2,0% aquoso neutralizado com trietilamina. Uma 10 exoterma resultou (~1-11°C) indicando início e polimerização do monômero acrílico presente. Isto resultou em uma dispersão de poliuretano de 42,2% de sólidos com baixo sedimento, uma viscosidade de 220 cps (a 25°C) a um pH de 7,8 com um tamanho de partícula de 54,6 nm.

Em 100 partes da dispersão acima, 1,88 partes da diidrazida adípica (ADH) foram adicionadas para permitir auto-reticulação entre grupos 15 carbonila/cetona do oligômero de poli-cetona. As películas formas da composição resultante curaram rapidamente em temperatura ambiente para fornecer excelente resistência a avaria, marca negra de salto de sapato e álcool em um tempo de secagem/cura de 24 h, versus o mesmo revestimento sem ADH que tem fraca a moderada resistência a avaria, marca negra de salto de 20 sapato e álcool no mesmo tempo de cura. Interessantemente, apesar da elevada dureza da composição de uretano-acrílico (Koenig (osc.) = 7 após 24 horas, ela forma boas películas em temperatura ambiente sem coalescente adicionado e tem uma MFFT medida de 17°C.

Exemplo 4: Síntese de Oligômero de Poli-Cetona:

25 Um oligômero funcional de poli-cetona foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo em um frasco de 4 gargalos, equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás nitrogênio. Com agitação e sob um cobertor de nitrogênio, a temperatura da mistura de reação foi elevada a 110°C a 114°C e mantida nesta temperatura

por 1 hora. A temperatura foi então elevada para 121 – 125°C e mantida nesta temperatura por quatro horas ou até o número ácido ser < 1,0 (mg/g). O material final era transparente com um matiz de verde esmeralda e uma viscosidade de ~1.800 cps a 70°C em um número ácido de 0,98 mg/g.

Item #	Material	Partes em peso
1	Óleo de Soja Epoxidado (Jenkinol 680)	300,8
2	Ácido Levunílico	96,5
3	Hycat 2000 (catalisador Cr ³⁺ ativado)	2,0

5 Exemplo 5: Dispersão de Poliuretano-Acrílico Contendo Oligômero de Poli-cetona

Este exemplo demonstra como um híbrido de uretano-acrílico livre NMP/co-solvente pôde ser preparado incorporando o oligômero de poli-cetona descrito no Exemplo 4. Um prepolímero foi preparado combinando-se os itens 1 – 7 dos ingredientes abaixo a 60°C em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás. A reação abaixo foi realizada sob uma corrente de ar seco introduzida através da entrada de gás do reator. A temperatura da mistura de reação foi elevada a 86°C a 89°C e mantida nesta temperatura por 150 minutos ou até NCO% teórica ser alcançada como indicado por titulação de uma pequena amostra. Quando o prepolímero alcançou o NCO teórico, a temperatura do prepolímero caiu para 57 – 60°C e o item 8 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero. Em seguida, o item 9 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero a 57 - 60°C para neutralizar (ionizar) o prepolímero, que é então disperso brevemente em seguida.

Item #	Material	Partes em peso
1	Piothane 1000 HAI (OH#= 116,0)	91,9
2	Trimetilol Propano	2,1
3	Ácido dimetilol butanóico	23,3
4	Metil metacrilato	76,4
5	Butil acrilato	19,1
6	BHT	0,1
7	Di-cicloexilmetano di-isocianato	145,1
8	Oligômero de policetona (do Exemplo 4)	119,3
9	Trietilamina	17,1

Uma dispersão de poliuretano foi preparada dispersando-se o prepolímero neutralizado em água, enquanto mantendo-se a temperatura da água/dispersão abaixo de 28°C. O prepolímero disperso foi estendido com 17,9 g de hidrato de hidrazina (teor de hidrazina de 35%) e 10 minutos após com 8,2 partes de uma solução 25% aquosa de etilenodiamina. Após permitir cerca de 45 minutos para extensão de cadeia, a temperatura da dispersão foi ajustada a 33 – 35°C e 0,2 partes de uma solução de 1% de complexo de Fe-EDTA e 5,6 partes de 3,5 % de peróxido de hidrogênio de terc-butila são adicionados, seguido por uma lenta adição de 9,8 partes de ácido eritórbico 2,0% aquoso, neutralizado com trietilamina. Uma exoterma resultou (~8 – 11°C) indicando início e polimerização do monômero acrílico presente. Isto resultou em uma dispersão de poliuretano de 43,3 % de sólidos com baixo sedimento, uma viscosidade de 96 cps (a 25°C) em um pH de 7,5 com um tamanho de partícula de 53,3 nm.

Em 100 partes da dispersão acima, 1,54 partes de diidrazida adípica (ADH) foram adicionadas para permitir auto-reticulação entre grupos carbonila/cetona no oligômero de poli-cetona. As películas formadas da composição resultante curaram rapidamente em temperatura ambiente para prover muito boa resistência a avaria, marca negra de salto de sapato e álcool em um tempo de secagem/cura de 24 h.

Exemplo 6; Síntese de Oligômero de Poli-Cetona:

Um oligômero funcional de cetona foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás nitrogênio. Com agitação e sob um cobertor de nitrogênio, a temperatura da mistura de reação foi elevada a 100°C a 103°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A temperatura foi então elevada a 110 – 114°C e mantida ali por mais uma hora. Finalmente, a mistura de reação foi elevada a 121 – 125°C e mantida nesta temperatura por três horas ou até o número ácido ser <1,0 (mg/g). O material

final tinha uma ligeira cor âmbar e uma viscosidade de ~2300 cps a 70°C.

Item #	Material	Partes em peso
1	Sorbitol poliglicil éter (Erisys GE-60)	243,0
2	Ácido levulínico	151,3
3	Trifenil fosfina (TPP)	2,5

Exemplo 7: Dispersão de Poliuretano Contendo Oligômero de Poli-Cetona:

Um prepolímero foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo a 60°C em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás. A reação abaixo foi realizada sob uma corrente de nitrogênio seco introduzido através da entrada de gás do reator. A temperatura da mistura de reação foi elevada a 102°C a 105°C e mantida nesta 120 minutos ou até NCO teórico ser alcançado, como indicado por titulação de uma pequena amostra. O item 4 foi então adicionado e a temperatura ajustada a 72°C a 75°C, onde o item 5 foi então adicionado. A temperatura foi então ajustada a 84 – 87°C e mantida ali por 1 hora ou até a NCO% teórica ser alcançada como indicado por titulação de uma pequena amostra. Quando o prepolímero alcançou o NCO teórico, a temperatura do prepolímero caiu para 57 – 60°C e o item 6 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero. Em seguida, o item 8 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero a 57 – 60°C para neutralizar (ionizar) o prepolímero, que foi então disperso brevemente em seguida.

Item #	Material	Partes
1	Piothane 67-500 HNA (OH# = 223,2)	107,3
2	Trimetilol Propano	2,5
3	Di-cicloexilmetano di-isocianato	176,9
4	N-metilpirrolidona (NMP)	87
5	Ácido dimetilolpropiónico	21,5
6	Oligômero de policetona (do Exemplo 6)	147,8
7	Trietilamina	20,2

O prepolímero neutralizado resultante foi disperso em água tendo uma temperatura inicial de ~20 – 22°C, enquanto mantendo-se a temperatura da

água/dispersão abaixo de 28°C. O prepolímero disperso foi estendido com 16,2 partes de hidrato de hidrazina (teor de hidrazina de 35%) e 10 minutos em seguida com 5,7 partes de uma solução 25% aquosa de etilenodimina. Isto resultou em uma dispersão de poliuretano de 39,2 % com baixo sedimento, tendo uma viscosidade de 70 cps (a 25°C) em um pH de 7,5°C).

Avaria por unha foi testada nos revestimentos estirados 5 mil úmido em papel Laneta preto e permitida curar por um dado tempo, em seguida atingido com força total com uma pancada de unha. Marca negra de salto de sapato foi testada revestindo-se placas de bordo com 3 revestimentos, permitindo-se 2 horas de tempo de secagem entre revestimentos e permitindo-se que os revestimentos curassem por um determinado tempo antes de atingir os revestimentos com um objeto de borracha dura com uma força controlável e consistente; em seguida tentando-se limpar qualquer marcação resultante com um pano seco. A resistência química foi testada revestindo-se as placas de bordo com 3 revestimentos, permitindo-se 2 horas de tempo seco entre revestimentos e permitindo-se que os revestimentos curassem por um dado tempo antes do teste; o teste foi realizado saturando-se uma bola de algodão com o produto químico para mantê-lo no revestimento por 1 hora em TA antes de ser removido.

Exemplo 8: Síntese de Oligômero de Poli-Cetona:

Um oligômero funcional de poli-cetona foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo em um frasco com 4 gargalos, equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás nitrogênio. Com agitação e sob um cobertor de nitrogênio, a temperatura da mistura de reação foi elevada para 110°C – 114°C e mantida nesta temperatura por 1 hora. A temperatura foi então elevada para 123 – 126°C e mantida nesta temperatura por 4,5 horas, onde o número ácido foi medido como 1,4 (mg/g). O material final era transparente com uma cor âmbar e uma viscosidade de ~3200 cps a 70°C e um número ácido de 1,4 mg/g.

Item #	Material	Partes
1	Óleo de Linhaça Expoxidado (Plasthall ELO)	270,0
2	Ácido Levulínico	123,4
3	N-metil Imidazol	2,5

Exemplo 9; Dispersão de Poliuretano-Acrílico Contendo Oligômero de Poli-Cetona

Este exemplo demonstra como um híbrido de uretano-acrílico livre de NMP/co-solvente pôde ser preparado incorporando o oligômero de poli-cetona descrito no Exemplo 8. Um prepolímero foi preparado combinando-se os itens 1 – 3 dos ingredientes abaixo a 60°C em um frasco de 4 gargalos equipado com um termômetro, agitador aéreo e entrada de gás. A entrada de gás foi usada para introduzir uma corrente de ar seco dentro do reator. A temperatura da mistura de reação foi elevada a 106°C a 110°C e mantida nesta temperatura por 90 minutos ou até a NCO% teórica ser alcançada, como indicado por titulação de uma pequena amostra. O reator foi então esfriado, enquanto os itens 4 – 6 foram adicionados ao reator seqüencialmente. Quando o reator alcançou uma temperatura de 80 – 82°C, o item 7 foi então adicionado. A temperatura foi então ajustada a 86 – 89°C e mantida ali por 50 – 60 minutos ou até a NCO% teórica ser alcançada, como indicado por titulação de uma pequena amostra. Quando o prepolímero alcançou o NCO teórico, a temperatura do prepolímero caiu para 57 – 60°C e o item 8 foi adicionado e homogeneizado dentro do prepolímero, que é então dispersão brevemente em seguida.

Item #	Material	Partes
1	Terathane 1000 (poli-tetrametilenoglicol, OH# = 115,0)	128,5
2	1,4-cicloexanodimetanol	18,6
3	Di-cicloexilmetano diisocianato	196,0
4	BHT	0,2
5	Butil acrilato	61,2
6	Metil metacrilato	33,0
7	Ácido dimetilolpropiónico	24,0
8	Oligômero de policetona (do Exemplo 8)	139,5

prepolímero neutralizado em água contendo 19,2 partes de DMEA, enquanto mantendo-se a temperatura da água/dispersão abaixo de 28 g c O prepolímero disperso foi estendido com 14,5 g de hidrato de hidrazina (teor de hidrazina 35%) e 10 minutos, em seguida com 26,4 partes de uma solução 25% aquosa de etilenodiamina. Após permitir cerca de 45 minutos para extensão de cadeia, a temperatura da dispersão foi ajustada a 33 – 35°C e 0,2 parte de uma solução de 1% de complexo de Fe-EDTA e 5,6 partes de 3,5% de peróxido de terc-butil hidrogênio aquoso foram adicionados, seguido por uma lenta adição de 9,8 partes de ácido eritórbico 2,0% aquoso neutralizado com trietilamina. Uma exoterma resultou (~ 8 – 11°C), indicando iniciação e polimerização do monômero acrílico presente. Após término da polimerização acrílica foi adicionada diidrazida adípica (ADH) à dispersão, para permitir auto-reticulação entre grupos carbonila/cetona, e incorporada dentro do polímero via o diol funcional de carbonila/cetona. Isto resultou em uma dispersão de poliuretano com 34,8 % de sólidos com baixo sedimento, uma viscosidade de 74 cps (a 25°C) em um pH de 8,1 com um tamanho de partícula de 89,3 nm.

Em 100 partes da dispersão acima, 1,54 partes de diidrazida adípica (ADH) foram adicionadas para permitir auto-reticulação entre grupos carbonila/cetona do oligômero de poli-cetona. As películas formadas da composição resultante curaram rapidamente em temperatura ambiente e exibiram muito boa resistência a avaria, marca negra de salto de sapato e álcool em um período de tempo de secagem/cura de 24 h.

Exemplo Comparativo 1; Dispersão de Poliuretano-acrílico sem Oligômero de Poli-Cetona:

Uma dispersão de poliuretano-acrílico foi preparada usando-se um processo e composição similares àquela usada no exemplo 3, exceto que o item 8 (oligômero de poli-cetona do Exemplo 1) não foi adicionado. A dispersão resultante era de baixo sedimento e tinha uma viscosidade de 178 cps (a 25 C) em um pH de 8,2 e um teor de sólidos de 43,1%. O tamanho de

partícula foi determinado ser de 60,6 nm.

As películas formadas das composições do Exemplo 3 foram comparadas em diferentes níveis de diidrazida adípica (ADH) e com o Exemplo Comparativo 1; cujos resultados são dados na tabela abaixo. Os dados demonstram a melhorada formação de película obtida quando o oligômero de poli-cetona (PKO) da invenção está presente na composição; interessante e inesperadamente, a formação da película, como demonstrado nos resultados MFFT (temperatura de formação mínima de película), parece melhorar (diminuir) quando diidrazida adípica está presente. Além disso, os dados demonstram a melhoria das propriedades de resistência obtidas quando o PKO é contido na composição de partícula polimérica dispersa, em conjunto com uma poli-hidrazida (ADH no presente exemplo). A resistência do solvente foi testada após uma cura de sete dias em temperatura ambiente. Testes pontuais de solvente foram realizados usando-se exposição de 60 minutos e testado em seguida usando-se uma toalha de papel para remover o solvente, usando-se uma pressão manual fortemente aplicada no ponto; o ponto foi então classificado quanto à aparência e observados pegajosidade/amolecimento.

Composições	ADH	MFFT (sem co-solvente)	Resist. a Avaria	BHMR: 1d, 7d (cura TA)	IPA	50% Etanol	70% IPA	MEK
Exemplo 3	0,7 eq's	11C	5	4-5,5	4-5	4-5	4-5	4-5
Exemplo 3	0,8 eq's	13C	5	4-5,5	4-5	5	4-5	4-5
Exemplo 3	Nenhum	19C	2	1,2	3	3	2	3
Exemplo Comp. 1	NA / Nenhum	32C	2	1,2	3	3-4	2	4
Classificação: 5 = Excelente, 0 = muito pobre, BHMR = Resistência a Marca Negra de Salto de Sapato								

Embora somente algumas formas de realização desta invenção tenham sido descritas acima, deve ser apreciado que muitas modificações podem ser feitas sem desvio do espírito e escopo da invenção. Todas tais modificações podem ser incluídas dentro do escopo da invenção, que é para ser limitada somente pelas reivindicações a seguir. As patentes citadas por seus ensinamentos e facilidades são por este meio incorporadas por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão aquosa de poliuretano, caracterizada pelo fato compreender:

a) um polímero ou prepolímero de uretano,

5 b) uma molécula funcional de cetona derivada da reação de uma cetona C3-C20 ou aldeído contendo ácido carboxílico com 1) um triglicerídeo epoxidado ou 2) um poliéster epoxidado, dita molécula funcional cetona sendo tendo um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a cerca de 50.000 Daltons e ter pelo menos uma componente funcional cetona
10 ou aldeído,

c) pelo menos uma molécula tendo pelo menos um componente de hidrazina co-reativo com dita molécula funcional cetona e

d) água.

2. Dispersão de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
15 pelo fato dita molécula funcional cetona compreender pelo menos um componente funcional poli-cetona e dita pelo menos uma molécula tendo pelo menos um componente de hidrazina compreender uma molécula com dois ou mais componentes de hidrazina.

3. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada
20 pelo fato de dita molécula funcional cetona compreender o produto de reação do ácido levulínico ou pirúvico com 1) um óleo vegetal epoxidado ou 2) um poliéster que foi oxidativamente epoxidado de um poliéster alifático insaturado.

4. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada
25 pelo fato a molécula funcional cetona compreender o produto de reação de um ácido carboxílico C3-C20 cetona com um óleo de linhaça ou soja epoxidado.

5. Dispersão de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato dito óleo vegetal epoxidado compreender óleo de linhaça ou óleo de soja.

6. Dispersão de qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato dita pelo menos uma molécula tendo pelo menos um componente de hidrazina compreender uma diidrazida ou poli-hidrazida de um ácido dicarboxílico ou ácido policarboxílico.

5 7. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato dita(s) molécula(s) funcionais cetona compreender(em) um produto de reação de uma C3-C20 cetona ou aldeído contendo ácido carboxílico com um poliéster que foi oxidativamente epoxidado via a reação de um oxidante com uma ligação insaturada de carbono-carbono em dito poliéster.

10 8. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a) uma parte ou todas as ditas molécula(s) funcionais cetona serem quimicamente acopladas em espécie de mais elevado peso molecular; ou b) dois ou mais triglicerídeos serem quimicamente acoplados, em seguida oxidativamente epoxidados e então funcionalizados reagindo-se um ou mais
15 C3-C20 cetona ou ácidos carboxílicos contendo aldeído, opcionalmente em a) e b) dita molécula de cetona incluindo uma ou menos ligação uretano por molécula.

9. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de dita molécula funcional cetona ter um peso molecular médio
20 numérico entre cerca de 500 e 20.000.

10. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato dita molécula funcional cetona ter um peso molecular médio numérico entre cerca de 500 e 10.000.

11. Dispersão de acordo com a reivindicação 2, caracterizada
25 pelo fato de dito polímero ou prepolímero de uretano ter um peso molecular médio numérico de pelo menos 2000 Daltons e, opcionalmente, ter componentes de hidrazina e/ou cetona quimicamente ligada.

12. Dispersão de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato dita molécula funcional cetona compreender pelo menos dois

diferentes componentes contendo cetona e opcionalmente incluir monômeros e/ou polímeros acrílicos para formar um híbrido de uretano e acrílico.

13. Processo para produzir uma dispersão aquosa de prepolímero ou polímero de uretano, caracterizado pelo fato compreender as etapas de:

a) formar um prepolímero ou polímero de uretano de um ou mais reagentes de poliol e um ou mais reagentes de isocianato,

b) adicionar uma molécula funcional cetona derivada da reação de um ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído com 1) um triglicerídeo epoxidado ou 2) um poliéster epoxidado, por ter um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a cerca de 50.000 Daltons e ter pelo menos um componente funcional cetona ou aldeído.

c) dispersar pelo menos o prepolímero ou polímero de uretano em uma fase aquosa como partículas distintas, e

d) adicionar uma molécula, tendo pelo menos um componente de hidrazina co-reativo com dita(s) molécula(s) de função cetona, com outros componentes, para formar ligações azometina entre a(s) molécula(s) funcionais cetona e dita molécula tendo pelo menos um componente de hidrazina.

14. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato dita molécula funcional cetona ser derivada da reação de um ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona com a) um triglicerídeo epoxidado ou um oligômero epoxidado de um ou mais triglicerídeos.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato dito prepolímero ou polímero uretano ser formado por polimerização em massa ou polimerização em solução.

16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato compreender ainda estender em cadeia dito prepolímero de uretano e, opcionalmente, incluir uma etapa de adicionar monômeros acrílicos e/ou

polímeros acrílicos para formar um híbrido.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato dito prepolímero ser estendido em cadeia no meio aquoso.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato a molécula funcional cetona ser adicionada ao prepolímero antes da dispersão dentro de um meio aquoso.

19. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que dito ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona compreender ácido levulínico.

20. Dispersão aquosa de poliuretano, caracterizada pelo fato compreender:

a) um polímero ou prepolímero de uretano;

b) uma molécula funcional cetona derivada da reação de um ácido carboxílico contendo C3-C20 cetona ou aldeído com o 1) álcool alifático linear, ramificado ou cíclico funcionalizado por di ou poli hidroxila ou di ou poli epóxi; 2) um produto de reação de auto condensação para um ou mais álcoois alifáticos C2-C20 linear, ramificado ou cíclico; 3) um álcool alifático C2-C20 linear, ramificado ou cíclico estendido por C2-C4 alcóxilato; e/ou 4) um produto de reação de auto-condensação estendido por C2-C4 alcóxilato para um ou mais álcoois alifáticos C2-C20 lineares, ramificados ou cíclicos; dita molécula funcional cetona sendo caracterizada por ter um peso molecular médio numérico de cerca de 150 a cerca de 50.000 Daltons e ter pelo menos um componente funcional cetona ou aldeído,

c) pelo menos uma molécula tendo pelo menos um componente de hidrazina co-reativo com dito componente funcional cetona,

d) água e

e) opcionalmente incluindo uma di ou poliamina funcionando como um extensor de cadeia.

21. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 20,

caracterizada pelo fato dita molécula funcional cetona ter um peso de 2,5 a 6 grupos cetona por molécula e, opcionalmente, incluir monômeros acrílicos e/ou polímero acrílico.

.

.

RESUMO

“DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, E, PROCESSO PARA PRODUZIR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PREPOLÍMERO OU POLÍMERO DE URETANO”

5 Uma dispersão aquosa de compósitos de poliuretano é produzida formando-se uma dispersão de prepolímero ou polímero de uretano e molécula funcional de cetona, dispersando-os em um meio aquoso e adicionando-se uma molécula funcional de hidrazina. Quando a molécula funcional de cetona é derivada de ácido levulínico e óleo vegetal epoxidado, a
10 dispersão de uretano resultante tem coalescência aumentada com menor necessidade de auxiliares de coalescência.