



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

(21) PI 0717056-4 A2



(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 20/09/2007

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/10

C08G 18/71

C08G 18/48

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UMA
RESINA DE POLIURETANO SILILADO CURÁVEL

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2006 US 11/524.844

(73) Titular(es): Momentive Performance Materials Inc.

(72) Inventor(es): Brendan J. O'Keefe, Christine Lacroix, Holger
J. Glatzer, Misty W. Huang

(74) Procurador(es): Nellie Anne Daniel - Shores

(86) Pedido Internacional: PCT US2007020389 de
20/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/036364 de
27/03/2008

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções sequenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções sequenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção sequencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções sequenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA RESINA DE POLIURETANO SILILADO CURÁVEL"

A presente invenção refere-se a um processo para a manufatura de resinas de poliuretano sililado com viscosidade consistente e estabilidade da viscosidade aperfeiçoada.

- 5 Mais particularmente, a presente invenção é dirigida a um processo para a produção de resinas de poliuretano sililado possuindo viscosidade consistente e estabilidade, que está livre de isocianato residual não reagido.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

- 10 As resinas de poliuretano sililado são úteis como revestimentos, adesivos, vedantes e produtos elastoméricos industriais e podem ser preparadas a partir de polióis e isocianatos. As resinas de poliuretano sililado podem ser preparadas por métodos conhecidos. Tal método é divulgado por Johnston, Patente U.S. Nº 5.990.257, onde a resina é preparada pela reação de um poliol e um diisocianato para formar pré-polímero terminado com hidroxila, seguida pela adição de um isocianatosilano. Um outro método adequado para a
- 15 preparação de resina de poliuretano sililado é ensinado por Huang no Pedido de Patente U.S. publicado, Nº de Série 11/260598, pelo qual o isocianatosilano pode ser adicionado à mistura de reação de poliol e diisocianato, antes de todo o diisocianato ter sido reagido. As resinas preparadas por estes e outros métodos pode conter pequenas quantidades de isocianato residual, quer seja inadvertidamente, quer seja por projeto.

- 20 Quando se prepara as resinas de poliuretano sililado, tipicamente há um grupo hidroxila funcional para cada grupo isocianato, de modo que no término da reação não deva haver nenhum isocianato residual. Na realidade, pequenas quantidades de grupos isocianato e hidroxila permanecem quando o processo de manufatura está completo porque as reações prosseguem muito lentamente até o término, devido aos baixos níveis de reagentes.
- 25 Assim, a pequena quantidade de isocianato residual lentamente reage, ao longo do tempo, com o polímero terminado com hidroxila residual, resultando em um aumento indesejável na viscosidade do produto. Alternativamente, para assegurar que todo o isocianato tenha reagido, a mistura de reação pode ser mantida sob condições de reação por um período prolongado de tempo, durante o qual a viscosidade pode aumentar até um nível indesejável e a
- 30 viscosidade pode variar significativamente de batelada para batelada. Durante a produção de resinas de poliuretano sililado, é difícil assegurar que todo o isocianato tenha reagido com o polímero terminado com hidroxila.

- As resinas livres de isocianatos são desejáveis porque os isocianatos são tóxicos e apresentam riscos para a saúde, e porque mesmo os níveis pequenos de isocianato residual
- 35 na resina podem causar instabilidade da viscosidade, i.e., a viscosidade da resina pode aumentar na armazenagem, após a manufatura, devido à reação lenta do isocianato residual. Os esforços para "reagir" ou remover todo o isocianato podem resultar em resinas que têm

variabilidade da viscosidade de batelada para batelada.

Permanece uma necessidade na indústria por um processo para a manufatura de resina de poliuretano sililado que esteja livre de isocianato residual e proporcione viscosidade consistente e estabilidade da viscosidade.

5 BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 é uma representação gráfica da estabilidade da viscosidade das resinas de poliuretano sililado do Exemplo Comparativo 2 e dos Exemplos 4 e 5.

A Figura 2 é uma representação gráfica da estabilidade da viscosidade das resinas de poliuretano sililado do Exemplo Comparativo 1 e dos Exemplos 3, 4 e 5.

10 A Figura 3 é uma representação gráfica da estabilidade na armazenagem das resinas de poliuretano sililado do Exemplo Comparativo 6 e do Exemplo 7.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção divulga um processo para preparar resinas de poliuretano sililado que estão livres de isocianato. Mais particularmente, a presente invenção é dirigida a um processo para preparar uma resina de poliuretano sililado curável, o qual compreende:

a) sililar o polímero de polioli terminado com hidroxila com isocianatossilano, para proporcionar o poliuretano sililado contendo isocianato residual; e,

b) remover o isocianato presente no poliuretano sililado com pelo menos um agente removedor reativo com isocianato, para proporcionar a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido,

a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido que resulta da etapa (b) possuindo uma viscosidade, após o envelhecimento, que é menor do que aquela da resina de poliuretano sililado contendo isocianato resultante da etapa (a), após as mesmas condições de envelhecimento.

25 Além disso, a presente invenção divulga uma resina de poliuretano sililado curável de teor de isocianato reduzido, resultante do processo divulgado neste documento, que tem viscosidade consistente e estabilidade da viscosidade aperfeiçoada. A resina de poliuretano sililado da presente invenção é especialmente útil para a manufatura de vedantes, revestimentos, adesivos, gaxetas, e similares.

30 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a manufatura de composições de resinas de poliuretano sililado curáveis que estão substancialmente livres de quantidades residuais de isocianato. O processo para preparar a resina de poliuretano sililado curável da presente invenção é efetuado por reação com um agente removedor reativo com isocianato.

35 A resina de poliuretano sililado curável da presente invenção, em geral, pode ser obtida por reação de um polímero terminado com hidroxila com um silano terminado com isocianato adequado, p.ex., um que possua um a três grupos alcóxi ligados ao átomo de

silício. Os detalhes destas reações, e daquelas para a preparação dos polímeros terminados com hidroxila empregados neste documento podem ser encontrados em, entre outros: Patentes U.S. Nºs 3.786.081 e 4.481.367 (polímeros terminados com hidroxila); e Patentes U.S. Nºs 4.345.053, 4.625.012, 6.833.423 e Pedido de Patente U.S. publicado 2002/0198352 (resina de poliuretano sililado curável, obtida da reação de pré-polímero de poliuretano terminado com hidroxila e isocianatossilano). Os conteúdos inteiros dos documentos de patentes U.S. precedentes são incorporados por referência neste documento.

A resina de poliuretano sililado curável da presente invenção pode ser obtida por reação do isocianatossilano diretamente com o poliálcool terminado com hidroxila. Pela expressão "poliálcool terminado com hidroxila" pretende-se os polióis líquidos que possuem pelo menos dois grupos hidroxila terminais e cuja cadeia opcionalmente inclui duas ou mais ligações de uretana. Assim, os polióis terminados com hidroxila empregados no processo desta invenção incluem os polióis poliéteres, os polióis poliésteres, tais como as policaprolactonas terminadas com hidroxila, os polióis polieterésteres, tais como aqueles obtidos a partir da reação de poliálcool poliéter com ϵ -caprolactona, os polióis poliesterésteres, tais como aqueles obtidos a partir da reação de policaprolactonas terminadas com hidroxila com um ou mais óxidos de alquilenos, tais como o óxido de etileno e o óxido de propileno, os polibutadienos terminados com hidroxila e os pré-polímeros de poliuretano terminados com hidróxi derivados deles, p.ex., pela reação de um ligeiro excesso de um poliálcool ou uma mistura dos ditos polióis com um poliisocianato ou uma mistura de poliisocianatos.

Os polióis adequados específicos incluem os poliéter dióis, em particular, os poli(oxietileno) dióis, os poli(oxipropileno) dióis e os poli(oxietileno-oxipropileno) dióis, os polioxialquilenos trióis, os politetrametileno glicóis, os poliacetais, os poli(hidróxi) poliacrilatos, as poli(hidróxi) poliéster amidas e os poli(hidróxi) politioéteres, os policaprolactona dióis e trióis, e similares. Em uma modalidade da presente invenção, os polióis usados na produção das resinas de poliuretano sililado são os poli(oxietileno) dióis com pesos moleculares médios numéricos de cerca de 500 a cerca de 25.000 gramas por mol (g/mol). Em uma outra modalidade da presente invenção, os polióis usados na produção das resinas de poliuretano sililado são os poli(oxipropileno) dióis com pesos moleculares médios numéricos de cerca de 1.000 a cerca de 20.000 gramas por mol. As misturas de polióis de estruturas, pesos moleculares e/ou funcionalidades diversas podem também ser usadas.

Os polióis poliéteres podem ter especificamente funcionalidade até cerca de 8 grupos hidroxila por cadeia polimérica e, mais especificamente, têm uma funcionalidade de cerca de 2 a 4 grupos hidroxila por cadeia polimérica e, mais especificamente ainda, uma funcionalidade de 2 grupos hidroxila por cadeia polimérica (i.e., dióis). São especialmente adequados os polióis poliéteres preparados na presença de catalisadores de cianeto de metal duplo (DMC), um catalisador de hidróxido de metal alcalino, ou um catalisador de alcóxido

de metal alcalino; ver, por exemplo, as Pats. U.S. N^{os} 3.829.505; 3.941.849; 4.242.490; 4.335.188; 4.687.851; 4.985.491; 5.096.993; 5.100.997; 5.106.874; 5.116.931; 5.136.010; 5.185.420; e 5.266.681, cujos conteúdos inteiros são incorporados aqui por referência. Os polióis poliéteres produzidos na presença de catalisadores de cianeto de metal duplo tendem a ter altos pesos moleculares e baixos níveis de insaturação, cujas propriedades, acredita-se, são responsáveis pelo desempenho aperfeiçoado. Os polióis poliéteres especificamente têm um peso molecular médio numérico de cerca de 1.000 a cerca de 25.000 gramas por mol, mais especificamente de cerca de 2.000 a cerca de 20.000 gramas por mol, e ainda mais especificamente de cerca de 4.000 a cerca de 18.000 gramas por mol. Em uma modalidade da invenção, os polióis poliéteres têm um nível de insaturação do grupo da extremidade de não mais do que cerca de 0,04 miliequivalente por grama de polioliol. Em uma outra modalidade da invenção, o polioliol poliéter tem uma insaturação do grupo da extremidade de não mais do que cerca de 0,02 miliequivalente por grama de polioliol. Em mais uma outra modalidade da invenção, estes polióis podem ser preparados pela reação de polímeros terminados com hidroxila iguais ou diferentes com um di- ou poliisocianato, para aumentar o peso molecular dos polióis. A razão de grupos hidroxila para grupos isocianato é especificamente de cerca de 1,01 a cerca de 3 e mais especificamente de cerca de 1,05 a cerca de 1,50. Os polióis preparados pela reação de polímeros terminados com hidroxila com di- ou poliisocianatos podem conter isocianato residual, a partir do di- ou poliisocianato parcialmente reagido, ou a partir do di- ou poliisocianato não reagido. Ainda em uma outra modalidade, o peso molecular dos polióis pode ser aumentado por reação deles e glicóis de baixo peso molecular, trióis ou álcoois de funcionalidade superior, di- ou poliaminas, polissiloxanos contendo grupos hidroxila ou amino pendentes e/ou terminais com di- ou poliisocianatos.

Os exemplos de polióis comercialmente disponíveis incluem a família de polióis Arcol[®] e a família de polióis Acclaim[®] de produtos de polióis poliéteres que são usados em uma variedade de aplicações de uretana, tais como, por exemplo, adesivos vedantes, elastômeros, espumas moldadas e espumas flexíveis. A linha de produtos Arcol[®] inclui o dioliol, o trioliol e os polióis com polímeros possuindo pesos moleculares médios numéricos que variam de menos do que 300 até tanto quanto 6.000 gramas por mol. A família de polióis Acclaim[®] de produtos de polióis poliéteres é também usada em uma variedade de aplicações de poliuretanos e outras aplicações, tais como, por exemplo, elastômeros fundidos, adesivos e vedantes, flexibilizadores de epóxi, antiespumantes, lubrificantes, desemulsificantes de óleo bruto e plastificantes. Os polióis Acclaim[®] contêm níveis extremamente baixos de insaturação. A linha de produtos Acclaim[®] inclui o dioliol, o trioliol e os polióis com polímeros possuindo pesos moleculares médios numéricos que variam de tão baixo quanto 700 até tanto quanto 12.000 gramas por mol.

Quaisquer dos diversos poliisocianatos, vantajosamente, diisocianatos, e as suas

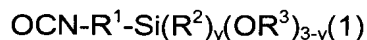
misturas, podem ser usados para proporcionar os pré-polímeros de poliuretano terminados com hidroxila. Em uma modalidade, o poliisocianato pode ser o difenilmetano diisocianato ("MDI"), o difenilmetano diisocianato polimérico ("pMDI"), o parafenileno diisocianato, o nafenileno diisocianato, o MDI modificado com carbodiimida líquido e os seus derivados, o isofo-
 5 rona diisocianato, o dicitcloexilmetano-4,4'-diisocianato, o tolueno diisocianato ("TDI"), particularmente o isômero 2,6-TDI, bem como diversos outros poliisocianatos alifáticos e aromáticos que são bem estabelecidos na técnica, e as suas combinações. Em uma modalidade da invenção, o diisocianato é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em hexametileno diisocianato, fenileno diisocianato, tolueno diisocianato, 4,4'-
 10 difenilmetano diisocianato e diversos isômeros deles, isofo- rona diisocianato, dicitcloexilmetano diisocianato, cicloexano diisocianato e 1,3-bis-(isocianatometil) cicloexano.

Um catalisador normalmente será usado na preparação dos pré-polímeros de poliuretano terminados com hidroxila. Estes catalisadores são empregados para aumentar as taxas de reação dos polímeros terminados com hidroxila com os di- ou os poliisocianatossilanos. Os catalisadores adequados incluem os dicarboxilatos de dialquilestanho, tais como o dilaurato de dibutilestanho e o diacetato de dibutilestanho, as aminas terciárias, os sais estanhosos de ácidos carboxílicos, tais como o octoato estanhoso e o acetato estanhoso, e similares. Em uma modalidade da presente invenção, o catalisador de dilaurato de dibutilestanho é usado na produção do pré-polímero de PUR. Os outros catalisadores úteis incluem
 15 o complexo de zircônio KAT XC6212, K-KAT XC-A209, disponíveis da King Industries, Inc., os tipos de quelatos de alumínio TYZER® disponíveis da DuPont Company, e os tipos KR disponíveis da Kenrich Petrochemical, Inc., e outros compostos de metais, tais como Bi, Zr, Zn, Co, Ni, e Fe, e similares.

Resina de Poliuretano Sililado Curável Obtida a partir de Polímeros Terminados com Hidroxila

A resina de poliuretano sililado curável pode, conforme anteriormente indicado, ser preparada por reação de um polímero terminado com hidroxila com um isocianatossilano.

Os reagentes de sililação úteis para os polímeros terminados com hidroxila são aqueles contendo grupos isocianato e funcionalidade prontamente hidrolisável, p.ex., 1 a 3
 30 grupos alcóxi ligados ao silício. Os reagentes de sililação adequados são os isocianatossilanos da fórmula geral:



onde R¹ é um radical de hidrocarboneto divalente contendo de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos; cada ocorrência de R² é independentemente um radical de hidrocarboneto monovalente igual ou diferente de cerca de 1 a cerca de 8 átomos de carbono; cada ocorrência de R³ é independentemente um grupo de radical de hidrocarboneto monovalente igual ou diferente de até 6 á-
 35

tomos de carbono e y é 0, 1 ou 2.

Os exemplos representativos não limitativos de R^1 são grupos alquilenos, tais como metileno, etileno, propileno, butilenos, isobutileno, 3-oxa-hexileno, e dodecileno; grupos ari-
leno, tais como fenileno; grupos aralquilenos, tais como 1,4-bis-(metileno)benzeno, e 1,4-bis-
5 (etileno)benzeno.

Os exemplos representativos não limitativos de R^2 e R^3 são alquila, tal como metila, etila, propila, isopropila, terc-butila, hexila, e octila; arila, tal como fenila, 4-etilfenila; aralqui-
la, tal como benzila, e 2-feniletila.

Os isocianatossilanos específicos que podem ser usados neste documento para re-
agir com os polímeros terminados com hidroxila precedentes, para proporcionar as resinas
10 de poliuretano sililado, incluem o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano, o 2-
isocianatoisopropiltrimetoxissilano, o 4-isocianato-n-butiltrimetoxissilano, o 2-isocianato-1,1-
dimetiletiltrimetoxissilano, o 1-isocianatometiltrimetoxissilano, o 3-
isocianatopropiltriethoxissilano, o 2-isocianato-2-metiletiltriethoxissilano, o 4-
15 isocianatobutiltriethoxissilano, o 2-isocianato-1,1-dimetiletiltriethoxissilano, o 1-
isocianatometiltriethoxissilano, o 3-isocianatopropilmetildimetoxissilano, o 3-
isocianatopropildimetilmetoxissilano, o 3-isocianatopropilfenilmetilmetoxissilano, o 1-
isocianatometilmetildimetoxissilano, o 3-isocianatopropiletildietoxissilano, o 3-
isocianatopropilmetildietoxissilano, o 1-isocianatometilmetildietoxissilano, e similares.

20 As resinas de poliuretano sililado curáveis da presente invenção podem ser obtidas
a partir de um ou mais polióis, vantajosamente, dióis, reagindo diretamente com o isociana-
tossilano, sem a formação inicial de um pré-polímero de poliuretano. Os materiais, i.e., os
polióis e os silanos (p.ex., um possuindo funcionalidade tanto hidrolisável quanto isocianato),
úteis para esta abordagem de produzir resina de poliuretano sililado, são descritos acima.
25 Como tais, os polióis adequados incluem os polióis terminados com hidroxila tendo especifi-
camente um peso molecular médio numérico de cerca de 100 a 25.000 gramas/mol e mais
especificamente de cerca de 200 a cerca de 20.000 gramas por mol e mais especificamente
ainda de cerca de 4.000 a cerca de 18.000 gramas por mol. Entretanto, as misturas de poli-
óis de estruturas, pesos moleculares e/ou funcionalidades diversas podem também ser usa-
30 das. Os isocianatossilanos adequados, usados para reagir com os polióis precedentes para
proporcionar as resinas de poliuretano sililado, são descritos acima.

Outros métodos adequados para a preparação da resina de poliuretano sililado cu-
rável são contemplados neste documento e incluem, p.ex., o isocianatossilano adicionado a
uma mistura de reação de poliálcool e diisocianato, antes de todo o diisocianato ter sido reagido.
35 Bem como quaisquer pré-polímeros de poliuretano terminados funcionalmente que possam
ser sililados para propósitos de preparar a resina de poliuretano sililado. As resinas prepara-
das por estes e outros métodos podem conter pequenas quantidades de isocianato residual,

quer seja inadvertidamente, quer seja por projeto. A remoção destas quantidades residuais de isocianato pode ser efetuada por reação com um agente removedor reativo com isocianato, mais completamente descrito abaixo, neste documento.

5 A síntese do pré-polímero de uretana e a reação de sililação subsequente, bem como a reação direta do poliol e o isocianatossilano, são conduzidas sob condições anidras e preferivelmente sob uma atmosfera inerte, tal como uma camada de nitrogênio, para impedir a hidrólise prematura dos grupos alcoxissilano. A faixa de temperaturas típica para ambas as etapas de reação é especificamente de cerca de 0° a cerca de 200° C, e mais especificamente de cerca de 60° a cerca de 90° C. Tipicamente, o tempo de reação total
10 para a síntese do poliuretano sililado é entre 4 e 20 horas, embora a síntese possa levar mais tempo, dependendo das condições escolhidas.

De acordo com uma modalidade da invenção, o isocianatossilano é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em 3-isocianatopropiltrimetoxissilano, 3-isocianatopropiltriethoxissilano, 1-isocianatometiltrimetoxissilano, e 1-isocianatometilmetildimetoxissilano.
15

O agente removedor reativo com isocianato da presente invenção é um agente que possui pelo menos um hidrogênio ativo. Além disso, o agente removedor reativo com isocianato da presente invenção é um que reage com o isocianato em uma taxa maior do que aquela da reação indesejada que causa um aumento na viscosidade. As reações indesejáveis incluem, por exemplo, a reação adicional do isocianato com os polímeros terminados com hidroxila (se ainda houver hidroxila presente); a reação do isocianato com a uretana para formar o alofanato; a reação do isocianato com a uréia para formar o biureto; e a reação dos polímeros terminados com hidroxila com o grupo alcoxissilila.
20

O agente removedor reativo com isocianato pode ser adicionado à mistura de reação de isocianatossilano, polímero terminado com hidroxila e opcionalmente outros ingredientes, tais como catalisadores e solventes apróticos, em um ponto desejado, próximo ao final da reação de sililação. Entende-se que, para os polióis aumentados com di- ou poliisocianato, o polímero terminado com hidroxila pode conter isocianato residual, a partir do di- ou do poliisocianato parcialmente reagido, ou a partir do di- ou do poliisocianato não reagido.
30 O isocianato residual presente na resina de poliuretano sililado pode vir do di- ou do poliisocianato usado para aumentar o poliol na cadeia, ou do isocianatossilano usado para reagir com o polímero terminado com hidroxila. O ponto desejado para a adição do agente reativo com isocianato pode ser determinado pela viscosidade da mistura de reação, ou por algum outro método. Assim, o agente removedor reativo com isocianato é adicionado à mistura de reação em uma viscosidade particular, dependendo da formulação e das propriedades desejadas do produto final. Em uma modalidade da presente invenção, o agente removedor reativo com isocianato é adicionado à mistura de reação em uma faixa de viscosida-
35

des de cerca de 1.000 cP a cerca de 150.000 cP (medidas em uma temperatura de 25 °C), e em uma outra modalidade da invenção de cerca de 30.000 cP a cerca de 75.000 cP (medidas em uma temperatura de 25 °C). Neste modo, o agente removedor reativo com isocianato minimiza a variação da viscosidade final da resina de poliuretano sililado de batelada para batelada.

O agente removedor reativo com isocianato é deixado reagir com a mistura de reação contendo isocianato por tempo suficiente, para assegurar que todo o isocianato residual tenha reagido. O agente removedor reativo com isocianato pode ser adicionado em uma quantidade estequiométrica em relação ao isocianato residual, porém é preferível adicionar um excesso do agente removedor reativo com isocianato para assegurar que todo o isocianato residual seja reagido, e para inibir a reação dos grupos hidroxila residuais do polímero terminado com hidroxila com os grupos alcoxissilila. Em uma modalidade da invenção, a quantidade de agente removedor reativo com isocianato adicionado à mistura de reação contendo isocianato é de cerca de 0,01 a cerca de 5 por cento em peso, com base no peso total da resina de poliuretano sililado, e de cerca de 0,01 a cerca de 0,5 por cento em peso, com base no peso total da resina de poliuretano sililado, em uma outra modalidade da invenção, e ainda em uma outra modalidade de cerca de 0,02 a cerca de 0,2 por cento em peso, com base no peso total da resina de poliuretano sililado.

De acordo com uma modalidade da invenção, a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido contém menos do que cerca de 0,1 por cento em peso de isocianato (medido como % de NCO), e em uma outra modalidade da invenção, a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido contém menos do que cerca de 0,02 por cento em peso de isocianato (medido como % de NCO).

O agente removedor reativo com isocianato pode ser adicionado puro, ou como uma mistura com outros materiais. O desaparecimento do isocianato pode ser determinado diretamente por técnicas analíticas, tais como espectroscopia de infravermelho e titulação, ou indiretamente pela medição da viscosidade constante da mistura de reação. A síntese pode ser monitorada usando titulação, ou análise com infravermelho. A sililação dos pré-polímeros de uretana é considerada completa quando nenhum -NCO residual puder ser detectado por qualquer técnica.

De acordo com uma modalidade da invenção, o agente removedor de isocianato é um mono-álcool ou uma mistura de diferentes mono-álcoois.

Os mono-álcoois são usados porque eles têm baixo odor, não contribuem para a cor da resina de poliuretano sililado e inibem a reação do polímero terminado com hidroxila residual com o grupo alcoxissilila. Os outros compostos de hidrogênio ativo, tais como as aminas e os ácidos orgânicos, têm odor forte, podem formar cor e podem catalisar a reação do polímero terminado com hidroxila residual com o grupo alcoxissilila.

Em uma modalidade da invenção, o agente removedor reativo com isocianato é um que tem pouco ou nenhum efeito sobre as propriedades físicas ou de cura da resina, ou sobre as propriedades de um adesivo, revestimento ou vedante feito a partir das resinas divulgadas neste documento.

5 O agente removedor reativo com isocianato de monoalcanol possui a fórmula geral:
 $R^4\text{-OH}(2)$

na qual R^4 é um radical de hidrocarboneto monovalente contendo de cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono e opcionalmente pode conter um heteroátomo. O heteroátomo pode, por exemplo, ser o oxigênio, o qual pode formar grupos organofuncionais, tais
 10 como os éteres, o éster, e os grupos cetona. Em uma outra modalidade, o radical de hidrocarboneto é selecionado a partir do grupo que consiste em alquila linear, ramificada e cíclica, e alquenila, arila, arenila e aralquila.

Os exemplos representativos não limitativos incluem a alquila, tal como metila, etila, propila, isopropila, butila, pentila, dodecila, cicloexila, ciclopentila, e 3-metilexila; a alquenila,
 15 tal como vinila, alila e metalila; a arila, tal como fenila; a arenila, tal como a 4-metilfenila, a 2,4-dimetilfenila e a 2,4,6-trimetilfenila; e a aralquila, tal como a benzila e a 2-feniletila.

Em uma outra modalidade da invenção, os mono-álcoois têm o grupo hidroxila ligado a um carbono primário. Um carbono primário é um no qual pelo menos dois átomos de hidrogênio estão ligados ao carbono, $\text{-CH}_2\text{OH}$. Os agentes removedores de mono-álcoois da
 20 presente invenção são mais reativos com o grupo isocianato porque eles são menos estericamente impedidos.

De acordo com uma modalidade da invenção, os mono-álcoois úteis como agentes removedores reativos com isocianato incluem o metanol, o etanol, o n-propanol, o isopropanol, o n-butanol, o sec-butanol, o terc-butanol, o hexanol, o ciclohexanol e similares, e as suas
 25 misturas.

Em uma modalidade específica da invenção, quando o grupo alcoxissilila terminal da resina de poliuretano sililado for uma metoxissilila, o agente removedor reativo com isocianato é o metanol. Em uma outra modalidade específica da invenção, quando o grupo alcoxissilila terminal da resina de poliuretano sililado for uma etoxissilila, o agente removedor
 30 reativo com isocianato específico é o etanol.

Em uma modalidade da invenção, a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido que resulta do processo divulgado neste documento, após o envelhecimento, tem especificamente uma viscosidade de cerca de 1.000 cP a cerca de 150.000 cP, mais especificamente de cerca de 30.000 cP a cerca de 75.000 cP e mais especificamente ainda
 35 de cerca de 35.000 cP a cerca de 65.000 cP.

Os catalisadores tipicamente usados na preparação dos pré-polímeros de poliuretano terminados com hidroxila acima mencionados podem também ser usados para catalisar

a reação do isocianatossilano com o polímero terminado com hidroxila e incluem os catalisadores de metais e não-metais. Os exemplos da porção de metal dos catalisadores de condensação de metais, úteis na presente invenção, incluem os compostos de estanho, titânio, zircônio, chumbo, ferro cobalto, antimônio, manganês, bismuto e zinco. Os outros exemplos não limitativos adequados de catalisadores usados para preparar o pré-polímero de poliuretano são bastante conhecidos na técnica e incluem os quelatos de diversos metais, tais como aqueles que podem ser obtidos a partir de acetilacetona, benzoilacetona, trifluoroacetilacetona, acetoacetato de etila, salicilaldeído, ciclopentanona-2-carboxilato, acetilacetona, bis-acetilacetona-alquilenodiiminas, salicilaldeidoimina, e similares, com os diversos metais, tais como Al, Be, Mg, Zn, Cd, Pb, Ti, Zr, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, e íons de óxido de metal, tais como MoO_2^{++} , UO_2^{++} , e similares; os alcoolatos e fenolatos de diversos metais, tais como Ti(OR)_4 , Sn(OR)_4 , Sn(OR)_2 , Al(OR)_3 , Bi(OR)_3 e similares, onde R é alquila ou arila de 1 a cerca de 18 átomos de carbono, e os produtos de reação de alcoolatos de diversos metais com ácidos carboxílicos, beta-dicetonas, e 2-(N,N-dialquilamino) alcanóis, tais como os quelatos bastante conhecidos de titânio obtidos por este procedimento ou procedimentos equivalentes. Os catalisadores adicionais incluem os derivados organometálicos de estanho tetravalente, As trivalente e pentavalente, Sb, e Bi, e as carbonilas de metais de ferro e cobalto; e as suas combinações. Em uma modalidade específica, os compostos de organoestanho que são sais de dialquilestanho de ácidos carboxílicos podem incluir os exemplos não limitativos de diacetato de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, maleato de dibutilestanho, diacetato de dilaurilestanho, diacetato de dioctilestanho, dibutilestanho-bis(4-metilaminobenzoato), dibutilestanhodilaurilmercaptida, dibutilestanho-bis(6-metilaminocaproato), e similares, e as suas combinações. Similarmente, em uma outra modalidade específica, podem ser usados o hidróxido de trialquilestanho, o óxido de dialquilestanho, o dialcóxido de dialquilestanho, ou o dicloreto de dialquilestanho e as suas combinações. Os exemplos não limitativos destes compostos incluem o hidróxido de trimetilestanho, o hidróxido de tributilestanho, o hidróxido de trioctilestanho, o óxido de dibutilestanho, o óxido de dioctilestanho, o óxido de dilaurilestanho, o dibutilestanho-bis(isopropóxido), o dibutilestanho-bis(2-dimetilaminopentilato), o dicloreto de dibutilestanho, o dicloreto de dioctilestanho, e similares, e suas combinações.

Em um aspecto da presente invenção, o catalisador é um catalisador de metal. Em um outro aspecto da presente invenção, o catalisador de metal é selecionado a partir do grupo que consiste em compostos de estanho, e ainda em mais um outro aspecto da invenção, o catalisador de metal é o dilaurato de dibutilestanho.

Ainda um outro aspecto da invenção é dirigido à composição de resina de poliuretano sililado curável compreendendo pelo menos uma resina de poliuretano sililado curável feita a partir do processo da invenção e pelo menos um ingrediente adicional selecionado a

partir do grupo que consiste em plastificantes, resinas, antiespumantes, estabilizadores de UV, controladores da viscosidade, agentes tixotrópicos, catalisadores de cura, fragrâncias, corantes, cargas, conservante, antioxidantes, negro-de-fumo, óxido de titânio, argilas, sílicas tratadas na superfície e suas misturas. Esta lista, entretanto, não está completa e é dada
5 meramente como ilustrativa.

Os antioxidantes podem ser adicionados aos polímeros para proporcionar proteção contra as mudanças oxidativas. As quantidades nas quais tais aditivos são usados variam dentro de amplos limites, i.e, de 0,01 a 100% em peso e, mais particularmente, de 0,01 a 30% em peso, com base na resina de poliuretano sililado.

10 A composição de resina de poliuretano sililado curável, feita a partir da resina de poliuretano sililado pelo processo da invenção, pode ser usada como adesivos, vedantes, revestimentos, gaxetas, produtos industriais de borracha, e similares. Para a formulação em composições de vedantes, as composições de resina sililada da presente invenção são combinadas com cargas e aditivos, conhecidos na técnica anterior para uso em composi-
15 ções elastoméricas. Pela adição de tais materiais, as propriedades físicas, tais como a viscosidade, a vazão, o afundamento, e similares, podem ser modificadas.

Para ilustrar as diversas modalidades ilustrativas da presente invenção, os exemplos a seguir são proporcionados.

EXEMPLOS

20 A estabilidade das resinas de poliuretano com ou sem isocianato residual é demonstrada nos exemplos abaixo. As viscosidades foram medidas a 25 °C sobre um cone Brookfield RVDV-II+ e viscosímetro de placa.

Exemplo Comparativo 1

A resina de poliuretano sililado com grupos isocianato residuais foi preparada por
25 um processo em batelada. O poliol Acclaim® 12200N (Bayer, nº de OH 10,2 mg de KOH/g, 14600 g) e o Irganox® 1135 (Ciba, 73 g) foram carregados para um reator de 22 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 85 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 85 °C, o ácido fosfórico a 85% (35 µL), o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur® I, 147,5 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador
30 Fomrez® SUL-4, 7,77 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 24.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,08%, em cujo momento foi adicionado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (GE Silicones, Silquest® A-Link® 35, 302,3 g). O aqueci-
35 mento foi continuado até que a mistura de reação atingisse uma viscosidade de 53.000 cP e uma concentração de isocianato de 0,05%, quando o calor foi desligado e a reação foi deixada esfriar lentamente. Quanto a temperatura da reação caiu para 65 °C (123 minutos após desligar o calor no reator), a viscosidade era 63.000 cP e a concentração de isocianato era

0,04%, o viniltrimetoxissilano (GE Silicones, Silquest A-171[®], 302,2 g) foi adicionado. A 35 °C (após uns 67 minutos adicionais), a viscosidade era 50.000 cP e a concentração de isocianato era 0,04%, quando a reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator. Um pico para o NCO foi detectado no espectro de IV do produto.

5 Exemplo Comparativo 2

A resina de poliuretano sililado com grupos isocianato residuais foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim[®] 12200N (Bayer, n^o de OH 10,2 mg de KOH/g, 14600 g) e o Irganox[®] 1135 (Ciba, 73 g) foram carregados para um reator de 22 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 85 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 85 °C, o ácido fosfórico a 85% (35 µL), o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur[®] I, 147,5 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez[®] SUL-4, 7,77 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 28.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,07%, em cujo momento foi adicionado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest[®] A-Link[®] 35, 302,3 g). A reação foi continuada até que a mistura de reação atingisse uma viscosidade de 55.000 cP e uma concentração de isocianato de 0,06%, quando o viniltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest A-171[®], 302,2 g) foi adicionado. Dez minutos após a adição do viniltrimetoxissilano, a viscosidade era 40.000 cP, em cujo momento o ponto de ajuste ("set point") da temperatura de reação foi diminuído para 80 °C. Após um período adicional de 170 minutos, a viscosidade era 59.000 cP e então o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 50 °C. Após outros 853 minutos, a viscosidade da mistura de reação era 78.000 cP e a concentração de isocianato era 0,00%. A reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator.

25 Exemplo 3

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim[®] 12200N (Bayer, n^o de OH 10,2 mg de KOH/g, 14600 g) e o Irganox[®] 1135 (Ciba, 73 g) foram carregados para um reator de 22 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 85 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 85 °C, o ácido fosfórico a 85% (35 µL), o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur[®] I, 147,5 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez[®] SUL-4, 7,77 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 22.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,10%, em cujo momento foi adicionado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest[®] A-Link[®] 35, 302,3 g). A reação foi continuada até que a mistura de reação atingisse uma viscosidade de 52.000 cP e uma concentração de isocianato de 0,07%, quan-

do o metanol (9,21 g, 0,06 % em peso, equivalente estequiométrico de 0,08% de NCO) foi adicionado. Após uns 37 minutos adicionais, o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 80 °C, então após outros 81 minutos, a viscosidade era 49.000 cP e a concentração de isocianato era 0,04%, e o viniltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest A-171®, 302,2 g) foi adicionado. Vinte e três minutos após a adição do viniltrimetoxissilano, a viscosidade era 42.000 cP, em cujo momento o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 50 °C. Após outros 920 minutos, a viscosidade da mistura de reação era 41.000 cP e a concentração de isocianato era 0,02%. Não foi detectado nenhum pico para o NCO no espectro de IV do produto. A reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator.

Exemplo 4

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim® 12200N (Bayer, nº de OH 10,2 mg de KOH/g, 14600 g) e o Irganox® 1135 (Ciba, 73 g) foram carregados para um reator de 22 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 85 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 85 °C, o ácido fosfórico a 85% (35 µL), o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur® I, 147,5 g) e o dilaurato de dibutilestano (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez® SUL-4, 7,77 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 20.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,10%, em cujo momento foi adicionado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest® A-Link® 35, 302,3 g). A reação foi continuada até que a mistura de reação atingisse uma viscosidade de 47.000 cP e uma concentração de isocianato de 0,06%, quando o metanol (18,4 g, 0,12 % em peso, equivalente estequiométrico de 0,16% de NCO) foi adicionado e o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 80 °C. Após outros 136 minutos, a viscosidade era 48.000 cP e a concentração de isocianato era 0,01%, e o viniltrimetoxissilano (GE Silicones, Silquest A-171®, 302,2 g) foi adicionado após uns 46 minutos adicionais. Vinte e nove minutos após a adição do viniltrimetoxissilano, a viscosidade era 38.000 cP, em cujo momento o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 50 °C. Após outros 1103 minutos, a viscosidade da mistura de reação era 38.000 cP e a concentração de isocianato era 0,00%. Não foi detectado nenhum pico para o NCO no espectro de IV do produto. A reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator.

Exemplo 5

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim® 12200N (Bayer, nº de OH 10,2 mg de KOH/g, 14600 g) e o Irganox® 1135 (Ciba, 73 g) foram carregados para um reator de

22 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 85 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 85 °C, o ácido fosfórico a 85% (35 µL), o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur® I, 147,5 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez® SUL-4, 7,77 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 27.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,07%, em cujo momento foi adicionado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest® A-Link® 35, 302,3 g). A reação foi continuada até que a mistura de reação atingisse uma viscosidade de 57.000 cP e uma concentração de isocianato de 0,05%, quando uma mistura de metanol (18,4 g, 0,12 % em peso, equivalente estequiométrico de 0,16% de NCO) e viniltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest A-171®, 302,2 g) foi adicionada, e o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 80 °C. Após outros 25 minutos, a viscosidade era 44.000 cP e a concentração de isocianato era 0,02%. A mistura de reação foi mantida a 80 °C por uns 269 minutos adicionais e então o ponto de ajuste da temperatura de reação foi diminuído para 50 °C. Após outros 975 minutos, a viscosidade da mistura de reação era 45.000 cP e a concentração de isocianato era 0,00%. A reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator.

Exemplo 6

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim® 12200 (Bayer, nº de OH 9,3 mg de KOH/g, 500 g) e o Irganox® 1135 (Ciba, 2,5 g) foram carregados para um reator de 1 L. A mistura foi borrifada com nitrogênio a 80 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 80 °C, o difenilmetano diisocianato monomérico (Bayer, Mondur® ML, 4,61 g), o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest® A-Link® 35, 9,45 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez® SUL-4, 0,27 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 54.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,06%, em cujo momento foi adicionado o viniltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest A-171®, 10,0 g) e o reator foi esfriado para a temperatura ambiente. No momento que a reação era esfriada para a temperatura ambiente, a viscosidade era 59.00 cP e a concentração de isocianato era 0,04%, quando a reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator. Um pico para NCO foi detectado no espectro de IV do produto.

Exemplo 7

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. O poliol Acclaim® 12200 (Bayer, nº de OH 9,3 mg de KOH/g, 500 g) e o Irganox® 1135 (Ciba, 2,5 g) foram carregados para um reator de 1 L. A

mistura foi borrifada com nitrogênio a 80 °C por 16 horas. Enquanto se mantinha a temperatura de reação a 80 °C, o difenilmetano diisocianato monomérico (Bayer, Mondur® ML, 4,61 g), o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest® A-Link® 35, 9,45 g) e o dilaurato de dibutilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez® SUL-4, 0,27 g de uma solução a 10% em peso em éter dimetílico de di(propileno glicol)) foram adicionados sequencialmente. A mistura foi reagida até que a viscosidade fosse 63.000 cP e a concentração de isocianato fosse 0,06%, em cujo momento foi adicionada uma mistura de metanol (0,60 g) e viniltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest A-171®, 9,94 g). Após duas horas a 80 °C, a reação foi esfriada para a temperatura ambiente, quando a viscosidade era 59.000 cP e a concentração de isocianato era 0,01%. A reação foi considerada completa e o produto foi drenado do reator. Não foi detectado nenhum pico para o NCO no espectro de IV do produto.

Exemplo Comparativo 8

A resina de poliuretano sililado com grupos isocianato residuais em acetato de etila foi preparada por um processo em batelada. O Poly bd® R-20LM (Sartomer, 16 kg), o Krasol® LBH-P2000 (Sartomer, 35 kg), o Krasol® LBH-P5000 (Sartomer, 71 kg), o acetato de etila (189 kg), o di-neodecanoato de dimetilestanho (General Electric Advanced Materials, Catalisador Fomrez® UL-28, 100 g de uma solução a 10% em peso em acetato de etila) e o isoforona diisocianato (Bayer, Desmodur® I, 9 kg) foram carregados para um reator de 492,1 L (130 gal). A mistura foi aquecida a 75 °C até que a concentração de isocianato tivesse caído para 0,02%, quando foi carregado o 3-isocianatopropiltrimetoxissilano (General Electric Advanced Materials, Silquest® A-Link® 35, 1 kg). A mistura foi aquecida adicionalmente até que a concentração de isocianato tivesse caído para 0,02%, quando o acetato de etila (15 kg) foi carregado e o produto resultante foi descarregado do reator. Uma alíquota (226 g) da resina de poliuretano sililado em acetato de etila produzida acima (viscosidade 7800 cP, teor de isocianato 0,02%) foi aquecida a 75 °C por 2 horas em um reator de vidro de 500 mL, equipado com um agitador mecânico e condensador. Após o aquecimento, o produto tinha uma viscosidade de 9900 cP e um teor de isocianato de 0,01%.

Exemplo 9

A resina de poliuretano sililado com agente removedor reativo com isocianato foi preparada por um processo em batelada. Uma alíquota (220 g) da resina de poliuretano sililado em acetato de etila, produzida no Exemplo Comparativo 8 (viscosidade 7800 cP, teor de isocianato 0,02%), e o metanol (0,13 g) foram aquecidos a 75 °C por 2 horas em um reator de vidro de 500 mL, equipado com um agitador mecânico e condensador. Após o aquecimento, o produto tinha uma viscosidade de 7900 cP e um teor de isocianato de 0,00%. Pode ser visto que o metanol reage com o isocianato residual nesta resina de poliuretano sililado, dando um produto que é mais estável ao aumento da viscosidade do que a resina

no Exemplo Comparativo 8.

Demonstração da estabilidade da viscosidade aperfeiçoada:

A estabilidade da viscosidade de uma resina de poliuretano sililado durante a manufatura é demonstrada graficamente na Figura 1. O perfil de viscosidade do Exemplo Comparativo 2 (preparado sem o uso de um agente removedor reativo com isocianato) mostra um aumento continuado da viscosidade, enquanto que os perfis de viscosidades dos Exemplos 4 e 5 (preparados com o uso de um agente removedor reativo com isocianato) mostram uma viscosidade estável após a adição do metanol, quer seja adicionado sozinho, quer seja quando misturado com o A-171.

A estabilidade da viscosidade de uma resina de poliuretano sililado durante o armazenamento é demonstrada graficamente na Figura 2. Após a preparação das resinas, as amostras foram armazenadas em um forno a 50 °C e a viscosidade das amostras foi medida periodicamente. O perfil de viscosidade do Exemplo Comparativo 1 (preparado sem o uso de um agente removedor reativo com isocianato) mostra um aumento continuado da viscosidade no armazenamento, enquanto que os perfis de viscosidades dos Exemplos 3, 4 e 5 (preparados com o uso de um agente removedor reativo com isocianato) mostram uma viscosidade mais estável durante o mesmo período de tempo.

A estabilidade no armazenamento das resinas sililadas, preparadas usando o difenilmetano diisocianato, é mostrada na Figura 3. As amostras das resinas do Exemplo Comparativo 6 e do Exemplo 7 foram armazenadas em um forno a 80 °C e a viscosidade das amostras foi medida periodicamente. A viscosidade da amostra do Exemplo Comparativo 6 (preparado sem o uso de um agente removedor reativo com isocianato) continuou a aumentar no armazenamento, enquanto que a viscosidade da amostra do Exemplo 7 (preparado com o uso de um agente removedor reativo com isocianato) era mais estável durante o mesmo período de tempo.

Embora o processo da invenção tenha sido descrito com referência a certas modalidades, será entendido por aqueles versados na técnica que diversas alterações podem ser feitas e seus elementos podem ser substituídos por equivalentes, sem sair do escopo da invenção. Além disso, podem ser feitas muitas modificações para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção, sem sair do seu escopo essencial. Portanto, pretende-se que a invenção não esteja limitada à modalidade particular divulgada como o melhor modo contemplado para realizar o processo da invenção, porém que a invenção incluirá todas as modalidades que incidam no escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de uma resina de poliuretano sililado curável, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

a) sililar o polímero de polioli terminado com hidroxila com isocianatossilano, para proporcionar o poliuretano sililado contendo isocianato residual; e,

b) remover o isocianato presente no poliuretano sililado com pelo menos um agente removedor reativo com isocianato, para proporcionar a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido,

a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido que resulta da etapa (b) possuindo uma viscosidade, após o envelhecimento, que é menor do que aquela da resina de poliuretano sililado contendo isocianato resultante da etapa (a), após as mesmas condições de envelhecimento.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido que resulta da etapa (b), após o envelhecimento, possui uma viscosidade que é cerca de 10 por cento menor do que aquela da resina de poliuretano sililado contendo isocianato resultante da etapa (a), após as mesmas condições de envelhecimento.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido que resulta da etapa (b), após o envelhecimento, possui uma viscosidade que é cerca de 60 por cento menor do que aquela da resina de poliuretano sililado contendo isocianato resultante da etapa (a), após as mesmas condições de envelhecimento.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polioli terminado com hidroxila é pelo menos um selecionado a partir do grupo que consiste em polióis poliéteres, polióis poliésteres, polióis polieterésteres, polióis poliesteréteres, polióis polibutadienos e pré-polímeros de poliuretano terminados com hidroxila.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polioli terminado com hidroxila possui um peso molecular médio numérico de cerca de 500 a cerca de 25.000 gramas por mol.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o polioli terminado com hidroxila possui um peso molecular médio numérico de cerca de 1.000 a cerca de 20.000 gramas por mol.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poliuretano sililado contém de cerca de 0,01 a cerca de 0,30 por cento em peso de isocianato.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poliuretano sililado contém de cerca de 0,01 a cerca de 0,15 por cento em peso de isocia-

nato.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o isocianatossilano possui a fórmula geral:



5 onde R¹ é um radical de hidrocarboneto divalente contendo de cerca de 1 a cerca de 12 átomos de carbono, opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos, cada R² é um radical de hidrocarboneto monovalente igual ou diferente de cerca de 1 a cerca de 8 átomos de carbono, cada R³ é um grupo alquila de radical de hidrocarboneto monovalente igual ou diferente de até 6 átomos de carbono e y é 0, 1 ou 2.

10 10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R¹ é selecionado a partir do grupo que consiste em metileno, etileno, propileno, butilenos, isobutileno, 3-oxa-hexileno, dodecileno, fenileno, 1,4-bis-(metileno)benzeno, 1,4-bis-(etileno)benzeno.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que R² e R³ são selecionados a partir do grupo que consiste em metila, etila, propila, isopropila, terc-butila, hexila, octila, fenila, 4-etilfenila, benzila, e 2-feniletila.

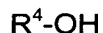
12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o isocianatossilano é selecionado a partir do grupo que consiste em 3-isocianatopropiltrimetoxissilano, 2-isocianatoisopropiltrimetoxissilano, 4-isocianato-n-butiltrimetoxissilano, 2-isocianato-1,1-dimetiletiltrimetoxissilano, 1-isocianatometiltrimetoxissilano, 3-isocianatopropiltriethoxissilano, 2-isocianato-2-metiletiltriethoxissilano, 4-isocianatobutiltriethoxissilano, 2-isocianato-1,1-dimetiletiltriethoxissilano, 1-isocianatometiltriethoxissilano, 3-isocianatopropilmetildimetoxissilano, 3-isocianatopropildimetilmetoxissilano, 3-isocianatopropilfenilmetilmetoxissilano, 1-isocianatometilmetildimetoxissilano, 3-isocianatopropiletildietoxissilano, 3-isocianatopropilmetildietoxissilano, 1-isocianatometilmetildietoxissilano, e suas misturas.

20 25

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente removedor reativo com isocianato é um mono-álcool ou uma mistura de mono-álcoois.

30

14. Processo, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o mono-álcool possui a fórmula geral:



35 onde R⁴ é um radical de hidrocarboneto monovalente contendo de cerca de 1 a cerca de 30 átomos de carbono, e opcionalmente, contém um heteroátomo.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o radical de hidrocarboneto é selecionado a partir do grupo que consiste em alquila li-

near, alquila ramificada, alquila cíclica, alquenila, arila, arenila, aralquila e suas misturas.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o radical de hidrocarboneto de alquila é selecionado a partir do grupo que consiste em metila, etila, propila, isopropila, butila, pentila, dodecila, cicloexila, ciclopentila, e 3-metilexila, e o radical de hidrocarboneto de alquenila é selecionado a partir do grupo que consiste em vinila, alila, e metalila, e o radical de hidrocarboneto de arila é a fenila, e o radical de hidrocarboneto de arenila é selecionado a partir do grupo que consiste em 4-metilfenila, 2,4-dimetilfenila e 2,4,6-trimetilfenila, e o radical de hidrocarboneto de aralquila é selecionado a partir do grupo que consiste em benzila e 2-feniletila.

17. Processo, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monoalcanol é pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol e terc-butanol.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente removedor reativo com isocianato é o metanol quando o pré-polímero de poliuretano for sililado com o metoxissilano.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o agente removedor reativo com isocianato é o etanol quando o pré-polímero de poliuretano for sililado com o etoxissilano.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido contém menos do que cerca de 0,1 por cento em peso de isocianato.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina de poliuretano sililado de teor de isocianato reduzido contém menos do que cerca de 0,02 por cento em peso de isocianato.

22. Resina de poliuretano sililado curável de teor de isocianato reduzido, **CARACTERIZADA** por ser resultante do processo da reivindicação 1.

23. Resina de poliuretano sililado curável de teor de isocianato reduzido, **CARACTERIZADA** por ser resultante do processo da reivindicação 2.

24. Resina de poliuretano sililado curável de teor de isocianato reduzido, **CARACTERIZADA** por ser resultante do processo da reivindicação 3.

25. Composição curável, **CARACTERIZADA** por compreender uma resina de poliuretano sililado e o produto de reação de isocianato e pelo menos um agente removedor reativo com isocianato.

FIGURA 1

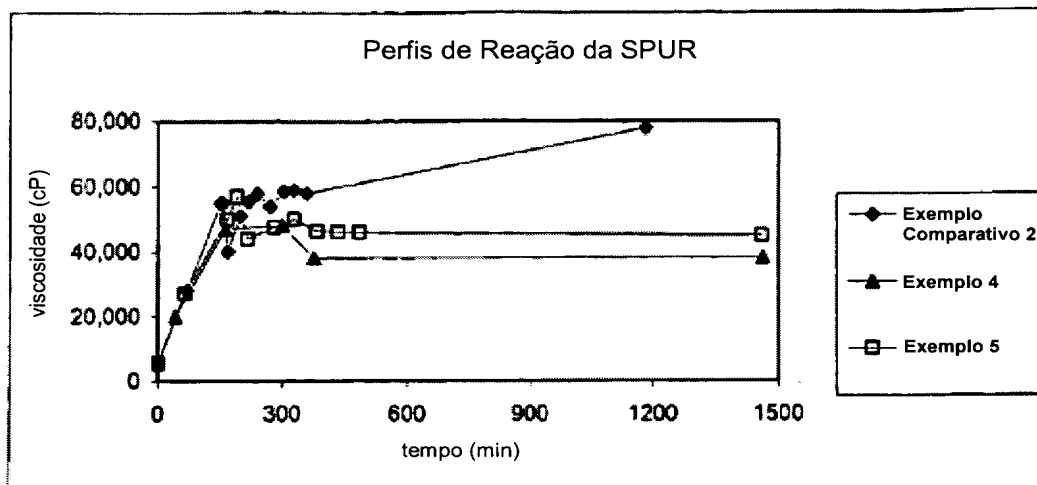


FIGURA 2

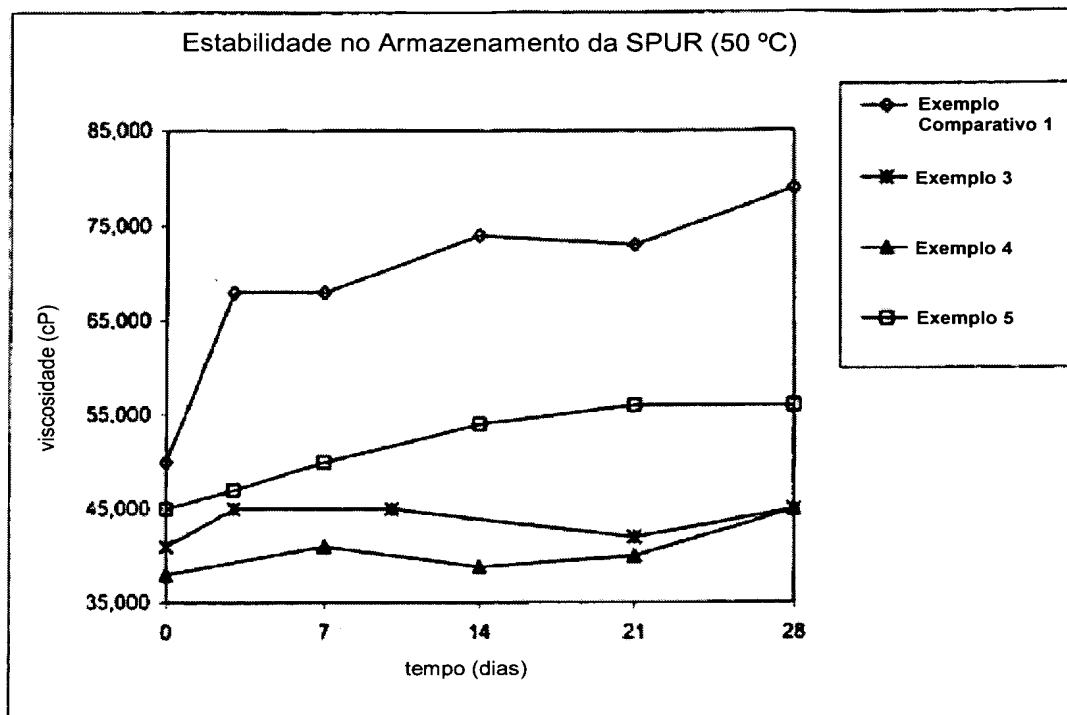
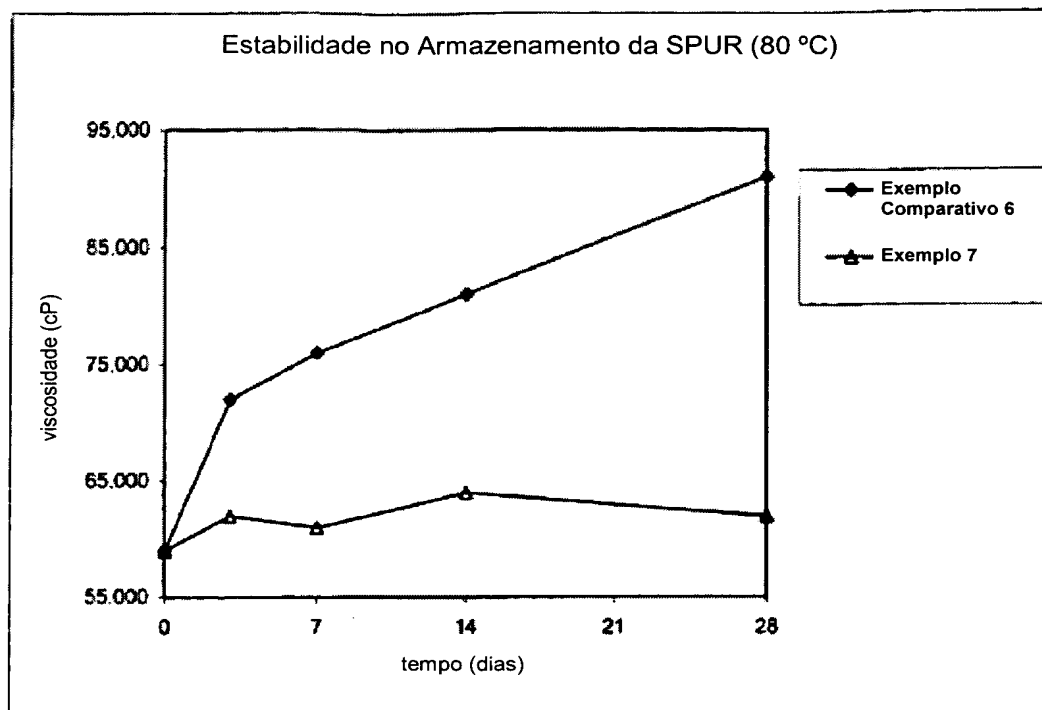


FIGURA 3



RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA RESINA DE POLIURETANO SILILADO CURÁVEL"

5 A presente invenção refere-se a um processo para a produção de resinas de poliuretano sililado, livres de isocianato residual não reagido, que possuem viscosidade consistente e estabilidade, e produtos a partir delas.