REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

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

CARTA PATENTE N.º PI 0315067-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0315067-4

(22) Data do Depósito : 28/10/2003

(43) Data da Publicação do Pedido : 21/05/2004

(51) Classificação Internacional : C08G 18/08; C08G 18/12; C08G 18/28; C08G 18/40; C08G 18/42; C08G 18/75; C08G 18/48; C08G 18/66

(30) Prioridade Unionista : 31/10/2002 US 60/422,552

(54) Título : Dispersão de poliuretano, método para produzi-la e revestimento, película, elastômero ou espuma microcelular preparados a partir da dispersão.

(73) Titular : DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.. Endereço: Washington Street, 1790 Building, Midland, Michigan, Estados Unidos (US).

(72) Inventor : JOHN NICHOLAS ARGYROPOULOS, Químico(a). Endereço: 35 Michael Street, Scott Depot, WV 25560, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Paul Foley, Químico(a). Endereço: 3919 Gettysburg Street, Midland, MI 48642, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Debkumar Bhattacharjee, Químico(a). Endereço: 54 Waterlily Court, Lake Jackson, Estados Unidos, CEP: TX 77566. Cidadania: Norte Americana.; Bedri Erdem, Químico(a). Endereço: 9811 Summer Breeze Drive Pearland, TX 77584, Estados Unidos. Cidadania: Turca.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 29/07/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Julho de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes

"DISPERSÃO DE POLIURETANO, MÉTODO PARA PRODUZI-LA E REVESTIMENTO, PELÍCULA, ELASTÔMERO OU ESPUMA MICROCELULAR PREPARADOS A PARTIR DA DISPERSÃO".

Esta invenção relaciona-se com dispersões de poliuretano, baseadas em certos diisocianatos cicloalifáticos, por exemplo 1,3- e 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, que foram copolimerizados com um ou mais polióis oligoméricos e um ou mais extensores de cadeia, e com artigos produzidos a partir delas.

Dispersões de poliuretano podem ser formuladas para produzir polímeros para uso em uma ampla variedade de aplicações. Elas consistem de polímeros de poliuretanos ou poli (uretano-uréia) que são dispersados em solventes, água ou várias combinações destes. Estas dispersões são materiais ambientalmente amigáveis com nenhum grupo de isocianato não reagido e produzem uma boa escolha para a formulação de polímeros complacentes para muitas aplicações diferentes.

A química única de poliuretanos significa que é possível conseguir grandes variações em propriedades pela escolha cuidadosa do tipo e proporções relativas dos monômeros usados. Os polímeros de poliuretano estão disponíveis em uma variedade de durezas de polímero, podem ser prontamente misturados com outros polímeros solúveis em água para otimizar a performance final, propriedades da aplicação e custo.

Em uma extremidade do espectro, aplicações de revestimento geralmente requerem um polímero resistente, durável, capaz de suportar uma alta temperatura por um curto período de tempo devido à metodologia da aplicação. Reciprocamente, selantes geralmente requerem um polímero mais elastomérico caracterizado por boa resistência à abrasão, tenacidade, resistência, extensibilidade, flexibilidade a baixa temperatura, resistência química e a óleo e outras propriedades físicas e químicas. Em qualquer caso, o nível de cada um dos fatores mecânicos e químicos resultantes é dependente das propriedades inerentes do componente ou materiais de blocos de

construção constituindo qualquer poliuretano particular. Especificamente, no caso de fabricantes de equipamentos originais (OEM), o polímero é formulado para proteger a resistência a impacto, e ainda prover uma acabamento de alto brilho, durável. Em adição, revestimentos automotivos OEM são tipicamente cozidos em temperaturas relativamente altas (cerca de 93ºC e mais altas) para curar as composições em um tempo razoavelmente curto. Portanto o polímero deve demonstrar um nível razoável de estabilidade de temperatura. Por estas razões, a formulação de dispersão freqüentemente contém resinas altamente funcionalizadas, de baixo peso molecular, que reagem com reticuladores de poliisocianato para formar revestimentos de poliuretano com excelente durabilidade, tenacidade, e resistência a solvente. Alternativamente, revestimentos de re-acabamento automotivo são formulados como quer composições termoplásticas ou composições termofixadas que curam em temperaturas relativamente baixas. Isto é porque os muitos componentes plásticos de um veículo acabado não podem suportar cozimentos de alta temperatura e porque muitas das oficinas de reparo de colisões usando a tinta não têm equipamentos grandes o suficiente para prover um acabamento cozido sobre um veículo. Portanto, o revestimento de re-acabamento deve prover o mesmo nível de proteção, brilho e durabilidade, mas deve ser curável em temperaturas muito mais baixas.

Em aplicações de selante ou de elastômero, o polímero deve demonstrar um alto nível de ductilidade e performance de elastômero, e também deve ser capaz de funcionar através uma ampla faixa de temperaturas. Revestimentos e selantes que cobrem uma diversidade de substratos devem se capazes de lidar com os respectivos níveis de expansão ou contração térmica sem trincar ou se separar do substrato adjacente. Por esta razão, a formulação de dispersão freqüentemente contém resinas de baixa funcionalidade, alto peso molecular, que reagem com reticuladores de poliisocianato para formar polímeros de

poliuretano com excelente durabilidade, tenacidade e resistência a solventes.

Em certas aplicações onde um produto de poliuretano, particularmente um elastômero, é usado para um revestimento ou superfície externa de um produto, pode ser desejável para esta camada de poliuretano permanecer transparente. Baseado nas características químicas de poliisocianatos, existem poucos poliisocianatos comercialmente disponíveis que produzem poliuretanos de boa qualidade com propriedades de não amarelamento e boa resistência às intempéries quando combinados com polióis e extensores de cadeia comercialmente disponíveis.

Portanto persiste uma necessidade de poliuretanos com características mecânicas e/ou químicas melhoradas e/ou de poliuretanos que sejam fabricados com poliisocianatos que têm baixa volatilidade e/ou relação aumentada de funcionalidade de isocianato para peso molecular de poliisocianato. Poliuretanos altamente desejáveis seriam aqueles baseados em componentes que produzem polímeros tendo boas características mecânicas e químicas, características de não amarelamento, boa resistência à luz solar, boa resistência às intempéries, transparência e que possam conseguir estas propriedades de uma maneira ambientalmente amigável e eficiente em custos.

A presente invenção é uma dispersão de poliuretano compreendendo uma mistura de um poliisocianato e uma molécula tendo parcelas ativas de hidrogênio, opcionalmente um extensor de cadeia e/ou um tensoativo onde o poliisocianato compreende um composto bis(isocianatometil)ciclohexano.

Em um outro aspecto a invenção é uma dispersão de poliuretano compreendendo uma mistura de um poliisocianato e uma molécula tendo parcelas ativas de hidrogênio, opcionalmente um extensor de cadeia e/ou um tensoativo onde o poliisocianato compreende (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ou (ii) uma mistura isomérica de dois ou mais de cis-1,3-

bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, com a ressalva que a citada mistura isomérica compreenda pelo menos cerca de 5 por cento em peso do citado trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano.

Em um aspecto adicional, a invenção é para a produção de produtos de poliuretano preparados a partir da dispersão descrita acima.

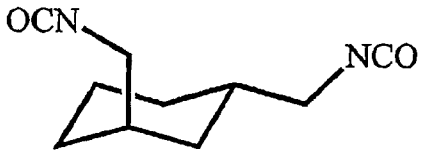
A presente invenção é para uma dispersão de poliuretano e produtos produzidos a partir dela onde a dispersão contém um pré-polímero de poliuretano produzido a partir de uma reação de um excesso de poliisocianato com uma molécula reativa com isocianato onde o poliisocianato é um bis(isocianatometil)ciclohexano. Preferivelmente o isocianato compreende (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ou (ii) uma mistura isomérica de dois ou mais de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, com a ressalva que a citada mistura isomérica compreenda pelo menos 5 por cento em peso do citado trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano. Embora pré-polímeros de poliuretano possam reter alguma reatividade de isocianato por algum período de tempo após a dispersão, para propósitos da presente invenção, uma dispersão de pré-polímero de poliuretano deve ser considerada como sendo uma dispersão de polímero de poliuretano totalmente reagido. Também, para propósitos da presente invenção, um pré-polímero de poliuretano ou polímero de poliuretano podem incluir outros tipos de estruturas tais como, por exemplo, grupos uréia.

Polímeros de poliuretano, produzidos a partir das dispersões da presente invenção têm excelentes

características de resistência, resistência a alta temperatura, boa flexibilidade a baixa temperatura e excelentes características de resistência às intempéries incluindo resistência à luz solar em comparação com poliuretanos preparados a partir de poliisocianatos típicos comercialmente disponíveis.

Pré-polímeros de poliuretano úteis na prática da presente invenção são preparados pela reação de compostos de hidrogênio ativo com qualquer quantidade de isocianato tal que haja um excesso estequiométrico de grupos NCO para parcelas reativas de hidrogênio, por exemplo, -OH, amina ou grupos -SH. A funcionalidade de isocianato nos pré-polímeros úteis com a presente invenção pode estar presente em uma quantidade de cerca de 0,2 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso. Um pré-polímero adequado pode ter um peso molecular na faixa de cerca de 300 a cerca de 10.000. Procedimentos para produzir pré-polímeros terminados em NCO são bem conhecidos na técnica.

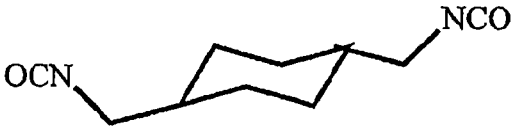
Os diisocianatos cicloalifáticos úteis nesta invenção compreendem (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ou (ii) uma mistura isomérica de dois ou mais de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, com a ressalva que a citada mistura isomérica compreenda pelo menos cerca de 5 por cento em peso do citado trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano. Os diisocianatos cicloalifáticos preferidos são representados pelas seguintes Fórmulas estruturais I a IV:



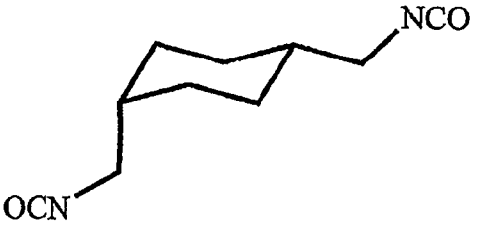
trans-1,3-bis(isocianato-metil)ciclohexano
Fórmula I



cis-1,3-bis(isocianatometil) ciclohexano
Fórmula II



trans-1,4-bis(isocianato-metil)ciclohexano
Fórmula III



cis-1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano
Fórmula IV

Estes diisocianatos cicloalifáticos podem ser usados em mistura como fabricados a partir de, por exemplo, a reação de Diels-Alder de butadieno e acrilonitrila, subseqüente hidroformilação, então aminação redutiva para formar a amina, isto é, cis-1,3-bis(aminometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(aminoetil)ciclohexano, cis-1,4-bis(aminometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(aminoetil)ciclohexano ciclohexano, seguido por reação com fosgenio para formar a mistura de diisocianato cicloalifático. A preparação do ciclohexano-bis(aminoetila) é descrita na patente U.S. 6,252.

Opcionalmente, quantidades pequenas de outros isocianatos multifuncionais podem ser usadas na mistura da reação. Ilustrativos de tais isocianatos são diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de meta- e para-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, fumarato de bis(2-isocianato), diisocianato de 4,4'-diciclohexanometila, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftileno, e diisocianato

de isoforona. As pequenas quantidades de outros isocianatos multifuncionais podem variar de cerca de 0,1 por cento a cerca de 30 por cento, preferivelmente de cerca de 0 por cento a 20 por cento, mais preferivelmente de 0 por cento a 10 por cento em peso do isocianato polifuncional total usado na formulação.

As composições de pré-polímero de poliuretano desta invenção contêm de cerca de 1 a 15 por cento em peso de NCO não reagido, preferivelmente de cerca de 2 a 10 por cento em peso de NCO, mais preferivelmente de 2 a 8 por cento em peso de NCO.

Polióis úteis na presente invenção são compostos que contêm dois ou mais grupos reativos de isocianato, geralmente grupos de hidrogênio ativo, tais como -OH, aminas primárias ou secundárias, e -SH. Representativos de polióis adequados são geralmente conhecidos e descritos em publicações tais como *High Polymers* [Polímeros superiores], Vol. XVI; "Polyurethanes, Chemistry and Technology" [Poliuretanos, química e tecnologia], por Saunders e Frisch, Interscience Publishers, Nova York, Vol. I, págs. 32-42, 44-54 (1962) e Vol. II, págs. 5-6, 198-199 (1964); *Organic Polymer Chemistry* [Química de polímero orgânico] por K. J. Saunders, Chapman and Hall, Londres, págs. 323-325 (1973); e *Developments in Polyurethanes* [Desenvolvimentos em poliuretanos], Vol. I, J. M. Burst, ed., Applied Science Publishers, págs. 1-76 (1978). Representantes de polióis adequados incluem poliéster, polilactona, poliéter, poliolefina, policarbonato polióis, e vários outros polióis.

Ilustrativos dos poliéster polióis são os poli(alcanodioato de alquileno)glicóis que são preparados via um processo de esterificação convencional usando um excesso molar de um glicol alifático com relação a um ácido alcanodióico. Ilustrativos dos glicóis que podem ser empregados para preparar os poliésteres são etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno

glicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol e outros butanodióis, 1,5-pentanodiol e outros pentano dióis, hexanodióis, decanodióis, e dodecanodióis. Preferivelmente o glicol alifático contém de 2 a cerca de 8 átomos de carbono. Ilustrativos dos ácidos dióicos que podem ser usados para preparar os poliésteres são ácido maleico, ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 2-metil-1,6-hexanóico, ácido pimélico, ácido subérico, e ácidos dodecanodióicos. Preferivelmente os ácidos alcanodióicos contêm de 4 a 12 átomos de carbono. Ilustrativos dos poliéster polióis são poli(adipato de hexanodiol), poli(adipato de butileno glicol), poli(adipato de etileno glicol), poli(adipato de dietileno glicol), poli(oxalato de hexanodiol), e poli(sebacato de etileno glicol).

Polilactona polióis úteis na prática desta invenção são os di- ou tri- ou tetra-hidroxila em natura. Tais polióis são preparados pela reação de um monômero de lactona, ilustrativos do qual são δ-valerolactona, ε-caprolactona, ε-metil-ε-caprolactona, e ξ-enantolactona; reagido com um iniciador que tem grupos contendo hidrogênio ativo; ilustrativo dos quais são etileno glicol, dietileno glicol, propanodióis, 1,4-butenodiol, 1,6-hexanodiol, e trimetilolpropano. A produção de tais polióis é conhecida na técnica, veja, por exemplo, as patentes dos Estados Unidos N°s 3,169,945, 3,248,417, 3,021,309 a 3,021,317. Os lactona polióis preferidos são di-, tri- e tetra-hidroxila funcionais ε-caprolactona polióis conhecidos como policaprolactona polióis.

Os poliéter polióis incluem aqueles obtidos pela alcoxilação de moléculas de início adequadas com óxido de alquileno, tal com óxido de etileno, propileno, butileno, ou uma mistura destes. Exemplos de moléculas iniciadoras incluem água, amônia, anilina ou álcoois poli-hídricos tais como álcoois di-hídricos tendo um peso molecular de 62-399, especialmente os alcano polióis tais como etileno glicol, propileno glicol, hexametileno glicol, glicerol,

trimetilol propano ou trimetilol etano, ou os álcoois de baixo peso molecular contendo grupos éter tais como dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol ou tripropileno glicol. Outros iniciadores comumente usados incluem pentaeritritol, xilitol, arabitol, sorbitol e manitol. Preferivelmente um poli(óxido de propileno)poliol incluindo poli(oxipropileno-oxietileno)polióis é usado. Preferivelmente o teor de oxietileno compreende menos que cerca de 40 por cento em peso do total e preferivelmente menos que cerca de 25 por cento em peso do peso total do poliol. O óxido de etileno pode ser incorporado de qualquer maneira junto da cadeia polimérica, o que registrado de outro modo significa que o óxido de etileno pode ser incorporado quer em blocos internos, como blocos terminais, pode ser randomicamente distribuído ao longo da cadeia polimérica, ou pode ser randomicamente distribuído em um bloco terminal de oxietileno-oxipropileno. Estes polióis são materiais convencionais preparados por métodos convencionais.

Outros poliéter polióis incluem os poli(óxido de tetrametileno)polióis, também conhecidos como poli(oxitetrametileno)glicóis, que são comercialmente disponíveis como dióis. Estes polióis são preparados a partir da abertura de anel catiônico de tetrahidrofurano e terminação com água como descrito em Dreyfuss, P. e M. P. Dreifuss, Adv. Chem. Series, 91, 335 (1969).

Grupos hidróxi contendo policarbonato incluem aqueles conhecidos *per se* tais como os produtos obtidos da reação de dióis tais como (1,3)-propanodiol, (1,4)-butanodióis e/ou (1,6)-hexanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol ou tetraetileno glicol com diarilcarbonatos, por exemplo difenilcarbonato ou fosgenio.

Ilustrativos dos vários outros polióis adequados para uso nesta invenção são os copolímeros de estireno/álcool alílico; adutos alcoxilados de dimetilol diciclopentadieno; copolímeros de cloreto de vinila/acetato de vinila/álcool vinílico; copolímeros de

cloreto de vinila/acetato de vinila/acrilato de hidroxipropila, copolímeros de acrilato-2-hidroxietila, acrilato de etila, e/ou acrilato de butila ou acrilato de 2-etilhexila; copolímeros de acrilato de hidroxipropila, acrilato de etila, e/ou acrilato de butila ou acrilato de 2-etilhexila.

Geralmente para uso na presente invenção, o poliol terminado em hidroxila tem um peso molecular médio numérico de 200 a 10.000. Preferivelmente o poliol tem um peso molecular de 300 a 7.500. Mais preferivelmente o poliol tem um peso molecular médio numérico de 400 a 5.000. Baseado no iniciador para produzir o poliol, o poliol terá uma funcionalidade de 1,5 a 8. Preferivelmente o poliol tem uma funcionalidade de 2 a 4. Para a produção de elastômeros baseados nas dispersões da presente invenção, é preferido que um poliol ou mistura de polióis seja usado tal que a funcionalidade nominal do poliol ou mistura seja igual ou menor que 3.

Alternativamente, as dispersões contêm um polioxialquileno diol contendo hidrogênio ativo de peso molecular baixo que serve para aumentar o número de ligações de uréia ou uretano no pré-polímero. Isto por sua vez melhora as propriedades mecânicas (resistência a tração final, tensão @ alongamento de 100 por cento, módulo, e alongamento final) do elastômero. Quando presente, até cerca de 20 por cento em peso da dispersão de poliuretano pode conter tal polioxialquileno diol. Polioxialquileno dióis adequados incluem dietileno glicol (DEG), dipropileno glicol (DPG), e polioxipropileno diol de peso molecular médio ponderado menor que cerca de 500. Quando empregado, o polioxialquileno diol contendo hidrogênio ativo de baixo peso molecular está presente na dispersão em quantidades de 0,1 a cerca de 10, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 6 por cento em peso.

A presente invenção inclui um extensor de cadeia ou reticulador. Um extensor de cadeia é usado para construir

o peso molecular do pré-polímero de poliuretano pela reação do extensor de cadeia com a funcionalidade de isocianato no pré-polímero de poliuretano, isto é, extensão de cadeia do pré-polímero de poliuretano. Um extensor de cadeia ou reticulador adequado é tipicamente um composto contendo hidrogênio ativo de baixo peso equivalente tendo cerca de 2 ou mais grupos de hidrogênio ativo por molécula. Extensores de cadeia tipicamente têm 2 ou mais grupos de hidrogênio ativo enquanto reticuladores têm 3 ou mais grupos de hidrogênio ativo. Os grupos de hidrogênio ativo podem ser grupos hidroxila, mercaptila, ou amino. Um extensor de cadeia de amina pode ser bloqueado, encapsulado, ou de outro modo tornado menos reativo. Outros materiais, particularmente água, podem funcionar para estender o comprimento da cadeia e, portanto, podem ser extensores de cadeia para propósitos da presente invenção.

Os extensores de cadeia podem ser alifáticos, cicloalifáticos, ou aromáticos e são exemplificados por trióis, tetróis, diaminas, triaminas e aminoálcoois. Exemplos ilustrativos de extensores de cadeia de amina incluem N-metiletanolamina, N-metilisopropilamina, 4-aminociclohexanol, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, hexilmetileno diamina, metileno bis(aminociclohexano), isoforona diamina, 1,3- ou 1,4-bis(aminometil)ciclohexano ou misturas homogêneas destes, dietilenotriamina, tolueno-2,4-diamina, e tolueno-1,6-diamina.

Extensores de cadeia preferidos são as poliolaminas devido a sua reação mais rápida com o isocianato na fase aquosa. É particularmente preferido que o extensor de cadeia seja selecionado do grupo consistindo de poliéteres terminados em amina tais como, por exemplo, JEFFAMINE D-400 de Huntsman Chemical Company, amino etil piperazina, 2-metil piperazina, 1,5-diamino-3-metil-pentano, isoforona diamina, bis(aminometil)ciclohexano e isômeros destes, etileno diamina, dietileno triamina, aminoetil etanolamina, trietileno tetraamina, trietileno

pentaamina, etanol amina, lisina em qualquer de suas formas estéreo-isoméricas e sais das mesmas, hexano diamina, hidrazina e piperazina. Em uma configuração, os extensores de cadeia são a amina correspondente do isocianato usado na preparação do pré-polímero.

O extensor de cadeia pode ser modificado para ter funcionalidades pendentes para adicionalmente prover reticulação, retardamento de chama, ou outras propriedades desejáveis. Grupos pendentes incluem ácidos carboxílicos, fosfatos, halogenação, etc.

Na prática da presente invenção, um extensor de cadeia é usado em uma quantidade suficiente para reagir com de cerca de zero a cerca de 100 por cento da funcionalidade de isocianato presente no pré-polímero, baseado em um equivalente de isocianato reagindo com um equivalente de extensor de cadeia. O isocianato restante sendo reagido com água. Preferivelmente o extensor de cadeia está presente em uma quantidade para reagir com de cerca de 20 a cerca de 98 da funcionalidade de isocianato e pode ser em uma quantidade para reagir com de 20 a 75 por cento do isocianato. Pode ser desejável permitir água atuar como um extensor de cadeia e reagir com alguma ou toda a funcionalidade de isocianato presente. Um catalisador pode opcionalmente ser usado para promover a reação entre um extensor de cadeia e um isocianato. Quando extensores de cadeia da presente invenção têm mais que dois grupos de hidrogênio ativo, então eles também podem concorrentemente funcionar como reticuladores.

A quantidade relativa de poliol para segmento duro pode ser variada através de uma razão em peso de 10 a 60 por cento em peso de segmento duro, preferivelmente de 10 a 50 por cento em peso de acordo com o critério de performance requerido pela aplicação específica do polímero. O segmento duro é a razão em peso do número de gramas de poliisocianato requerido para reagir com o extensor de cadeia mais as gramas do extensor de cadeia dividido pelo peso total do poliuretano.

Os poliuretanos obtidos diferem em suas propriedades de acordo com a composição química selecionada e o teor de grupos de uretano. Portanto, é possível obter composições pegajosas, suaves, produtos termoplásticos e elastoméricos variando de dureza até duro-plásticos duros como vidro. A hidrofilicidade dos produtos também pode variar dentro de certos limites. Os produtos elásticos podem ser termoplasticamente processados em temperaturas elevadas, por exemplo em cerca de 100 a 280ºC, provendo que eles não sejam quimicamente reticulados.

Tensoativos podem ser úteis para preparar uma dispersão estável da presente invenção, e/ou para preparar uma espuma estável. Tensoativos úteis para preparar uma dispersão estável são opcionais na prática da presente invenção, e podem ser tensoativos catiônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos zwiteriônicos ou não iônicos. Exemplos de tensoativos aniônicos incluem sulfonatos, carboxilatos, e fosfatos. Exemplos de tensoativos catiônicos incluem aminas quaternárias. Exemplos de tensoativos não iônicos incluem copolímeros em blocos contendo óxido de etileno e tensoativos de silicone. Tensoativos úteis na prática da presente invenção podem ser quer tensoativos externos ou tensoativos internos. Tensoativos externos são tensoativos que não se tornam quimicamente reagidos dentro do polímero durante a preparação da dispersão. Exemplos de tensoativos externos úteis aqui incluem sais de ácido benzeno sulfônico, e sal de ácido lauril sulfônico. Tensoativos internos são tensoativos que não se tornam quimicamente reagidos dentro do polímero durante a preparação da dispersão. Um exemplo de um tensoativo interno útil aqui inclui ácido 2,2-dimetilol propiônico e seus sais, sais de amônio quaternizados, e espécies hidrofílicas, tais como óxido de polietileno polióis. Um tensoativo pode ser incluído em uma formulação da presente invenção em uma quantidade variando de cerca de 0,01 a cerca de 8 partes por 100 partes em peso de componente de poliuretano.

Tensoativos úteis para preparar uma espuma estável são referidos aqui como estabilizantes de espuma. Em adição aos tensoativos descritos aqui acima, estabilizantes de espuma podem incluir, por exemplo, sulfatos, succinamatos, e sulfosuccinamatos. Qualquer estabilizante de espuma conhecido a ser útil por aqueles de experiência ordinária na técnica de preparação de espumas de poliuretano pode ser usado com a presente invenção.

Geralmente, qualquer método conhecido por alguém experiente na técnica de preparar dispersões de poliuretano pode ser usado na prática da presente invenção para preparar um material de dispersões de poliuretano da presente invenção. Uma dispersão de poliuretano de estocagem estável adequada como definida aqui é qualquer dispersão de poliuretano tendo um tamanho de partícula médio de menos que cerca de 5 mícrons. Preferivelmente o tamanho de partícula é entre 0,1 e 1 micro. Uma dispersão de poliuretano que não é de estocagem estável pode ter um tamanho médio de partícula maior que 5 mícrons. Por exemplo, uma dispersão adequada pode ser preparada misturando um pré-polímero de poliuretano com água e dispersando o pré-polímero na água usando um agitador. Alternativamente, uma dispersão adequada pode ser preparada alimentando um pré-polímero dentro de um dispositivo misturador estático junto com água, e dispersando a água e pré-polímero no misturador estático. Métodos contínuos para preparar dispersões aquosas de poliuretano são conhecidos e podem ser usados na prática da presente invenção. Por exemplo, as patentes U.S. N°s 4,857,565; 4,742,095; 4,879,322; 3,437,624; 5,037,864; 5,221,710; 4,237,264; e 4,092,286 todas descrevem processos contínuos úteis para preparar dispersões de poliuretano. Em adição, uma dispersão de poliuretano tendo uma alta razão de fase interna pode ser preparada por um processo contínuo tal como é descrito na patente U.S. Nº 5,539,021.

A dispersão de poliuretano da presente invenção também

pode ser produzida em um solvente ou mistura de água/solvente, veja por exemplo, as patentes U.S. 3,479,310 e 4,858,565. Geralmente o solvente tem um ponto de ebulição abaixo de 100ºC em pressão normal e são preferivelmente inertes a grupos isocianato. Exemplos de tais solventes são tolueno, acetato de etila, acetona, N-metilpirolidona, metiletilcetona, dietiléter, tetrahidrofurano, acetato de metila, acetonitrila, clorofórmio, cloreto de metileno, tetracloreto de carbono, 1,2-dicloroetano, 1,1,2-tricloroetano ou tetracloroetileno. Quando um solvente é usado, é preferido usar solventes miscíveis em água, particularmente acetona.

Outros tipos de dispersões aquosas podem ser usados em combinação com as dispersões de poliuretano da presente invenção. Dispersões adequadas úteis para misturar com dispersões de poliuretano da presente invenção incluem: dispersões de estireno-butadieno; dispersões de estireno-butadieno-cloreto de vinilideno; dispersões de etileno acetato de vinila; látex de policloropropileno; látex de copolímero de polietileno; látex de copolímero de etileno estireno; látex de cloreto de polivinila; ou dispersões acrílicas, compostos similares, e misturas destes.

Geralmente a dispersão conterá 5 a 80 por cento em peso de sólidos. Preferivelmente a dispersão conterá 10 a 75 por cento em peso de sólidos. Mais preferivelmente, as dispersões conterão 30 a 70 por cento em peso de sólidos.

A presente invenção opcionalmente inclui espessantes. Espessantes podem ser úteis na presente invenção para aumentar a viscosidade de dispersões de poliuretano de baixa viscosidade. Espessantes adequados para uso na prática da presente invenção podem ser qualquer um conhecido na técnica. Por exemplo, espessantes adequados incluem ALCOGUM(T) VEP-II (designação comercial de Alco Chemical Corporation) e PARAGUM® 241 (designação comercial de Para-Chem Southern, Inc.). Espessantes podem ser usados em qualquer quantidade necessária para

preparar um composto de viscosidade desejada.

A presente invenção pode incluir outros componentes opcionais. Por exemplo, uma formulação da presente invenção pode incluir tensoativos, agentes de escumação, dispersantes, espessantes, retardantes de chama, pigmentos, agentes anti-estática, fibras de reforço, antioxidantes, preservativos, biocidas, e expulsadores de ácido. Exemplos de agentes de escumação adequados incluem: gases e/ou misturas de gases tais como, por exemplo, ar, dióxido de carbono, nitrogênio, argônio, e hélio. Embora opcional para propósitos da presente invenção, alguns componentes podem ser altamente vantajosos para estabilidade do produto durante e após o processo de fabricação. Por exemplo, a inclusão de antioxidantes, biocidas, e preservativos pode ser altamente vantajosa na prática da presente invenção.

Preferido na prática desta invenção é o uso de um gás como um agente de escumação. Particularmente preferível é o uso de ar como agente de escumação. Agentes de escumação são tipicamente introduzidos por introdução mecânica de um gás dentro de um líquido para formar uma escuma, isto é escumação mecânica. Ao preparar um forro de poliuretano espumado, é preferido misturar todos os componentes e então misturar o gás dentro da mistura, usando equipamentos tais como um escumador OAKES ou FIRESTONE.

Quando é desejado produzir uma película a partir da dispersão de poliuretano da invenção, qualquer outro aditivo que seja conhecido por aqueles de experiência ordinária na técnica de preparação de películas a partir de dispersão podem ser usados desde que sua presença não degrade as propriedades da película tanto que a película não mais se encaixe em seus propósitos pretendidos. Tais aditivos podem ser incorporados dentro das películas de qualquer modo conhecido a ser útil incluindo, mas não limitado à inclusão na formulação do pré-polímero e inclusão na água usada para produzir a dispersão. Por

exemplo dióxido de titânio é útil para colorir películas da presente invenção. Outros aditivos úteis incluem carbonato de cálcio, óxido de silício, desespumantes, biocidas, partículas de carbono. Uma configuração especial da presente invenção provê películas pigmentadas com dióxido de titânio, negro de fumo ou outros pigmentos adequados para torna-las opacas à radiação ultravioleta.

Catalisadores são opcionais na prática da presente invenção. Catalisadores adequados para uso na preparação dos poliuretanos e pré-polímeros de poliuretano da presente invenção incluem aminas terciárias, e compostos organometálicos, compostos similares e misturas destes. Por exemplo, catalisadores adequados incluem di-n-butil estanho bis(ácido mercaptoacético isooctil éster), dilaurato de dimetilestanho, dilaurato de dibutilestanho, sulfeto de dibutilestanho, octoato estanhoso, octoato de chumbo, acetilacetonato férrico, carboxilatos de bismuto, trietilenodiamina, N-metil morfolina, compostos similares e misturas destes. Uma quantidade de catalisador é vantajosamente empregada tal que uma cura relativamente rápida para um estado livre de pega possa ser obtida. Se um catalisador organometálico é empregado, tal cura pode ser obtida usando de cerca de 0,01 a cerca de 0,5 partes por 100 partes do pré-polímero de poliuretano, em peso. Se um catalisador de amina terciária é empregado, o catalisador preferivelmente provê uma cura adequada usando de cerca de 0,01 a cerca de 3 partes de catalisador de amina terciária por 100 partes da composição formadora de poliuretano, em peso. Tanto um catalisador tipo amina quanto um catalisador organometálico podem ser empregados em combinação.

As dispersões da presente invenção são úteis para revestir substratos flexíveis e não flexíveis ou usadas como parte de uma formulação de revestimento para vários materiais. Em particular as dispersões podem ser usadas para preparar revestimentos para madeira, têxteis, plásticos, metal, vidro, fibras, aplicações médicas,

interiores automotivos, couro, bem como para aplicações de adesivo para solas de sapato, madeira e vidro. As dispersões também podem ser misturadas com dispersões acrílicas à base de água ou resinas poliéster à base de água para uma variedade de aplicações de revestimento arquitetônico e industrial. As dispersões da presente invenção também podem ser usadas para preparar partículas híbridas de poliuretano como divulgado na publicação WO02/055576.

As dispersões são geralmente estáveis, armazenáveis e transportáveis e podem ser processadas em qualquer estágio posterior. Elas geralmente secam diretamente para formar revestimentos plásticos dimensionalmente estáveis, embora a formação dos produtos do processo também possa ser executada na presença de agentes reticuladores conhecidos *per se*.

Os exemplos seguintes são providos para ilustrar a presente invenção. Os exemplos não são pretendidos a limitar o escopo da presente invenção e não devem ser assim interpretados. Todas as porcentagens estão em peso a menos que anotado de outro modo.

Exemplos

ADA - 1,3-bis(aminoetil)ciclohexano disponível de Aldrich tendo aproximadamente uma razão de cis:trans de 75:25.

Isocianato 1 - Uma mistura dos isômeros de 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (55 por cento) e 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano (45 por cento). A análise da mistura proporcionou as seguintes quantidades de isômero 25,5 por cento de isômero 1,3-cis, 29,1 por cento de isômero 1,3-trans, 30,9 por cento de isômero 1,4-trans e 14,5 por cento de isômero 1,4-cis.

Isocianato 2 - 4,4'-metileno bis(isocianato de ciclohexila) ou diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, comercialmente disponível de Bayer AG com Desmodur® W. Este isocianato também é conhecido como H_{12}MDI.

Isocianato 3 - 5-isocianato-1-(isocianato de metila)-1,3,3-trimetilciclohexano disponível de Bayer AG ou

Rhodia. Este diisocianato também é conhecido com diisocianato de isoforona ou IPDI.

Isocianato 4 - Uma mistura de isômeros de 1,3-bis(isocianato de metila)ciclohexano (50 por cento) e 1,4-bis(isocianato de metila)ciclohexano (50 por cento).

Isocianato 5 - 1,4-bis(cianato de metila)ciclohexano contendo aproximadamente uma razão isomérica de cis:trans de 60:40.

Poliol 1 - Um policaprolactona glicol (poliéster glicol) com um peso molecular médio numérico de aproximadamente 2000 disponível de The Dow Chemical Company como TONE® 2241.

Poliol 2 - Um polietileno glicol monofuncional com um peso molecular de cerca de 950, disponível de The Dow Chemical Company como MPEG® 950.

Poliol 3 - Um óxido de polietileno diol de peso molecular 1000 disponível de The Dow Chemical Company como VORANOL® E1000.

Poliol 4 - Um poli(oxitetrametileno)glicol com um peso molecular médio numérico de aproximadamente 2000.

Poliol 5 - Rucoflex® 1500-120, um poliol baseado em ácido adípico obtido da Bayer AG tendo um peso molecular de aproximadamente 1000.

T-12 - Catalisador de dilaurato de dibutilestanho comercialmente disponível de Air Products Company como DABCO® T-12.

Exemplo 1

A viscosidade de pré-polímeros preparados misturando homogeneamente vários isocianatos com polióis é mostrada na figura 1. A viscosidade está em centipoises por segundo (cps) como medida com um reômetro AR-2000 em uma configuração de cone/placa usando uma folga de 1000 mícrons. Os pré-polímeros são preparados em garrafas de vidro de 800 g usando as razões em peso como dadas na Tabela 1.

TABELA 1

Isocianato	Composição (% em peso)				NCO %
	Iso	Poliol 5	Poliol 2	Poliol 3	
H_{12}MDI Comparativo	24,73	70,28	2	3	1,70
IPDI Comparativo	24,73	70,30	2	3	3,01
Isocianato 1 Exemplo 1	24,71	70,33	2	3	4,36

Neste procedimento, os polióis são fundidos em um forno (55ºC) e adicionados aos isocianatos. Uma gota de cloreto de benzoila (~50 ppm) por 800 g de pré-polímero é adicionada, e a mistura agitada sob um enchimento de nitrogênio por um período de dez minutos e então colocados em um forno a 90ºC. Os pré-polímeros são removidos do forno após 30 min, misturados e devolvidos ao forno por um período de 10 horas. As amostras foram então removidas do forno, deixadas a resfriar para 60ºC e o porcentual de NCO medido. A medição de NCO é o teor de isocianato livre que está disponível para reação adicional.

Os dados de viscosidade mostram que os pré-polímeros da presente invenção têm uma viscosidade mais baixa através da faixa de temperatura dada se comparado com pré-polímeros preparados a partir de H_{12}MDI ou IPDI no teor idêntico de isocianato/segmento duro.

Exemplo 2

Um pré-polímero de poliuretano é produzido preparando uma mistura de polióis de 769 gramas de Poliol 1, 48 g de poliol 3, 24 gramas de Poliol 2 e 48 gramas de neopentil glicol. Esta mistura é aquecida a 80ºC e misturada por 1 hora. Esta mistura é adicionada em 312 gramas de solução de 1,3/1,4-bis(isocianato de metil)ciclohexano e a mistura resultante é aquecida a 90ºC por 9 horas. O produto final tem 4,8 por cento em peso de NCO. Este pré-polímero preparado é dispersado em um processo contínuo de alto cisalhamento para formar uma dispersão aquosa de poliuretano. Neste processo, 100 gramas do pré-polímero são introduzidos dentro de um dispositivo agitador de

alta cisalhamento onde eles são homogeneamente misturados com uma solução aquosa de 3,02 gramas (sólido) de sulfonato de sódio dodecil benzeno. A pré-emulsão formada é então introduzida em um agitador secundário onde ela é homogeneamente misturada com 24 gramas de água deionizada e 6,85 gramas de uma solução de ADA em 38 gramas de água. A dispersão contém 56,5 por cento em peso de teor de sólidos, tamanho de partícula médio de volume de 320 nm e viscosidade mais baixa que 1000 cps.

Exemplo 3

Dispersões de poliuretano são preparadas por pré-polímeros extensores de cadeia preparados de acordo com o procedimento do Exemplo 1. Amostras de 200 g separadas de pré-polímero são colocadas em garrafas de vidro de 32 oz. com um disco Cowles de 2,75 polegadas. O disco é posicionado tal que o disco seja só coberto pelo pré-polímero líquido. Ao pré-polímero são adicionados 21,3 g de uma solução tensoativa aquosa de sulfato de sódio laurila (29,5 por cento ativa). Para criar uma dispersão de sólidos a 45 por cento, 237 g de água são adicionados por gotejamento para criar uma dispersão de óleo em água. À medida que o ponto de inversão de fase é alcançado, o extensor de cadeia (ADA) é introduzido ao pré-polímero (solução a 10 por cento em peso em água). A dispersão é filtrada e armazenada por 3 dias antes que as películas fossem fundidas. As razões em peso dos materiais usados na preparação das dispersões são dadas na Tabela 2.

TABELA 2

Isocianato	Composição (% em peso)				NCO %	ADA (g)/200 g de pré-polímero	Segmento duro (% em peso)
	Iso	Poliol 1	Poliol 2	Poliol 3			
H_{12}MDI Comparativo	27,28	66,72	2	4	5,66	9,298	32
IPDI Comparativo	26,95	67,05	2	4	6,96	11,43	32
Isocianato 1 Exemplo 3	26,62	67,38	2	4	8,27	13,56	32

Estas películas são preparadas a partir das dispersões acima despejando 80 g das dispersões sobre uma placa metálica (6 x 10 polegadas) cujas bordas são atacadas quimicamente para reter a dispersão de líquido sobre uma placa. As películas são deixadas a descansar até o dia seguinte em uma campânula de laboratório em temperatura ambiente. Subseqüentemente as películas são colocadas em um forno, 120ºC, por 20 minutos. Após a cura, as películas são deixadas a resfriar para temperatura ambiente (20 a 30 minutos). A seguir, as películas são removidas das placas de Teflon, colocadas entre folhas de Teflon finas individuais e curadas em um forno de pressão pré-aquecido em uma pressão de 20.000 psig e uma temperatura de 120ºC por 60 minutos. Após a cura, as películas são removidas do forno e das folhas de Teflon, e deixadas a resfriar em folhas individuais de papel. Espécimes de tração tipo osso de cachorro foram cortados, e as propriedades mecânicas, resistência à tração final e alongamento porcentual, das películas foram medidas usando o método de teste da ASTM D 412. Os resultados deste teste são dados na Tabela 3.

TABELA 3

Tipo de isocianato	Alongamento (porcentual)	Tensão @ 100ºC
H_{12}MDI Comparativo	547	5.460,6 kPa
IPDI Comparativo	563	4.984,9 kPa
Exemplo 3	636	3.709,4 kPa

Estes resultados mostram que as películas do Exemplo 3 tiveram alongamento maior com tensão reduzida se comparadas com os comparativos.

Exemplo 4

Para avaliar o efeito de diferentes extensores de cadeia na performance de dispersões usando os isocianatos da presente invenção, o procedimento do Exemplo 1 foi usado para preparar pré-polímeros baseado nas razões em peso dadas na Tabela 4.

TABELA 4

Isocianato	Composição (% em peso)				NCO %	Viscosidade em cps
	Isocianato	Poliol 1	Poliol 2	Poliol 3		
IPDI comparativo	25	70	2	3	6,15	18.400
Isocianato 1 Exemplo 4	25	70	2	3	7,4	8.000

Os pré-polímeros resultantes são dispersados em água contendo 3 por cento em peso de sulfonato de dodecil benzolila (LDS-22, disponível de Stepan Company). Os pré-polímeros têm então cadeia estendida (98 por cento baseado na quantidade de porcentual em peso de NCO livre) com suas diaminas análogas (IPDA e 1,3/1,4-bis(aminoetil)ciclohexano). As dispersões finais têm um teor de sólidos de cerca de 50 por cento em peso. As películas são fundidas sobre placas de alumínio revestidas com Teflon a 25ºC e umidade relativa de 50 por cento por 7 dias em espessura constante (~0,01-0,02 polegada). As propriedades mecânicas resultantes das películas, como medidas pela ASTM D412 são dadas na Tabela 5.

TABELA 5

Tipo de isocianato	Resistência à tração	Alongamento (porcentual)	Tensão @ 100ºC
IPDI Comparativo	1,88 x 10^4 kPa	319	6.791,3 kPa
Exemplo 4	2,16 x 10^4 kPa	420	5.564,1 kPa

Os resultados mostram que os elastômeros preparados a partir do isocianato 1 têm propriedades mecânicas intensificadas se comparados com o uso de IPDI.

Exemplo 5

O poliol 4 (PTMG, 1000 gramas) e ácido dimetilolpropiônico (DMPA, 134 gramas) são colocados em um tacho de reação equipado com um termômetro, um agitador mecânico, uma camisa de aquecimento e uma entrada para nitrogênio seco. A mistura de poliol e DMPA são aquecidos a cerca de 130ºC e mantidos naquela temperatura até que o DMPA esteja completamente dissolvido e a solução se torne transparente. N-

metilpirrolidona (NMP) (para proporcionar solvente a 5 por cento) e catalisador T12 (0,15 por cento em peso baseado nos sólidos) são adicionados à mistura após sua temperatura ser diminuída para 50ºC. Um excesso estequiométrico de Isocianato 1 é então adicionado ao tacho de reação para proporcionar uma razão calculada de NCO:OH de 1,8. A temperatura da reação é então aumentada gradualmente para 85ºC e mantida nesta temperatura até que a porcentagem de NCO, determinada por titulação de di-n-butilamina, alcance seu valor teórico. Quando a diferença entre a porcentagem de NCO medido está dentro de 10 por cento da previsão teórica, a temperatura da reação é abaixada para 50ºC. Ao pré-polímero terminado em isocianato formado são adicionados 101 g de trietilamina (TEA) para neutralizar os grupos COOH pendentes no pré-polímero terminado em NCO. Após o processo de neutralização ter terminado (30 min) água é adicionada ao tacho de reação sob agitação vigorosa para realizar a dispersão do pré-polímero terminado em NCO, contendo grupo sal interno pendente. A extensão de cadeia é executada adicionando uma mistura de etilenodiamina com água (razão em peso de 1,0/1,0). A adição de etilenodiamina é suficiente para reagir completamente todos os grupos de NCO livre restantes. Umas poucas gotas de um agente desespumante são adicionadas à dispersão, misturadas por uns poucos minutos sob agitação suave, filtrada e armazenada em uma jarra de vidro.

Como um comparativo, o mesmo procedimento foi usado para a preparação de uma dispersão de poliuretanto usando diisocianato de isoforona (Isocianato 3) como o poliisocianato. As propriedades dos elastômeros preparados pelas duas dispersões de poliuretano são dadas na Tabela 6.

TABELA 6

Propriedade	Exemplo 5 Isocianato 4	Comparativo Isocianato 3
NCO/OH (Equiv.)	1,8	1,8
Resistência à tração	$4,01 \times 10^4$ kPa	$3,56 \times 10^4$ kPa
Alongamento (porcentual)	829	708
Módulo a 100 por cento	5.088,3 kPa	5.558,0 kPa

Estes resultados mostram que o elastômero do Exemplo 5 tem um módulo mais alto com uma resistência à tração mais baixa e alongamento porcentual mais baixo se comparado com o comparativo.

Exemplo 6

Para avaliar o efeito das razões de 1,3- e 1,4-isômero nas propriedades de um elastômero preparado a partir de uma dispersão de poliuretano, elastômeros são preparados em várias razões de concentrações de 1,3- e 1,4-isômero. Os pré-polímeros têm cadeia estendida com água ou com a amina análoga de Isocianato 1. Para extensão de cadeia com água, os pré-polímeros são dispersados em água contendo LDS-22 a 3 por cento em peso. As dispersões finais de poliuretano têm um teor de sólidos de cerca de 50 por cento em peso. Para extensão de cadeia com a amina análoga de Isocianato 1, os pré-polímeros são dispersados em água contendo LDS-22 a 3 por cento em peso para um nível de sólidos de 50 por cento e então a amina análoga de Isocianato 1 é adicionada em uma estequiometria de 50 por cento baseado no NCO porcentual.

As propriedades mecânicas dos elastômeros, como medidas pela ASTM D412 são dadas na Tabela 7. Os dados de análise DMTA (Análise Térmica Mecânica Dinâmica), figura 2, mostram que um aumento no teor de 1,4-isômero resulta em melhorias significativas na estabilidade de temperatura como medido pelo ponto de ruptura de temperatura superior. Isto significa que os polímeros têm uma resistência mais alta a temperaturas com os aumentos em teor de 1,4.

TABELA 7

	Cadeia estendida com água		Amina análoga de Isocianato 1 (extensor de cadeia)	
Razão de isômero 1,3/1,4	Alongamento (%)	Tensão @ 100°C	Alongamento (%)	Tensão @ 100°C
100/0	992	174	816	296
80/20	962	172	742	330
60/40	837	196	747	331
55/45	814	196	733	324
40/60	793	196	696	366
20/80	734	223	681	386
0/100	688	250	634	324

Os aumentos em teor de 1,4 resultam em aumentos no módulo e diminuição no alongamento. Polímeros tendo uma razão baixa de teores de 1,3 produzem excelentes elastômeros macios enquanto aumentar o teor de 1,4-isômero pode ser usado para produzir revestimentos tendo módulo mais alto. Outras configurações da invenção serão aparentes àqueles experientes na técnica a partir de uma consideração desta especificação ou prática da invenção divulgada aqui. É pretendido que a especificação e exemplos sejam considerados como exemplares somente, com o verdadeiro escopo e espírito da invenção sendo indicados pelas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão de poliuretano, caracterizada pelo fato de compreender uma mistura de um poliisocianato e uma molécula tendo parcelas de hidrogênio ativo, opcionalmente, um extensor de cadeia e/ou um tensoativo sendo que o poliisocianato compreende um (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ou (ii) uma mistura isomérica de dois ou mais de cis-1,3-bis(isocianatometil) ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, com a ressalva de que a citada mistura isomérica consiste de pelo menos cerca de 5 por cento em peso do citado trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, sendo que a dispersão consiste ainda de cerca de 0,01 a cerca de 0,5 partes de compostos organometálicos por 100 partes de pré-polímero de poliuretano, em peso.

2. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o poliuretano ser dispersado em um meio aquoso.

3. Dispersão, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o meio aquoso conter menos que 5 por cento de solvente orgânico residual.

4. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a molécula tendo parcelas de hidrogênio ativo ser um poliol ou mistura de polióis tendo um peso molecular médio ponderado de 300 a 10.000 e uma funcionalidade média de 1,8 a 4,5.

5. Dispersão, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de o poliol ser um poliol alifático ou aromático selecionado de um poliéster, um poliéter, polilactona, poliolefina, policarbonato ou uma mistura destes.

6. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a dispersão conter um extensor de cadeia de poliamina.

7. Dispersão, de acordo com a reivindicação 6,

caracterizada pelo fato de o extensor de cadeia ser selecionado de piperazina, etilenodiamina ou bis(aminometil)ciclohexano.

8. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a dispersão conter 30 a 75 por cento em peso de sólidos.

9. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a dispersão conter um tensoativo externo aniônico, iônico, catiônico ou zwiteriônico.

10. Dispersão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a dispersão ser estabilizada por meio de um tensoativo interno.

11. Método para produzir uma dispersão de poliuretano, compreendendo a mistura de um poliisocianato e uma molécula tendo parcelas ativas de hidrogênio, opcionalmente um extensor de cadeia e/ou um tensoativo, caracterizado pelo fato de o poliisocianato compreender um composto bis(isocianatometil)ciclohexano.

12. Revestimento, película, elastômero ou espuma microcelular, caracterizado pelo fato de serem produzidos a partir da dispersão conforme definida na reivindicação 1.

13. Revestimento, película ou elastômero, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de serem estáveis à luz ou ultravioleta.

14. Dispersão, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o poliisocianato conter 0,1 a 20 por cento em peso de pelo menos um poliisocianato outro que bis(isocianatometil)ciclohexano.

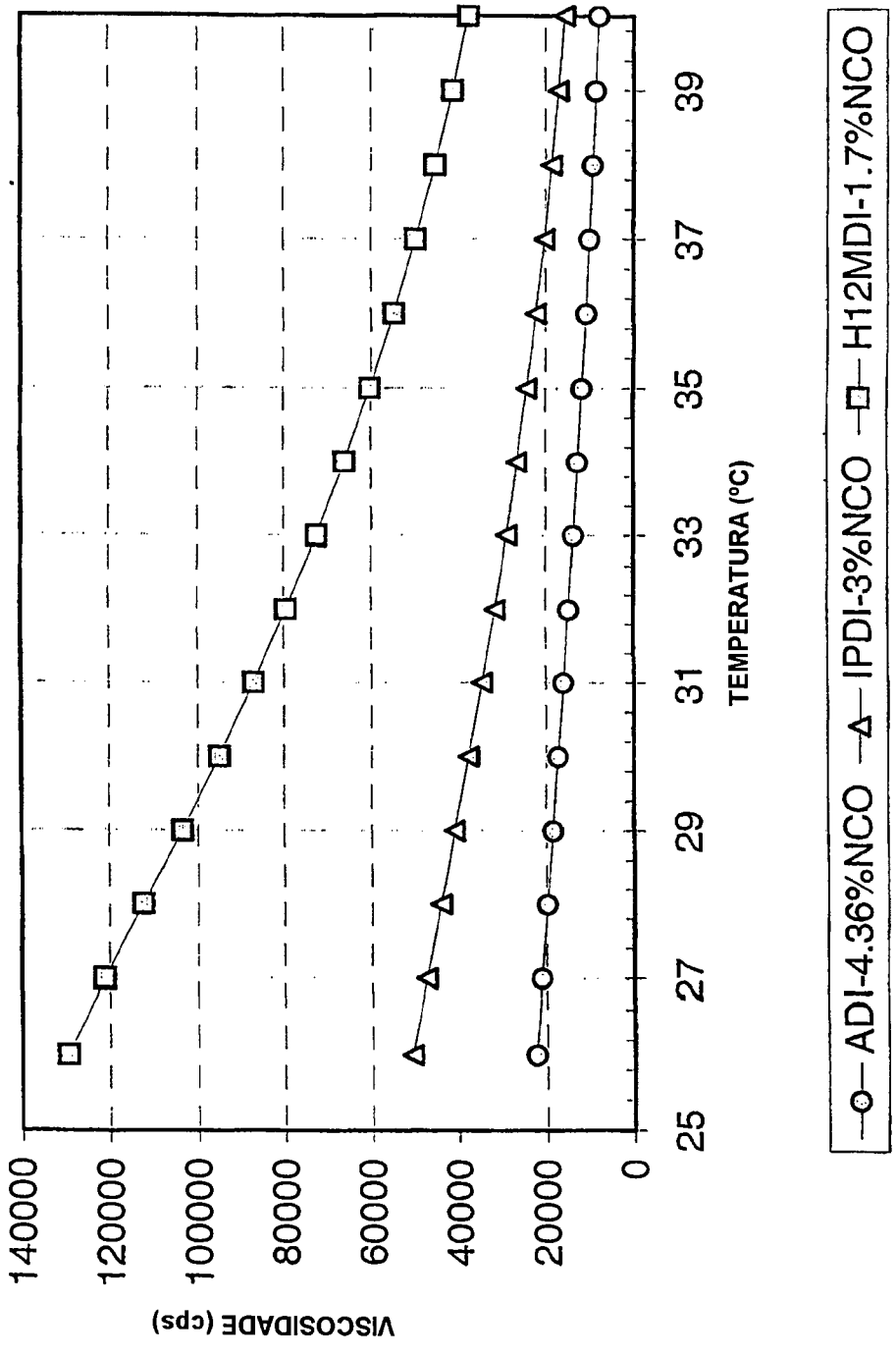

VISCOSIDADE (cps)
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
25
27
29
31
33
35
37
39
TEMPERATURA (°C)
ADI-4.36%NCO
IPDI-3%NCO
H12MDI-1.7%NCO

FIG.1

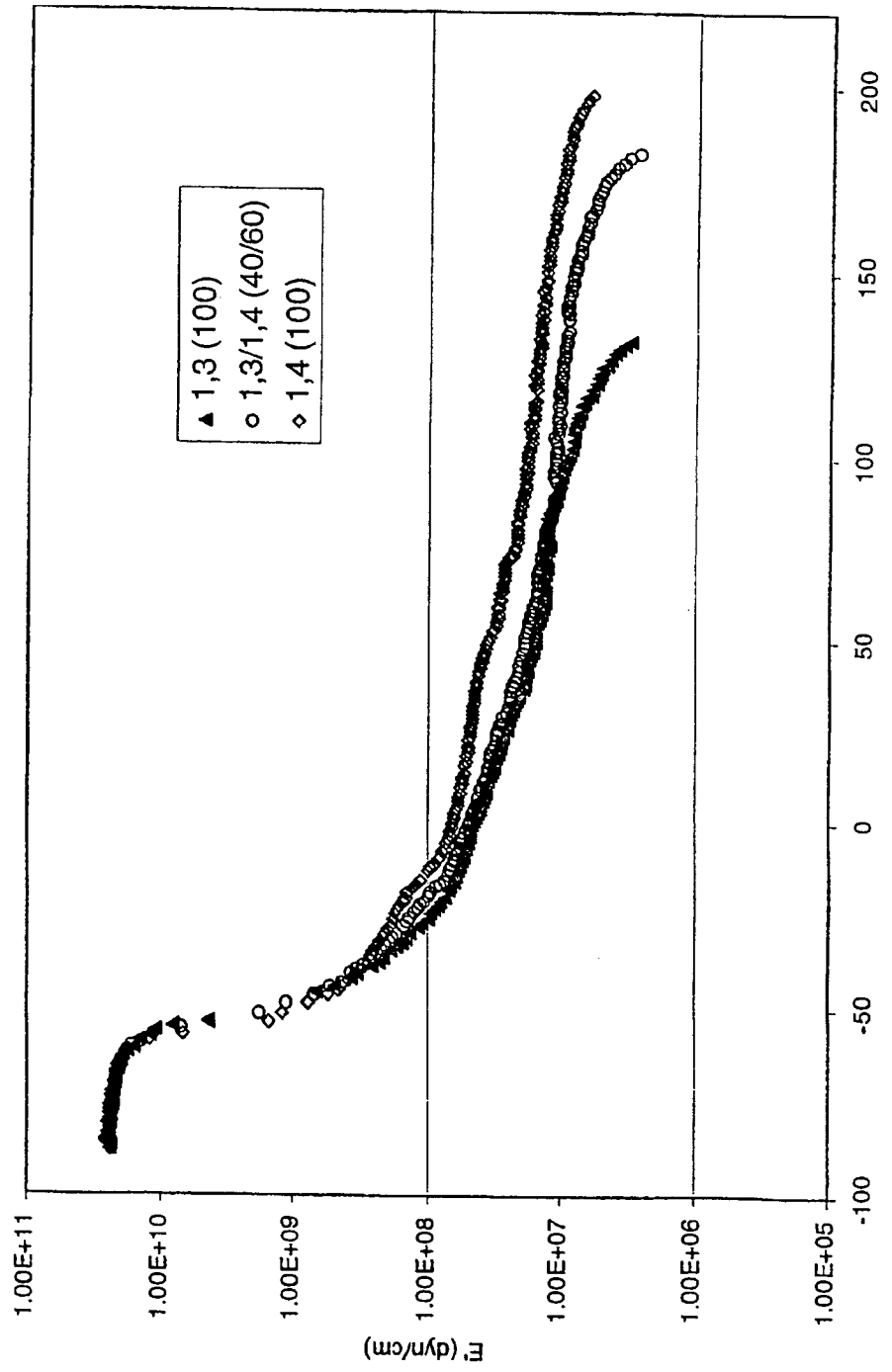

1,3 (100)
1,3/1,4 (40/60)
1,4 (100)
E' (dyn/cm)
1.00E+11
1.00E+10
1.00E+09
1.00E+08
1.00E+07
1.00E+06
1.00E+05
-100
-50
0
50
100
150
200
TEMPERATURA (°C)

FIG.2

RESUMO

"DISPERSÃO DE POLIURETANO, MÉTODO PARA PRODUZI-LA E REVESTIMENTO, PELÍCULA, ELASTÔMERO OU ESPUMA MICROCELULAR PREPARADOS A PARTIR DA DISPERSÃO".

A presente invenção é para uma dispersão de poliuretano e produtos produzidos a partir dela onde a dispersão contém um pré-polímero de poliuretano produzido a partir da reação de um excesso de poliisocianato com uma molécula reativa com isocianato sendo que o poliisocianato é um bis(isocianatometil)ciclohexano. Preferivelmente o isocianato compreende (i) trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano ou (ii) uma mistura isomérica de dois ou mais de cis-1,3-bis-(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano e trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, com a ressalva que a citada mistura isomérica compreenda pelo menos 5 por cento em peso do citado trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano.