



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112019003149-9 B1



(22) Data do Depósito: 25/04/2017

(45) Data de Concessão: 16/08/2022

(54) Título: PREPOLÍMERO, DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO E ARTIGOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/48; C08G 18/66; C08G 18/75; C08G 18/08; C08G 18/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 17/08/2016 US 62/376,003.

(73) Titular(es): A&AT UK LIMITED.

(72) Inventor(es): DOUGLAS K. FARMER; CARMEN A. COVELLI; HONG LIU; LAURA LANGE; TIANYI LIAO; KOFI BISSAH.

(86) Pedido PCT: PCT US2017029360 de 25/04/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/034709 de 22/02/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 15/02/2019

(57) Resumo: São fornecidos prepolímeros, dispersões aquosas de poliuretano produzidas a partir dos mesmos, através da conformação de artigos que compreendem os mesmos tendo uma melhor retenção de brancura e resistência à tração, e métodos para a sua utilização em artigos de conformação.

“PREPOLÍMERO, DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO E ARTIGOS”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica o benefício do Pedido Provisório nº U.S. 62/376.003, depositado em 17 de agosto de 2016. Todo o conteúdo do mesmo está incorporado a título de referência no presente documento.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se a prepolímeros e a dispersões aquosas de poliuretano produzidas a partir desses, bem como à conformação de artigos e filmes produzidos a partir dessas dispersões e a métodos para a sua utilização na conformação de artigos.

ANTECEDENTES

[003] Um vestuário modelador foi projetado para alterar temporariamente a forma do corpo do usuário para obter uma figura mais elegante. Nos últimos anos, as tendências da moda visaram adotar designs de roupas e vestimentas que acentuassem cada vez mais as curvas naturais do corpo humano, e a roupa modeladora tem sido uma tendência crescente no mercado. A principal aplicação tem sido no vestuário feminino, como roupa íntima, lingerie, jeans e calças de tecido. Muitas mulheres procuram uma peça de roupa confortável que realce suas formas, destacando suas melhores características, por exemplo, um jeans modelador que pode diminuir a barriga, apertar a coxa e erguer a nádega. Tal roupa melhora a aparência e a autoestima do usuário.

[004] As técnicas atuais de modelagem usam principalmente diferentes estruturas de laço de fio com ponto flutuante longo, maior dtex (denier) ou alta tração de fibra elástica; ou para aplicar um padrão de silhueta especial em áreas estrategicamente selecionadas. Outra prática comum inclui a introdução de segundas camadas de tecido ou almofada costuradas com tecido

de base, ou a seleção de tecidos com elasticidades e costuras diferentes em conjunto com diferentes posições. Consulte, por exemplo, as Patentes US 7.950.069, 7.341.500 e 7.945.970, WO2013/154445 A1, Publicação de Pedido de Patente US nos 2010/0064409A1 e 2011/0214216A1, GB2477754A e EP 0519135B1. Em um projeto, um painel rígido é adicionado dentro do jeans na frente da barriga para ajudar a dilatar o estômago. Em outro, um pedaço de preenchimento ou esponja é inserido nas calças para levantar e melhorar o perfil visual das nádegas do usuário. No entanto, todos esses projetos e métodos comprometem o conforto dos usuários e, muitas vezes, são visíveis a partir da superfície do vestuário.

[005] Poliuretanos (incluindo poliuretanúricos) podem ser usados como adesivos para vários substratos, incluindo tecidos. Tipicamente, tais poliuretanos são polímeros não reativos completamente formados ou prepolímeros reativos terminados em isocianato. Tais adesivos de poliuretano reativo frequentemente requerem um tempo de cura prolongado para desenvolver a força de adesão adequada, o que pode ser uma desvantagem nos processos de fabricação. Além disso, sabe-se que os grupos isocianato dos poliuretanos são sensíveis à umidade, o que limita a estabilidade de armazenamento e reduz a vida útil do produto que incorpora esses poliuretanos. Tipicamente, tais polímeros, quando completamente formados, são dissolvidos em um solvente (à base de solvente), dispersos em água (à base de água) ou processados como materiais sólidos termoplásticos (fusão a quente). Notavelmente, os adesivos à base de solvente enfrentam uma legislação ambiental e de saúde cada vez mais rígida, com o objetivo de reduzir as emissões de compostos orgânicos voláteis (VOC) e poluentes atmosféricos perigosos (HAP). Por conseguinte, são necessárias alternativas aos produtos convencionais à base de solventes.

[006] Os adesivos de fusão a quente, embora seguros para o meio

ambiente e facilmente aplicados como filmes, em geral, apresentam ajuste elevado e recuperação insatisfatória quando submetidos a ciclos de estiramento repetidos. Portanto, melhorias são necessárias.

[007] Muitas tentativas foram feitas para desenvolver adesivos de poliuretano à base de água para superar essas deficiências.

[008] A Patente nº U.S. 5.270.433 descreve uma "composição adesiva compreendendo uma dispersão de poliuretano aquosa de um componente, substancialmente límpida e isenta de solventes contendo os produtos da reação de (a) uma mistura de poliol compreendendo polipropilenoglicol, (b) uma mistura de isocianatos polifuncionais compreendendo diisocianato de $\alpha\alpha\alpha\alpha$ -1-tetrametil xileno (TMXDI), (c) um componente funcional com capacidade de formação de sal em solução aquosa, e (d) opcionalmente, um agente de extensão de cadeia". Os filmes adesivos a partir dessa composição têm baixo poder de recuperação e baixa resistência ao calor, tendo em vista a estrutura assimétrica e impedimento estérico dos grupos isocianato no TMXDI, impedindo a formação de fortes ligações de hidrogênio de ureia entre cadeias nos segmentos duros do polímero.

[009] A publicação do pedido de patente nº U.S. 2004/0014880 A1 divulga uma dispersão aquosa de poliuretano para ligação adesiva em lâminas úmidas e secas, que apresentam superior capacidade de revestimento, resistência adesiva e resistência ao calor. Essa dispersão contém uma quantidade substancial de solvente orgânico - metiletilcetona (MEK).

[010] A publicação do pedido de patente nº U.S. 2003/0220463 A1 divulga um método para produzir uma dispersão de poliuretano que é livre de solvente orgânico, tal como N-metilpirrolidona (NMP). No entanto, a composição é limitada a um prepolímero que tem espécies com baixo diisocianato livre, tal como metileno bis (4-fenilisocianato) (4,4'-MDI). O processo para produzir tal prepolímero com baixo diisocianato livre é complicado (como divulgado na

Patente nº U.S. 5.703.193). Esse processamento também requer destilação de trajetória curta do diisocianato livre e, portanto, não é econômico na produção de um prepolímero para produzir uma dispersão de poliuretano.

[011] A patente nº U.S. 4.387.181 descreve uma dispersão aquosa estável de poliuretano, contendo solvente de N-metilpirrolidona (NMP), preparada por reação de prepolímero e poliamina terminada em isocianato, bloqueada por oxima contendo grupo carboxílico. O prepolímero é produzido por reação de diisocianatos aromáticos, tais como 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) ou diisocianato de tolueno (TDI), com poliéter ou polióis poliéster e um ácido diidróxi alcanoico. Os grupos isocianato bloqueados por oxima têm capazes de reagir com poliamina a 60 e 80 °C dentro de 6 a 18 horas. A dispersão é estável em armazenamento, e o filme formado a partir da dispersão tem boas propriedades de tração. No entanto, essa dispersão ainda tem solvente orgânico presente e o tempo de cura mais longo necessário é inadequado para ligação de tecido e laminação na prática.

[012] A patente nº U.S. 5.563.208 descreve um processo de acetona para preparar uma dispersão aquosa de poliuretano essencialmente livre de solvente, compreendendo prepolímeros de uretano com grupos isocianato bloqueados e poliaminas dentro da faixa de peso molecular de 60 a 400 em uma razão molar entre grupos isocianato bloqueados e grupos amino primários e/ou secundários de 1:0,9 a 1:1,5. Essa dispersão é estável em armazenamento a temperaturas ambiente e fornece um aglutinante resistente ao calor no revestimento. Isso requer um longo tempo de cura (até 30 minutos), o que ainda não é adequado para ligação e adesão de tecidos. Além disso, o processo de acetona requer uma etapa de destilação adicional para remover a acetona da dispersão, o que torna esse processo menos econômico.

[013] A patente nº U.S. 6.586.523 descreve um processo de acetona para preparar uma dispersão de poliuretano autorreticulante para

agentes de colagem, compreendendo um prepolímero com grupos isocianato parcialmente bloqueados e parcialmente estendidos, e compostos polifuncionais em excesso com pesos moleculares de 32 a 500 com grupos amino e/ou hidroxila primários e/ou secundários. Essa composição de dispersão reduz o tempo de cura até certo ponto, mas ainda tem deficiências, porque é necessária uma etapa de destilação adicional para remover a acetona.

[014] A patente nº U.S. 6.555.613 descreve uma dispersão aquosa livre de solvente de um poliuretano reativo com um peso molecular numérico médio (M_n) de 800 a 14.000, um grau de ramificação de 0,0 a 3,0 mol/kg e uma funcionalidade de isocianato de 2,0 a 6,0 por mol. O poliuretano é produzido a partir de um poliol poliéster, um poliisocianato e aduto de poliisocianato, com poliol de baixo peso molecular e unidades formadoras de ânion após a neutralização incorporada nas cadeias poliméricas, e com grupos isocianato bloqueados capazes de reações adicionais para reticulação. O resultado de tal dispersão é um material de revestimento que é duro, lustroso e elástico, mas tal material de revestimento não tem as características elastoméricas e propriedades de estiramento/recuperação necessárias para um adesivo a ser usado com tecidos elásticos.

[015] As composições poliméricas tais como filmes de poliuretanoureia e fitas compreendendo poliuretanoureia totalmente formado com grupos terminais isocianato bloqueados são revelados na Patente nº U.S. 7.240.371. Essas composições são preparadas a partir de sistemas isentos de solventes de prepolímeros que compreendem, pelo menos, um poliéter ou poliol poliéster, uma mistura de isômeros de MDI e um diol.

[016] A patente nº U.S. 9.346.932 descreve dispersões aquosas de poliuretano fornecidas em sistemas isentos de solvente de um prepolímero compreendendo pelo menos um poliéter, poliéster ou poliol policarbonato, uma mistura de isômeros de MDI e um diol e artigos tridimensionais conformados

formados a partir desses.

[017] Carmen, C. et al. revelam um método para adicionar composição polimérica na borda de vestuários para formar as bandas de borda de vestuário e adicionar filme em vestuários tais como sutiãs para formar tecidos laminados na patente EP 2280619B1 e a publicação de pedido de patente nº U.S. 2009/0181599A1 publicada revela laminados de tecido ou bandas de tecido com múltiplas estruturas em camadas, incluindo pelo menos uma camada de tecido e pelo menos uma camada de polímero que foram ligadas ou coladas umas às outras.

[018] Outros exemplos de composições poliméricas são fitas de poliuretano tais como aquelas comercialmente disponíveis junto à Bemis, e resinas de poliolefina que podem ser formadas em filmes tais como os comercialmente disponíveis junto à ExxonMobil sob o nome comercial VISTAMAXX. Esses filmes podem ser ligados ao tecido com aplicação de calor.

SUMÁRIO

[019] Um aspecto da presente revelação relaciona-se com um prepolímero para uso em uma dispersão de poliuretano aquosa. O prepolímero compreende um glicol, um diisocianato alifático e um diol. Em uma modalidade, o prepolímero compreende ainda 1-hexanol. Uma razão entre grupos isocianato no diisocianato alifático e grupos hidróxi no glicol e no diol é de cerca de 1,30 para cerca de 2,20, ou cerca de 1,30 para cerca de 2,00. Uma gama de concentrações de grupos de ácido carboxílico em miliequivalentes por kg de prepolímero (ácido em Meq/CG em kg) é de cerca de 140 a cerca de 250 ou cerca de 150 a cerca de 220.

[020] Outro aspecto da presente revelação se refere a uma dispersão de poliuretano aquosa, compreendendo um prepolímero que compreende um glicol, um diisocianato alifático, e um diol e, opcionalmente, 1-hexanol. A dispersão de poliuretano aquosa pode ainda compreender água, um

neutralizador, um agente tensoativo, um antiespumante, um antioxidante e/ou um espessante. O neutralizador pode ser trietilamina (TEA) e/ou 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP).

[021] A presente revelação também se refere a artigos conformados, por exemplo, filmes, derivados dessas dispersões aquosas de poliuretano tendo resistência melhorada à descoloração da oxidação, e propriedades de tensão aprimoradas, por exemplo, tenacidade, potência de carga e descarga e estiramento e recuperação. O artigo conformado pode ser aplicado a um substrato em uma região onde é desejada uma elasticidade ou tensão melhoradas.

[022] Ainda um outro aspecto da presente revelação se refere a um método para a produção de um artigo conformado que compreende a aplicação da dispersão de poliuretano aquosa sobre um substrato e cura da dispersão de poliuretano aquosa sobre o substrato.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[023] A Figura 1 é um gráfico de barras representando a retenção da brancura do filme para seis amostras de filme após exposição térmica.

[024] A Figura 2 é um gráfico de barras representando a retenção da brancura do filme para seis amostras de filme após exposição a UV.

[025] A Figura 3 é um gráfico de barras representando a retenção da brancura do filme para seis amostras de filme após a exposição a NO₂.

DESCRIÇÃO DETALHADA

[026] As dispersões de poliuretano aquosas abrangidas pela divulgação são fornecidas a partir de prepolímeros de uretano particulares, que também são aqui divulgados. As dispersões e prepolímeros aquosos de poliuretano não contêm um solvente orgânico ou cossolvente, etoxilatos de alquila ou catalisador de organoestanho. Artigos conformados, incluindo filmes, produzidos pela aplicação das dispersões de poliuretano aquosas a substratos

incluindo tecidos têxteis também são divulgados. A dispersão pode ser aplicada por enchimento, revestimento, impressão, colagem, laminação ou outros métodos de tratamento e depois curada (ou seca) com um tempo de residência de cerca de 1 a cerca de 5 minutos. Após a secagem, esses artigos exibem alto estiramento e recuperação, resistência ao cloro aprimorada e retenção de brancura melhorada, entre outros benefícios.

[027] Como usado aqui, o termo "dispersão" refere-se a um sistema no qual a fase dispersa consiste em partículas finamente divididas, e a fase contínua pode ser um líquido, sólido ou gás.

[028] Como aqui utilizado, o termo "dispersão de poliuretano aquosa" refere-se a uma composição contendo pelo menos um polímero ou prepolímero de poliuretano ou poliuretano ureia (tal como o prepolímero de poliuretano aqui descrito) que foi disperso em um meio aquoso, tal como água, incluindo água desionizada.

[029] Uma dispersão de poliuretano aquosa seca, como usada aqui, é uma dispersão de poliuretano aquosa que foi submetida à cura ou à secagem por qualquer método adequado. A dispersão de poliuretano aquosa seca pode estar na forma de um artigo conformado, por exemplo, um filme.

[030] Como aqui utilizado, o termo "solvente", salvo indicação em contrário, refere-se a um meio não aquoso, em que o meio não aquoso inclui solventes orgânicos, incluindo solventes orgânicos voláteis (tais como acetona) e solventes orgânicos um pouco menos voláteis (tais como MEK ou NMP).

[031] Como aqui utilizado, o termo "essencialmente livre de solvente" ou "sistema essencialmente isento de solvente" refere-se a uma composição ou dispersão em que o volume da composição ou de componentes dispersos não foi dissolvido ou disperso em um solvente.

[032] Tal como aqui utilizado, o termo "artigo conformado" pode se referir a um dentre vários objetos, incluindo, por exemplo, filme, fita, pontos,

teias, faixas, grânulo e espuma. Em uma modalidade, o artigo conformado é um filme. Um filme pode descrever um material de folha metálica de qualquer forma e pode ser uma camada (ou camadas) com um comprimento e largura de dispersão de poliuretano aquosa seca, que pode ou não necessitar de aplicação em um substrato para suporte. O filme pode ser contínuo ou descontínuo, conformado ou formado livremente. Em uma modalidade, o filme pode ser substancialmente bidimensional e/ou relativamente plano. Uma fita pode descrever um filme em forma de faixa estreita. Um filme pode estar na forma de uma fita. Como aqui utilizado, o termo “artigo conformado” é uma camada compreendendo uma dispersão de poliuretano aquosa contendo o prepolímero de poliuretano aqui descrito, que pode ser seco, aplicado sobre um substrato ou papel de liberação, que pode ser utilizado para adesão e/ou para formar um artigo rígido ou elástico.

[033] Um artigo é um tecido têxtil ou substrato formado. O artigo pode ser um vestuário. O artigo compreende preferencialmente uma dispersão de poliuretano aquosa seco, que pode estar na forma de um artigo moldado, e um substrato, por exemplo, um tecido têxtil, que pode ou não ter pelo menos uma propriedade elástica, em parte devido à aplicação da dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado como aqui descrito. O artigo pode estar em qualquer configuração adequada, como unidimensional, bidimensional e/ou tridimensional.

[034] Como aqui utilizado, o termo "faixa estreita" refere-se a uma forma que tem um comprimento e uma largura em que o comprimento tem pelo menos o dobro da largura. O comprimento pode variar e depende do tamanho da peça de vestuário a qual é aplicado.

[035] Como usado aqui, o termo "tecido têxtil" refere-se a um tecido de malha, tecido ou não tecido. O tecido de malha pode ser de malha plana, malha circular, malha de teia, elástico estreito e/ou renda. O tecido pode

ser de qualquer construção, por exemplo, cetim, sarja, trama lisa, tecido oxford, cesta de rede e/ou elástico estreito. O material não tecido pode ser formado por sopro, por fiação direta, tramas descontínuas à base de fibras cardadas e semelhantes.

[036] Como usado aqui, o termo "substrato" refere-se a qualquer material ao qual um artigo conformado ou uma dispersão de poliuretano aquosa pode ser aplicado. Um substrato pode ser substancialmente unidimensional como em uma fibra, bidimensional como em uma folha plana, ou um artigo tridimensional ou uma folha esburacada. Uma folha plana, por exemplo, pode compreender tecido têxtil, papel, artigo flocado e/ou trama. Um artigo tridimensional, por exemplo, pode compreender couro e/ou espuma. Outros substratos podem compreender madeira, papel, plástico, metal e compósitos como concreto, asfalto, piso de ginásio e lascas de plástico.

[037] Como usado aqui, o termo "fio duro" refere-se a um fio que é substancialmente não elástico.

[038] Como usado aqui, o termo artigo "conformado" refere-se a um processo pelo qual a forma de um artigo ou artigo conformado é alterada em resposta à aplicação de calor e/ou pressão.

[039] Como aqui utilizado, o termo "derivado de" refere-se à formação de uma substância a partir de outro objeto. Por exemplo, um artigo conformado pode ser derivado de uma dispersão aquosa seca.

[040] Tal como aqui utilizado, o termo "módulo", também conhecido como o módulo de elasticidade, é uma medida da rigidez de um tecido.

[041] Os prepolímeros para utilização nas dispersões aquosas de poliuretano da presente divulgação compreendem um glicol, um diisocianato alifático e um diol.

[042] Os componentes de glicol adequados como um material de

partida para a preparação de prepolímeros aqui descritos incluem policarbonatos e poliésteres, policarbonato glicóis, poliéter glicóis e poliéster glicóis.

[043] Exemplos de poliéter glicóis que podem ser utilizados incluem, porém sem limitação, aqueles glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, a partir da polimerização e/ou copolimerização de anel aberto de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetraidrofurano e 3-metiltetraidrofurano, ou a partir da polimerização por condensação de um álcool poliidrico, de preferência, um diol ou misturas de diol, com menos de 12 átomos de carbono em cada molécula, tais como etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol e 1,12-dodecanodiol. Um polioli poliéter bifuncional linear é preferencial, e um poli(éter tetrametileno)glicol de peso molecular de cerca de 1.700 a cerca de 2.100, tal como Terathane® 1800 (Invista) com uma funcionalidade de 2, é utilizado em uma modalidade.

[044] Exemplos de poliéster glicóis que podem ser usados incluem aqueles éteres glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, produzidos por polimerização por condensação de polióis e ácidos policarboxílicos alifáticos, ou suas misturas, de baixos pesos moleculares com não mais que 12 átomos de carbono em cada molécula. Exemplos de ácidos policarboxílicos adequados são ácido malônico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodicarboxílico e ácido dodecanodicarboxílico. Exemplos de polióis adequados para preparar os polióis poliéster são etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol e 1,12-dodecanodiol. Um polioli poliéster polioli linear, bifuncional, com uma temperatura de fusão de cerca de 5 °C a cerca de 50 °C é usado em uma modalidade.

[045] Exemplos de polycarbonato glicóis que podem ser usados incluem aqueles carbonato glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, produzidos por polimerização por condensação de fosgênio, éster de ácido clorofórmico, carbonato de dialquila ou carbonato de dialila e polióis alifáticos, ou suas misturas, de baixos pesos moleculares com não mais que 12 átomos de carbono em cada molécula. Exemplos de polióis adequados para preparar os polycarbonato polióis são dietilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol e 1,12-dodecanodiol. Um polioli de polycarbonato linear bifuncional com uma temperatura de fusão de cerca de 5 °C a cerca de 50 °C é usado em uma modalidade.

[046] Em uma modalidade, o prepolímero contém pelo menos cerca de 60%, pelo menos cerca de 65%, ou pelo menos cerca de 70% do glicol, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero contém cerca de 60% a cerca de 85%, cerca de 65% a cerca de 80%, cerca de 68% a cerca de 78% ou cerca de 70% a cerca de 77% do glicol, com base no peso total do prepolímero.

[047] Qualquer diisocianato alifático pode ser usado na revelação. Em uma modalidade, o isocianato é um diisocianato de diciclo-hexilmetano, preferencialmente incluindo uma mistura dos seus isômeros. Um exemplo de um componente isocianato apropriado é um diisocianato diciclohexilmetano ou 4,4'-metileno bis(isocianato de ciclohexila) ("PICM") tal como Vestanate® H12MD1 (Evonik) ou Desmodur® W (Covestro).

[048] Em uma modalidade, o prepolímero contém pelo menos cerca de 10%, pelo menos cerca de 20%, pelo menos cerca de 22%, ou pelo menos cerca de 24% do isocianato, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero contém cerca de 15% a cerca de 35%, cerca

de 13% a cerca de 32%, cerca de 20% a cerca de 30% ou cerca de 22% a cerca de 27% do isocianato, com base no peso total do prepolímero.

[049] Os dióis adequados como materiais de partida adicionais para a preparação de prepolímeros aqui revelados, incluem pelo menos um diol com dois grupos hidróxi capazes de reagir com o isocianato e pelo menos um grupo ácido carboxílico capaz de formar sal mediante neutralização e incapaz de reagir com o isocianato. Exemplos de dióis que têm um grupo ácido carboxílico incluem, porém sem limitação, ácido 2,2-dimetilolpropiónico (tal como DMPA® de GEO Specialty Chemicals e Bis-MPA de Perstorp), ácido 2,2-dimetilobutanoico, ácido 2,2-dimetilovalérico e caprolactonas iniciadas por DMPA tais como CAPATM HC 1060 (Solvay). Em uma modalidade, o diol é DMPA.

[050] Em uma modalidade, o prepolímero pode conter pelo menos cerca de 1%, ou pelo menos cerca de 2,2%, ou pelo menos cerca de 2,4% do diol, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero contém cerca de 1,5% a cerca de 3,5%, cerca de 2,0% a cerca de 3,0%, cerca de 2,2% a cerca de 2,8% ou cerca de 2,4% a cerca de 2,5% do diol, com base no peso total do prepolímero.

[051] O prepolímero pode conter pelo menos cerca de 60% de glicol, pelo menos cerca de 10% de isocianato e, pelo menos, cerca de 1% de diol com base no peso total do prepolímero. O prepolímero pode conter pelo menos cerca de 70% de glicol, pelo menos cerca de 20% de isocianato e pelo menos cerca de 2,2% de diol, com base no peso total do prepolímero. O prepolímero pode conter cerca de 60% a cerca de 80% de glicol, cerca de 15% a cerca de 35% de isocianato e cerca de 1,5% a cerca de 3,5% de diol, com base no peso total do prepolímero.

[052] Em uma modalidade, o prepolímero compreende ainda um álcool monofuncional, tal como, porém sem limitação metanóis, etanóis,

propanóis, butanóis e 1-hexanol. O prepolímero pode conter menos do que cerca de 1%, menos do que cerca de 0,6%, ou menos do que cerca de 0,5% do álcool monofuncional, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero contém cerca de 0,20% a cerca de 0,70%, cerca de 0,25% a cerca de 0,60%, cerca de 0,31% a cerca de 0,55%, ou cerca de 0,31% a cerca de 0,51% do álcool monofuncional, com base no peso total do prepolímero.

[053] Em uma modalidade, o prepolímero compreende ainda 1-hexanol. O prepolímero pode conter menos do que cerca de 1%, menos do que cerca de 0,6%, ou menos do que cerca de 0,5% do 1-hexanol, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero contém cerca de 0,20% a cerca de 0,70%, cerca de 0,25% a cerca de 0,60%, cerca de 0,31% a cerca de 0,55%, ou cerca de 0,31% a cerca de 0,51% do 1-hexanol, com base no peso total do prepolímero.

[054] Quando o prepolímero contém 1-hexanol, pode compreender pelo menos cerca de 60% de glicol, pelo menos cerca de 10% de isocianato, pelo menos cerca de 1% de diol e menos de cerca de 1% de 1-hexanol, com base no peso total do prepolímero. Em outra modalidade, o prepolímero compreende pelo menos cerca de 70% de glicol, pelo menos cerca de 20% de isocianato, pelo menos cerca de 2,2% de diol e menos do que cerca de 0,6% de 1-hexanol, com base no peso total do prepolímero. O prepolímero pode conter cerca de 60% a cerca de 80% de glicol, cerca de 15% a cerca de 35% de isocianato, cerca de 1,5% a cerca de 3,5% de diol e cerca de 0,20% a cerca de 0,70% de 1-hexanol, com base no peso total do prepolímero.

[055] O prepolímero pode ser formulado para ter uma razão de NCO/OH, a razão molar entre grupos isocianato e grupos hidróxi, de cerca de 1,30 a cerca de 2,20, cerca de 1,30 a cerca de 2,00, cerca de 1,40 a cerca de 1,90 ou cerca de 1,50 a 1,85. Os grupos NCO são do isocianato e os grupos OH são do glicol e do diol. Verificou-se que se a razão de NCO/OH for muito baixa,

a viscosidade do prepolímero será muito alta para ser dispersa. Além disso, uma baixa razão de NCO/OH resulta em baixa capacidade de recuperação para os filmes das dispersões aquosas de poliuretano secas aqui divulgadas. Por outro lado, uma razão de NCO/OH que é muito alta faz com que os filmes percam elasticidade ou alongamento de estiramento.

[056] Acredita-se que a adição de monol no prepolímero reduz a viscosidade, uma vez que limita o crescimento do peso molecular. Para tornar o prepolímero dispersível, menor viscosidade é preferencial. Em uma modalidade, a viscosidade é inferior a cerca de 300 Pa.s (3.000 poises) a 40 °C, de preferência abaixo de cerca de 250 Pa.s (2.500 poises) a 40 °C e mais preferencialmente abaixo de cerca de 200 Pa.s (2.000 poises) a 40 °C. A viscosidade pode estar entre cerca de 300 a cerca de 50 Pa.s (3.000 a cerca de 500 poises) a 40 °C, cerca de 250 a cerca de 60 Pa.s (2.500 a cerca de 600 poises) a 40 °C, ou cerca de 200 a 70 Pa.s (2.000 a cerca de 700 poises) a 40 °C.

[057] O prepolímero pode ser formulado para ter um específico ácido em Meq/ CG em kg, onde Meq é o miliequivalente dos grupos funcionais específicos, aqui ácido carboxílico, por kg do prepolímero ou glicol capeado (CG). O grupo ácido carboxílico é a partir de um diol tal como o DMPA, que tem dois grupos hidróxi com capacidade de reagir com o diisocianato e tem um grupo ácido carboxílico incapaz de reagir com o diisocianato. O prepolímero pode ser formulado para ter uma faixa de concentrações dos grupos ácido carboxílico em miliequivalentes por kg de prepolímero a partir de cerca de 140 a cerca de 250, cerca de 150 a cerca de 230, cerca de 150 a cerca de 220, cerca de 155 a cerca de 220, cerca de 170 a cerca de 190 ou cerca de 185.

[058] De modo importante, a quantidade de ácido no prepolímero contribui para a viscosidade do prepolímero e a estabilidade da dispersão aquosa produzida a partir do prepolímero. Por exemplo, se a concentração de

ácido for muito alta, o que significa que a concentração de diol será alta, o prepolímero formado terá alta viscosidade e, portanto, não se dispersará adequadamente em água para formar uma dispersão uniforme com tamanhos de partículas pequenas. Se a concentração de ácido for muito baixa, ela não fornecerá sítios hidrofílicos adequados após a neutralização, e a dispersão aquosa produzida a partir do prepolímero não será estável.

[059] Em uma modalidade, o prepolímero pode ser formulado para ter uma razão de NCO/OH de cerca de 1,30 a cerca de 2,00, ou cerca de 1,40 a cerca de 1,90 e uma faixa de concentração de ácido de cerca de 150 a cerca de 220 miliequivalentes por kg de prepolímero, cerca de 155 a cerca de 220 miliequivalentes por kg de prepolímero, ou cerca de 180 a cerca de 190 miliequivalentes por kg de prepolímero. Verificou-se que as dispersões aquosas produzidas a partir desses prepolímeros têm boa processabilidade e estabilidade, e os filmes fundidos a partir das dispersões aquosas produzidas a partir desses prepolímeros apresentam uma boa retenção de brancura e elasticidade.

[060] O prepolímero pode ser preparado pela mistura do glicol, isocianato e diol juntos em uma única etapa e reagindo a temperaturas de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C por tempo adequado até que todos os grupos hidróxi sejam essencialmente consumidos e uma % de NCO desejado do grupo isocianato seja alcançada. Alternativamente, esse prepolímero pode ser produzido por carregamento de glicol fundido em um reator a cerca de 55 °C, seguido pela adição de um pó sólido de DMPA com agitação e circulação até que as partículas sólidas de diol sejam dispersas e dissolvidas no glicol. Isocianato fundido é então carregado no reator com agitação contínua, e a ocorrência da reação de capeamento é permitida a cerca de 90 °C durante cerca de 240 minutos, ainda com agitação contínua. Opcionalmente, um catalisador isento de estanho, tal como K-KAT® XK-640 (King Industries Specialty

Chemicals) pode ser usado para acelerar a formação do prepolímero. O prepolímero viscoso formado é então amostrado para determinar a extensão da reação medindo-se a percentagem em peso dos grupos isocianato (% de NCO) do prepolímero através de um método de titulação. O valor teórico da % de NCO após a conclusão da reação é de 2,97, presumindo que o MW de glicol esteja em 1.800. Se o valor da % de NCO determinado for superior ao valor teórico, a reação deve continuar até que o valor teórico seja atingido ou o número de % de NCO se torne constante. Uma vez determinado que a reação está completa, a temperatura do prepolímero é mantida entre 85 °C e 90 °C. Significativamente, os prepolímeros são essencialmente isentos de solventes e não contêm etoxilatos de alquila ou catalisadores de organoestanho. É preferível que a reação para preparar o prepolímero seja executada em uma atmosfera coberta de nitrogênio isenta de umidade a fim de evitar reações secundárias.

[061] O prepolímero da presente revelação pode ser usado para produzir uma dispersão de poliuretano aquosa. A dispersão de poliuretano aquosa pode conter cerca de 30% a cerca de 55%, ou cerca de 35% a cerca de 48% de prepolímero, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[062] O prepolímero pode ser adicionado em uma quantidade tal que a dispersão de poliuretano aquosa contenha pelo menos cerca de 25% ou pelo menos cerca de 30% de glicol, pelo menos cerca de 5%, ou pelo menos cerca de 10% de isocianato e pelo menos cerca de 1% de diol, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa. Em outra modalidade, o prepolímero pode ser adicionado em uma quantidade tal que a dispersão de poliuretano aquosa contenha cerca de 25% a cerca de 35% de glicol, cerca de 5% a cerca de 15% de isocianato e cerca de 0,5% a cerca de 1,5% de diol, com base no total peso da dispersão de poliuretano aquosa. Em uma modalidade adicional, o prepolímero pode ser adicionado em uma quantidade tal que a

dispersão de poliuretano aquosa contenha cerca de 30% de glicol, cerca de 10% de isocianato e cerca de 1% de diol, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[063] A dispersão de poliuretano aquosa pode ainda conter um ou mais dentre água, um neutralizador, um tensoativo, um antiespumante, um antioxidante e um espessante. A dispersão de poliuretano aquosa pode conter água, um neutralizador, um tensoativo, um antiespumante, um antioxidante e um espessante.

[064] Em uma modalidade, o prepolímero, contendo grupos ácido carboxílico ao longo das cadeias poliméricas, pode ser disperso com um dispersor de alta velocidade num meio de água desionizada que compreende: pelo menos um agente neutralizante para formar um sal iônico com o ácido; pelo menos um agente de superfície ativo (dispersante ou tensoativo iônico e/ou não iônico); e, opcionalmente, pelo menos um componente de extensão de cadeia de diamina. Alternativamente, o agente neutralizante pode ser misturado com o prepolímero antes de ser disperso no meio aquoso. Pelo menos um agente antiespumante e/ou antiespumante e pelo menos um modificador reológico podem ser adicionados ao meio aquoso antes, durante ou após o prepolímero estar disperso.

[065] A dispersão de poliuretano aquosa pode conter pelo menos cerca de 50% de água, pelo menos cerca de 1% de tensoativo, pelo menos cerca de 1% de espessante, menos do que cerca de 1% de neutralizador, menos do que cerca de 1% de antioxidante, e menos do que cerca de 1% de antiespumante, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[066] A água pode estar presente em cerca de 40% a cerca de 60%, ou cerca de 50%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[067] Neutralizadores usados nessas dispersões devem ter

capacidade de converter os grupos ácidos em grupos de sal. Exemplos incluem, porém sem limitação, aminas terciárias (tais como trietilamina (TEA), N,N-dietilmetilamina, N-metilmorfolina, N,N-diisopropiletilamina, 2-dimetilamino-2-metil 1-propanol (DMAMP) e trietanolamina) e hidróxidos de metais alcalinos (tais como hidróxidos de lítio, sódio e potássio). Aminas primárias e/ou secundárias também podem ser usadas como neutralizadores para os grupos ácidos. Os graus de neutralização estão geralmente entre cerca de 60% e cerca de 140%, por exemplo, na gama de cerca de 80% a cerca de 120% dos grupos ácidos. O neutralizador pode estar presente em cerca de 0,5% a cerca de 0,9%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[068] O neutralizador pode compreender TEA, ou pode compreender TEA e um segundo neutralizador. O neutralizador pode compreender TEA e DMAMP.

[069] O neutralizador pode compreender DMAMP. A dispersão de poliuretano aquosa pode compreender cerca de 0,2% a cerca de 2,0%, ou cerca de 0,5% a cerca de 1,5% de DMAMP, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa. A dispersão de poliuretano aquosa aqui descrita pode ser livre de TEA. "Livre de", como usado aqui, significa que há menos de cerca de 0,01% de TEA e, de preferência, 0,00% de TEA, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa. Em uma modalidade, a dispersão de poliuretano aquosa contém menos do que cerca de 0,1% de TEA, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[070] O neutralizador pode compreender DMAMP e um segundo neutralizador, em que o segundo neutralizador não é TEA. O segundo neutralizador pode ser, porém sem limitação, aminas terciárias (além da TEA, como N,N-dietilmetilamina, N-metilmorfolina, N,N-diisopropiletilamina, 2-dimetilamino-2-metil 1-propanol e trietanolamina), hidróxidos de metais alcalinos (tais como hidróxidos de lítio, sódio e potássio), aminas primárias, secundárias,

ou qualquer combinação desses. Quando presente, a dispersão de poliuretano aquosa pode compreender cerca de 0,3% a cerca de 2,0% de DMAMP e 0,1% a cerca de 1,0% de um segundo neutralizador, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa. A dispersão de poliuretano aquosa pode compreender cerca de 0,5% a cerca de 1,2% de DMAMP, e cerca de 0,2% a cerca de 0,8% de um segundo neutralizador, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa, a fim de manter o grau de neutralização entre 60% a 140%.

[071] A água pode funcionar como um extensor de cadeia para o prepolímero. Opcionalmente, uma diamina como etilenodiamina (EDA) pode ser usada como coextensor.

[072] Exemplos de agentes tensoativos incluem, porém sem limitação, dispersantes aniônicos, catiônicos ou não iônicos ou agentes tensoativos, tais como dissulfonato de alquildifenilóxido, dodecil sulfato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de sódio, nonifenóis etoxilados e brometo de laurilpiridínio. O agente tensoativo pode estar presente em cerca de 1,0% a cerca de 5,0%, cerca de 1,0% a cerca de 2,0%, ou cerca de 1,0% a cerca de 1,5%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[073] Exemplos de antiespumantes adequados incluem, porém sem limitação, óleos minerais e/ou óleos de silicone tais como BYK 012 e Aditivo 65 (um aditivo de silicone da Dow Corning) e Surfynol™ DF 110L (um tensoativo não iônico de glicol acetilênico de elevado peso molecular da Air Products & Chemicals). O antiespumante pode estar presente em cerca de 0,1% a cerca de 1,0%, cerca de 0,1% a cerca de 0,5%, ou cerca de 0,1% a cerca de 0,3%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[074] Exemplos de espessantes adequados incluem, porém sem limitação, poliuretanos tais como Tafigel PUR 61 por Munzing, uretanos etoxilados hidrofobicamente modificados (HEUR), emulsões dilatáveis alcalinas

hidrofobicamente modificadas (HASE) e hidroxi-etil-celulose hidrofobicamente modificada (HMHEC). O espessante pode estar presente em cerca de 1,0% a cerca de 5,0%, cerca de 1,0% a cerca de 2,0%, ou cerca de 1,0% a cerca de 1,5%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[075] Exemplos de antioxidantes incluem, porém sem limitação, fenóis impedidos, como Irganox 245 (BASF) ou Cyanox 1790 (Cytec). O antioxidante pode estar presente em cerca de 0,3% a cerca de 1,0%, cerca de 0,5% a cerca de 1,0%, ou cerca de 0,5% a cerca de 0,8%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[076] Além disso, diaminas incluindo etilenodiamina e materiais similares podem ser usados como um extensor de cadeia diamina no lugar da água. Exemplos de extensores de cadeias de diaminas adequados incluem: 1,2-etilenodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexametilenodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,2-ciclohexanodiamina, 1,4-ciclohexanodiamina, 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina), isoforona diamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, meta-tetrametilxilenodiamina e Jeffamine® (Texaco) de peso molecular inferior a 500.

[077] Outros aditivos que podem ser opcionalmente incluídos na dispersão de poliuretano aquosa ou no prepolímero incluem: antioxidantes, estabilizadores de UV, silicones, óleos minerais, corantes, pigmentos, desintegrantes, agentes de reticulação, materiais de mudança de fase (por exemplo, Outlast®, disponível comercialmente junto à Outlast Technologies, Boulder, Colorado), antimicrobianos, minerais (por exemplo, cobre), aditivos de bem-estar microencapsulados (por exemplo, aloe vera, gel de vitamina E, aloe vera, alga marinha, nicotina, cafeína, fragrâncias ou aromas), nanopartículas (por exemplo, sílica ou carbono), carbonato de cálcio, retardadores de chama, aditivos antipegajosidade, aditivos resistentes à degradação do cloro, vitaminas, medicamentos, fragrâncias, aditivos eletricamente condutores e/ou agentes

auxiliares de corantes (por exemplo, Methacrol®, comercialmente disponível junto à E.I.DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware). Outros aditivos que podem ser adicionados ao prepolímero ou à dispersão aquosa compreendem promotores de adesão, agentes melhoradores de durabilidade, modificadores de módulo, agentes texturizantes, agentes de aderência, agentes antiestáticos, agentes anticraquelantes, agentes antirrastramento, branqueadores ópticos, agentes coalescentes, aditivos eletrocondutores, aditivos luminescentes, agentes de fluxo e nivelamento, estabilizadores de congelamento e descongelamento, lubrificantes, cargas orgânicas e inorgânicas, conservantes, agentes texturizantes, aditivos termocrômicos, repelentes de insetos e agentes umectantes e outros aditivos conhecidos para uso por indivíduos de conhecimento comum na técnica para alcançar os benefícios e propriedades desejados.

[078] Em uma modalidade, pode ser adicionado um delustrante, tal como dióxido de titânio, à dispersão de poliuretano aquosa. Qualquer quantidade desejada conhecida na técnica para conferir as propriedades desejadas pode ser adicionada. Por exemplo, cerca de 0,2% a cerca de 10%, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa, do delustrante podem ser adicionados.

[079] Tais aditivos opcionais podem ser adicionados à dispersão de poliuretano aquosa antes, durante ou após o prepolímero estar disperso, como o processo permite. Nenhum solvente orgânico é adicionado à dispersão aquosa a qualquer momento.

[080] Em uma modalidade, a dispersão pode ser preparada por meio da adição do prepolímero utilizando um dispersor de rotor/estator de alta velocidade. O prepolímero conforme produzido acima é transferido diretamente para a cabeça do dispersor e disperso sob altas forças de cisalhamento em água desionizada, preferencialmente contendo pelo menos um tensoativo, um

neutralizador, um antioxidante e um agente de controle de espuma. Um pouco mais de prepolímero do que o requerido pela receita de dispersão é necessário para compensar a perda na linha de transferência e no reator. Uma vez que a adição do prepolímero está completa, um espessante pode ser adicionado.

[081] As dispersões aquosas de poliuretano que se incluem no escopo da presente divulgação devem ser esperadas para ter um teor de sólidos de cerca de 10% a cerca de 50% em peso, desde cerca de 30% a cerca de 50%, em peso, cerca de 30% para cerca de 45%, ou cerca de 35% a cerca de 46%. A viscosidade das dispersões aquosas de poliuretano que se inserem no escopo da presente revelação pode ser variada em uma larga gama a partir de cerca de 1 Pa.s (10 centipoises) e cerca de 10.000 Pa.s (100.000 centipoises), dependendo dos requisitos de processamento e de aplicação. Por exemplo, em uma modalidade, a viscosidade está na faixa de cerca de 50 Pa.s (500 centipoises) a cerca de 3.000 Pa.s (30.000 centipoises). A viscosidade pode ser variada utilizando uma quantidade apropriada de agente espessante, tal como de cerca de 0 a cerca de 5,0% em peso, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

[082] As dispersões aquosas de poliuretano aqui reveladas têm uma vantagem de produção em relação a outras dispersões, especialmente aquelas que contêm um isocianato aromático, em vez de um isocianato alifático. Isso é devido principalmente à reatividade de um isocianato alifático versus um isocianato aromático. O isocianato alifático usado nas dispersões aquosas de poliuretano aqui divulgadas reage muito mais lentamente quando o prepolímero é disperso em água, o que permite um tempo adequado para o prepolímero viscoso se separar em gotículas mais finas. Assim, a dispersão tem partículas menores e mais uniformes, que podem ser filtradas facilmente pelo sistema de filtragem em linha. Quando um isocianato aromático é usado, a dispersão reage rapidamente na água, e pode fazer com que as gotas do prepolímero

solidifiquem antes de se fragmentarem em pequenas partículas. Isso deixa uma grande quantidade de grão na dispersão, o que requer filtração fora de linha com rendimento e produtividade reduzidos.

[083] Verificou-se que após a secagem, a dispersão de poliuretano aquosa seca da presente revelação pode formar um filme elástico contínuo com elevado estiramento e recuperação. Dado que os filmes e os tecidos são materiais porosos, reconhece-se que o filme ou dispersão pode impregnar parcialmente ou completamente o tecido do artigo de conformação. Por exemplo, a dispersão de poliuretano aquosa seca pode formar uma camada que é parcialmente separada das camadas circundantes, ou pode ser completamente transferida para a camada ou camadas circundantes para formar um artigo integrado sem uma camada de filme distintamente separada.

[084] Além disso, a dispersão de poliuretano aquosa é resistente ao amarelamento e à hidrólise. Em particular, foi revelado que a dispersão de poliuretano aquosa da presente revelação, e artigos conformados produzidos a partir da mesma, têm retenção de brancura aprimorada (também referida como uma resistência melhorada à descoloração oxidativa (ou amarelamento)) em comparação com outros filmes ou artigos produzidos de outras dispersões conhecidas na técnica, tais como as que contêm um isocianato aromático. Isso é particularmente importante para os bens de consumo, pois o amarelamento ou a descoloração são particularmente prejudiciais para roupas e bens de consumo.

[085] Um valor do índice de brancura CIE é um padrão de medição de brancura desenvolvido pela Comissão de Iluminação Internacional com sede na França (também abreviado como CIE) que usa uma iluminação D65 representando a luz do dia ao ar livre. A retenção de brancura é uma medida da resistência à mudança na cor depois do tratamento ou exposição, medida pela alteração no valor do índice de brancura CIE ao longo do tempo. Assim, a retenção de brancura aprimorada de um tecido significa que ele tem uma maior

resistência à mudança de cor. Como aqui utilizado e a menos que especificado de outro modo, o valor do índice de brancura CIE (valor absoluto) é entendido como o de uma amostra sem um aditivo de efeito de cor, tal como um pigmento, corante, branqueador, corante ou semelhante. Um indivíduo de conhecimento comum na técnica entende que tais aditivos poderiam ser adicionados a uma dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado que alteraria o valor absoluto do índice de brancura CIE.

[086] Um artigo conformado, por exemplo, um filme, revestido sobre um substrato de folha de poliéster Mylar® e formado a partir de as dispersões aquosas de poliuretano aqui divulgadas pode ter um valor de índice de brancura CIE de cerca de 50 a cerca de 60. Após a exposição térmica (exposição em uma câmara térmica ao ar aquecido a 195 °C durante cinco minutos), o filme pode ter um valor de índice de brancura CIE de cerca de 30 a cerca de 40. Isso é uma redução no valor do índice de brancura CIE de menos de cerca de 20 pontos de índice, de outra forma entendido como uma redução na brancura de cerca de 30% a cerca de 40%. Após exposição à radiação UV (usando, por exemplo, uma lâmpada de arco de xenônio simulando a exposição à luz do dia, incluindo UV) durante 8 horas, o filme pode ter um CIE de cerca de 50 a cerca de 60. Isso não é uma redução no valor do índice de brancura CIE após a exposição aos raios UV, ou seja, menos de cerca de 2%, ou cerca de 0%. Após exposição a NO₂ (24 horas), o filme pode ter um valor do índice de brancura CIE de cerca de 48 a cerca de 58, e uma redução no valor do índice de brancura CIE de cerca de 0 a 3 pontos de índice. Isso é uma redução no valor de brancura CIE de menos de cerca de 5%, ou cerca de 0% a cerca de 4%.

[087] Além disso, o filme formado a partir de uma dispersão de poliuretano aquosa seca aqui divulgado tem propriedades de tração aprimoradas em relação a filmes produzidos de outras dispersões. O filme pode ter uma resistência à tração (quando o filme é esticado no sexto ciclo) de mais de cerca

de 0,14 g/1,11 dtex (g/denier), ou mais de cerca de 0,15 g/1,11 dtex (g/denier). O filme pode ter uma resistência à tração de cerca de 0,14 g/1,11 dtex (g/denier) a cerca de 0,24 g/1,11 dtex (g/denier), ou cerca de 0,15 g/1,11 dtex (g/denier) a cerca de 0,22 g/1,11 dtex (g/denier). Verificou-se que resistências à tração mais elevadas são possíveis quando a razão de NCO/OH do prepolímero, ou dispersão de poliuretano aquosa, situa-se entre cerca de 1,50 e cerca de 1,90, com o peso molecular numérico médio do polímero maior do que 10.000. Uma razão de NCO/OH menor que cerca de 1,5 produz filmes com menor potência ou potência inadequada (estiramento/recuperação), e uma razão de NCO/OH maior que cerca de 1,9 produz filmes que são frágeis e têm alongamento reduzido (ELO).

[088] Em uma modalidade, o filme formado a partir de uma dispersão de poliuretano aquosa seca tendo razão de NCO/OH de cerca de 1,50 a cerca de 1,90, pode ter uma resistência à tração de cerca de 0,14 g/1,11 dtex (0,14 g/denier) a cerca de 0,24 g/1,11 dtex (0,24 g/denier), ou cerca de 0,15 g/1,11 dtex (0,15 g/denier) a cerca de 0,22 g/1,11 dtex (0,22 g/denier). Essa dispersão de poliuretano aquosa também pode ter um ácido carboxílico em miliequivalente por kg de prepolímero de cerca de 150 a cerca de 220, cerca de 155 a cerca de 220, ou cerca de 180 a cerca de 190.

[089] Consequentemente, as dispersões aquosas de poliuretano reveladas são úteis na produção de artigos conformados. A dispersão de poliuretano aquosa pode ser aplicada ao substrato através de vários métodos de tratamento incluindo, porém sem limitação, enchimento, revestimento, impressão, ligação ou laminação. Após a aplicação, a dispersão de poliuretano aquosa é curada (ou de outro modo seca) no substrato. A cura pode compreender o aquecimento da dispersão aquosa de poliuretano que foi aplicada ao substrato a cerca de 150 °C a cerca de 170 °C durante cerca de 30 segundos a cerca de 5 minutos.

[090] A dispersão de poliuretano aquosa pode ser usada sozinha ou com outras dispersões aquosas de um polímero diferente. Além disso, a dispersão de poliuretano aquosa pode ser reticulada com agentes de reticulação selecionados, incluindo, por exemplo, policarbodiimidas e poli-isocianatos.

[091] A dispersão de poliuretano aquosa pode ser diluída até um teor de sólidos desejado antes da aplicação ao substrato. O substrato ao qual a dispersão de poliuretano aquosa é aplicada pode ser um tecido têxtil ou um material não tecido.

[092] A dispersão de poliuretano aquosa pode ser aplicada diretamente ao substrato e/ou seca como um filme, uma fita ou em vários padrões selecionados, tais como, porém sem limitação, pontos, formas como triângulos, círculos e retângulos, ziguezagues e/ou linhas dependendo de onde o alongamento e a recuperação são desejados. Quando aplicado em ziguezagues ou em linhas não paralelas ou descontínuas, é possível manipular a direcionalidade ou intensidade (ou ambas) as alterações no módulo de elasticidade. Benefícios adicionais incluem estética de design visual aprimorada (devido à forma dos padrões aplicados, bem como a capacidade de adicionar aditivos corantes, refletivos ou outros) e a capacidade de manipular as obras do tecido e sua ttilidade. Por exemplo, embora um painel contínuo sólido possa criar um aumento máximo no módulo, ele pode parecer duro ou semelhante a papel ou barulhento quando manuseado. Usar padrões interrompidos, descontínuos ou quebrados pode aliviar a sensação de rigidez e de semelhança com papel, além de alterar o módulo.

[093] Outra modalidade é um método para produzir um artigo conformado compreendendo a aplicação de uma dispersão de poliuretano aquosa aqui divulgada a um substrato. A dispersão de poliuretano aquosa pode ser aplicada ao substrato por preenchimento, revestimento, impressão, colagem, pulverização ou laminação. A dispersão de poliuretano aquosa pode ser aplicada

e seca para produzir um filme, fita ou padrão selecionado de pontos, formas, zigzagues ou linhas em todo ou parte do substrato onde o estiramento e recuperação são desejados. O método pode ainda compreender a diluição da dispersão de poliuretano aquosa antes da aplicação ao substrato ou a cura da dispersão de poliuretano aquosa para o substrato.

[094] Por conseguinte, as dispersões aquosas de poliuretano e métodos para a sua aplicação são particularmente úteis na produção de artigos em que o estiramento e a recuperação são desejados, no todo ou em parte. Esses artigos podem fornecer o efeito adicional da modelagem e sustentação do corpo, proporcionando conforto. O artigo pode ser uma peça de vestuário.

[095] Os exemplos de peças de vestuário que podem ser produzidos utilizando as dispersões e os métodos que se inserem no escopo da presente divulgação, incluem porém sem limitação: roupas de baixo descartáveis, sutiãs, meias-calças, lingerie, roupas de banho, modeladores, camisolas, meias finas, roupa de dormir, aventais, roupas de borracha, gravatas, uniformes cirúrgicos, trajes espaciais, uniformes, chapéus, ligas, faixas de transpiração, cintos, roupa esportiva, roupa casual, roupa de chuva, jaquetas de frio, calças (incluindo jeans), camisas, vestidos, blusas, camisetas masculinas e femininas, suéteres, espartilhos, coletes, calcinhas, meias, meias 3/4, vestidos, blusas, aventais, smokings, bisht, abaya, hijab, jilbab, tub, burka, capa, trajes, roupa de mergulho, kilt, quimono, camisas, vestidos, roupas de proteção, sari, sarongue, polainas, estola, ternos, camisa de força, toga, collants, toalha, uniforme, véus, fato de mergulho, roupas de compressão médica, ataduras, entretelas, faixas de cintura e todos os componentes nos mesmos. Em certas modalidades, a peça de vestuário é um sutiã, um sutiã bralette, roupa de banho (para homens ou mulheres), modeladores ou vestuário de esportes (incluindo leggings, sutiãs esportivos, shorts e tops).

[096] A dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado

pode ser aplicado em uma forma predeterminada e/ou a uma área selecionada de uma peça de vestuário. Alternativamente, a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado pode ser aplicada no conjunto de uma peça de vestuário. A dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado pode ser aplicada a uma costura ou área de suporte da peça de vestuário de acordo com a divulgação do pedido de patente US nº 12/354.030, depositado em 15 de janeiro de 2009, intitulado: Garment With Altered Stress Profile; pedido de patente US nº 15/161.749, depositado em 23 de maio de 2016, intitulado: Garment With Altered Stress Profile; e pedido de patente US nº 15/496.432, depositado no mesmo dia (25 de abril de 2017), intitulado: Garment Incorporating Aqueous Polyurethane Dispersions Having Altered Stress Profile, ambos aqui incorporados por referência em sua totalidade.

[097] Após a aplicação da dispersão de poliuretano aquosa ou do artigo conformado, a peça de vestuário pode exibir transporte de umidade aprimorado, conforto e menor peso e sensação (por exemplo, quando painéis de costura são eliminados) quando comparados a peças de vestuário convencionais do mesmo tipo que não incorporam a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado. Além disso, ao contrário de algumas peças de vestuário convencionais que têm costuras extras, painéis costurados ou ligados e/ou camadas de material para criar retenção aprimorada, a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado da presente descrição pode ser aplicada diretamente ao tecido ou material do vestuário para criar a retenção, eliminando assim a necessidade de costuras extras, painéis e material.

[098] No sutiã ou sutiã bralette (um sutiã sem arame inferior), a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado pode ser aplicado na parte inferior do bojo para o apoio e conforto, em uma porção central para fins de simplicidade, na parte lateral para fins de modelagem ou qualquer combinação dessas.

[099] Em uma modalidade, a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado pode ser aplicado a roupas de banho, roupas esportivas ou modeladores no busto, barriga, coxas, nádegas, ou qualquer combinação dos mesmos. Em outra modalidade, a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado pode ser aplicado a roupas esportivas ou modeladores na panturrilha, braços, peito, busto, barriga, coxas, nádegas, ou qualquer combinação dos mesmos. Verificou-se que uma pequena quantidade da dispersão de poliuretano aquosa colocada seletivamente e aplicada em peças de vestuário leva a efeitos e resultados significativos sobre o corpo humano), por exemplo, em termos de forma, conforto e/ou sustentação) naquelas áreas em que a dispersão de poliuretano aquosa foi aplicada.

[100] Quando a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado é aplicado a roupas de banho, as roupas de banho exibem resistência aprimorada ao cloro. Surpreendentemente, a resistência aprimorada ao cloro da roupa de banho é conseguida sem incorporar aditivos que são conhecidos na técnica para melhorar a resistência ao cloro, tal como um aditivo mineral sendo uma mistura de huntite e hidromagnesita, como revelado na patente US nº 5.626.960, que é incorporada por referência aqui na sua totalidade. Sem se limitar a uma teoria, acredita-se que a resistência melhorada ao cloro é conseguida porque o filme da invenção se decompõe e desgasta-se lentamente. Além disso, após a exposição a um ambiente com cloro, o módulo (ou força de retração de tecido devido às propriedades elásticas da dispersão aplicada) da peça de vestuário onde a dispersão de poliuretano aquosa ou artigo conformado foi aplicado permanece substancialmente constante, mesmo após cerca de 30, cerca de 40, cerca de 60, cerca de 100, cerca de 180 ou cerca de 200 horas em um ambiente clorado. O ambiente clorado pode ter um pH de cerca de 7,5, uma concentração de cloro de cerca de 3,5 ppm e uma temperatura de cerca de 25 °C. Substancialmente constante significa que a alteração percentual

no módulo de tecido para um estiramento de 40% não é reduzida mais do que cerca de 15%, ou cerca de 10%, após uma diminuição inicial nas primeiras dez horas para o tempo especificado. Embora o valor absoluto da força necessária para esticar o tecido tratado (que também pode ser referida como um aumento de módulo ou retenção) diminua ao longo do tempo, ele diminui a aproximadamente à mesma taxa que o tecido subjacente. Portanto, a retenção permanece aproximadamente constante.

[101] Após 220 horas em um ambiente clorado, foi surpreendentemente demonstrado que a retenção (ou grama força da resistência do tecido) diminui a uma taxa igual àquela do elastano protegido resistente ao cloro no tecido subjacente. Isso ocorre apesar do fato da dispersão de poliuretano aquosa não conter quaisquer aditivos conhecidos para a indústria, para proteger os poliuretanos segmentados, como elastano. Logicamente, que é conhecido por um indivíduo de conhecimento comum na técnica que resistência de cloro pode ser, de outra forma, melhorada pela adição de aditivos conhecidos que conferem a referida propriedade.

[102] Entende-se que a roupa de banho discutida em relação à resistência melhorada ao cloro é feita de tecido que é de boa qualidade e permanece intacta após 220 horas em um ambiente clorado.

EXEMPLOS

[103] As modalidades representativas da presente divulgação serão descritas com referência aos exemplos seguintes que ilustram os princípios e a prática da presente divulgação. De modo algum o escopo da divulgação é limitado a essas modalidades representativas. Nesses exemplos, foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

TABELA 1

Ingrediente	Nome químico	Nº CAS	Nome comercial	Fornecedor
Glicol	PTMEG	25190-06-1	Terathane® 1800	INVISTA

Ingrediente	Nome químico	Nº CAS	Nome comercial	Fornecedor
Isocianato	Diisocianato de dicitlohexilmetano	5124-30-1	Vestanato H12MDI	Evonik
DMPA	Ácido dimetilolpropilônico	4767-03-7	D-MPA	GEO
Neutralizador	Trietilamina	121-44-8	TEA	BASF
Tensoativo	Dissulfonato de alquildifenilóxido	119345-04-9	Dowfax 2A1	Dow
Antiespumante	óleo mineral, óleo de silicone	Mistura	BYK 012	BYK Additives & Instruments
Antioxidante	fenóis impedidos	36443-68-2	Irganox 245	BASF
Espessante	Poliuretano	Mistura	Tafigel PUR 61	Munzing

[104] Os seguintes métodos analíticos foram utilizados nos Exemplos abaixo, onde indicados: 1) Métodos de titulação; 2) Métodos de micro-ondas; 3) Viscosidade de Brookfield, métodos do fuso RV nº 3/10 rpm a 25 °C.

[105] O método de titulação usado para determinar a porcentagem de isocianato (% de NCO) do prepolímero de glicol capeado foi realizado de acordo com o método de S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3a Ed., Wiley & Sons, Nova Iorque, páginas 559 a 561 (1963), usando uma titulação potenciométrica. A concentração de sólidos na dispersão foi determinada por um analisador de sólidos de micro-ondas LABWAVE 9000. A viscosidade da dispersão foi determinada com um Viscosímetro Brookfield.

EXEMPLO 1: PREPARAÇÃO DE PREPOLÍMERO SEM 1-HEXANOL

[106] Preparou-se um prepolímero de poliuretano utilizando um éter de politetrametileno glicol, um diisocianato alifático tal como PICM (4,4'-metileno bis(ciclohexil isocianato), uma versão hidrogenada de 4,4'-MDI) e um diol contendo um grupo ácido carboxílico estericamente impedido. Mais especificamente, os seguintes ingredientes e quantidades unitárias foram

usados para produzir o prepolímero:

TABELA 2

Ingrediente	Número CAS	Quantidade unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	72,7806
1-hexanol	111-27-3	0,0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24,7380
DMPA	4767-03-7	2,4814
Total do prepolímero		100,0000

[107] A reação para preparar o prepolímero foi executada em uma atmosfera coberta de nitrogênio e isenta de umidade para evitar reações secundárias.

[108] Nesse exemplo, um reator de 30 galões, encamisado com água quente e equipado com um agitador, foi usado. Esse reator foi aquecido a uma temperatura de cerca de 55 °C. Um peso pré-determinado de glicol Terathane® 1800 fundido foi carregado no reator. Em seguida, o pó sólido de DMPA foi adicionado ao reator com agitação e circulação, sob manta de nitrogênio, até que as partículas sólidas de DMPA fossem dispersas e dissolvidas em glicol.

[109] O PICM fundido foi então carregado no reator com agitação contínua e a reação de tamponamento foi realizada a 90 °C por 240 minutos, ainda com agitação contínua. O prepolímero viscoso formado foi então amostrado para determinar a extensão da reação medindo-se a percentagem em peso dos grupos isocianato (% de NCO) do prepolímero através de um método de titulação. O valor teórico da % de NCO após a conclusão da reação é de 2,97, presumindo que o MW de glicol esteja em 1.800. Se o valor da % de NCO determinado for superior ao valor teórico, a reação deve continuar até que o valor teórico seja atingido ou o número de % de NCO se torne constante. Uma vez determinado que a reação está completa, a temperatura do prepolímero foi mantida entre 85 e 90 °C.

**EXEMPLO 2: PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO DE POLIURETANO AQUOSA COM O
PREPOLÍMERO DO EXEMPLO 1**

[110] A dispersão de poliuretano aquosa foi preparada através da adição do prepolímero do Exemplo 1, utilizando um dispersor de rotor/estator de alta velocidade. O prepolímero como produzido no Exemplo 1 foi transferido diretamente para a cabeça do dispersor e disperso sob altas forças de cisalhamento em água desionizada, contendo um tensoativo, um neutralizador, um antioxidante e um agente de controle de espuma. Um pouco mais de prepolímero do que o requerido pela receita de dispersão foi necessário para compensar a perda na linha de transferência e no reator.

[111] Os ingredientes para produzir a dispersão e a composição da dispersão de poliuretano aquosa são mostrados abaixo na Tabela 3.

TABELA 3

Ingrediente	Número CAS	Quantidade unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	30,1391
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10,2442
DMPA	4767-03-7	1,0276
1-hexanol	111-27-3	0,0000
Água DI	7732-18-5	54,8093
Dowfax 2A1	119345-04-9	1,2652
Trietilamina	121-44-8	0,7830
Irganox 245	36443-68-2	0,6051
Tafigel PUR 61	Mistura	1,0000
BYK 012	Mistura	0,1265
Outros		0,0000
Total		100,0000

[112] Na produção de um lote típico de 100 kg da dispersão de poliuretano aquosa, o tensoativo Dowfax 2A1 (1,2652 kg), um antioxidante Irganox 245 (0,6051kg) e o agente de controle de espuma BYK-012 (0,1265 kg) foram misturados e dissolvidos na água desionizada (54,8093 kg). O

neutralizador de trietilamina (0,783 kg) foi adicionado à mistura aquosa anterior 5 minutos antes da adição do prepolímero. O prepolímero (41,4109 kg) mantido a uma temperatura entre 85 e 90 °C foi adicionado à mistura de água com dispersão a alta velocidade. A taxa de adição (tipicamente a cerca de 1,5 kg/min ou cerca de 30 minutos) do prepolímero deve ser controlada para permitir a formação de dispersão uniforme, e a temperatura da dispersão deve ser mantida entre 40 e 45 °C. Uma vez completada a adição do prepolímero, a mistura foi continuada durante 60 minutos. Em seguida, adicionou-se um espessante Tafigel PUR 61 (1,00 kg) e deixou-se misturar durante mais 60 minutos. A dispersão como tal foi continuamente agitada a baixa velocidade durante 8 horas (ou de um dia para o outro) no recipiente para eliminar as espumas e assegurar que a reação tivesse terminado. A dispersão finalizada contém tipicamente cerca de 42% de sólidos, com uma viscosidade de cerca de 400 Pa.s (4.000 centipoises) e pH na faixa de 7,0 a 8,5.

[113] A dispersão foi então filtrada através de filtros de saco de 100 microns para remover partículas grandes antes de embaladas para expedição. Recomenda-se a utilização de tambores metálicos de 55 galões com revestimento interno de polietileno para conter a dispersão para expedição.

[114] As especificações do produto final foram determinadas como mostrado na Tabela 4.

TABELA 4

Parâmetros	Alvo	± Limites	Método
% de NCO de Prepolímero*	3,00	0,10	Titulação
Sólidos de Dispersão, %	44,0	2,0	Micro-ondas
Viscosidade de Dispersão, Pa.s (cps)**	400 (4.000)	100 (1.000)	Fuso RV nº 3/10 rpm a 25 °C
pH de dispersão	7,7	0,7	
Filtrabilidade de Dispersão	Passando através de sacos de filtro não mais que 100 microns		

* Amostrado 20 a 30 minutos antes do prepolímero estar disperso

** Amostrado e medido 24 horas após o espessamento da dispersão

EXEMPLO 3: PREPARAÇÃO DE PREPOLÍMERO COM 1-HEXANOL

[115] O prepolímero de poliuretano foi produzido usando um politetrametileno éter glicol, 1-Hexanol, um diisocianato alifático tal como PICM (4,4'-metileno bis(ciclohexil isocianato), uma versão hidrogenada de 4,4'-MDI) e um diol contendo um grupo ácido carboxílico estericamente impedido. A Tabela 5 lista os ingredientes e quantidades unitárias usadas para produzir o prepolímero.

TABELA 5

Ingrediente	Número CAS	Quantidade unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	72,4492
1-hexanol	111-27-3	0,4087
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	24,6607
DMPA	4767-03-7	2,4814
Total do prepolímero		100,0000

[116] A reação para preparar o prepolímero foi executada em uma atmosfera coberta de nitrogênio e isenta de umidade para evitar reações secundárias.

[117] Nesse exemplo, um reator de 30 galões, encamisado com água quente e equipado com um agitador, foi usado. Esse reator foi aquecido a uma temperatura de cerca de 55 °C. Um peso pré-determinado de glicol Terathane® 1800 fundido foi carregado no reator. O 1-hexanol foi adicionado em segundo lugar. Em seguida, o pó sólido de DMPA foi adicionado ao reator com agitação e circulação, sob manta de nitrogênio, até que as partículas sólidas de DMPA fossem dispersas e dissolvidas em glicol.

[118] O PICM fundido foi então carregado no reator com agitação contínua e a reação de tamponamento foi realizada a 90 °C por 240 minutos, ainda com agitação contínua. O prepolímero viscoso formado foi então

amostrado para determinar a extensão da reação medindo-se a porcentagem em peso dos grupos isocianato (% de NCO) do prepolímero através de um método de titulação. O valor teórico da % de NCO após a conclusão da reação é de 2,80, assumindo-se que o MW de glicol está em 1.800. Se o valor da % de NCO determinado for superior ao valor teórico, a reação deve continuar até que o valor teórico seja atingido ou o número de % de NCO se torne constante. Uma vez que foi determinado que a reação está completa, manter a temperatura do prepolímero entre 85 e 90 °C.

EXEMPLO 4: PREPARAÇÃO DA DISPERSÃO DE POLIURETANO AQUOSA AQUOSO COM O PREPOLÍMERO DO EXEMPLO 3

[119] A dispersão de poliuretano aquosa foi preparada por meio da adição de prepolímero do Exemplo 3, utilizando um dispersor de rotor/estator de alta velocidade. O prepolímero tal como produzido no Exemplo 3 foi transferido diretamente para a cabeça do dispersor e disperso sob elevadas forças de cisalhamento em água desionizada, contendo um tensoativo, um neutralizador, um antioxidante e um agente de controle de espuma. Um pouco mais de prepolímero do que o requerido pela receita de dispersão é necessário para compensar a perda na linha de transferência e no reator.

[120] A Tabela 6 lista os ingredientes utilizados na produção da dispersão de poliuretano aquosa e da composição da dispersão de poliuretano aquosa.

TABELA 6

Ingrediente	Número CAS	Quantidade unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	30,0000
Vestanat* H12MDI	5124-30-1	10,2116
DMPA	4767-03-7	1,0275
1-hexanol	111-27-3	0,1692
Água DI	7732-18-5	54,8083

Ingrediente	Número CAS	Quantidade unitária
Dowfax 2A1	119345-04-9	1,2652
Trietilamina	121-44-8	0,7866
Irganox 245	36443-68-2	0,6051
Tafigel PUR 61	Mistura	1,0000
BYK 012	Mistura	0,1265
Outros		0,0000
Total		100,0000

[121] Ao produzir um lote típico de 100 kg dessa dispersão, um tensoativo Dowfax 2A1 (1,2652 kg), um antioxidante Irganox 245 (0,6051 kg) e agente de controle de espuma BYK-012 (0,1265 kg) foram misturados e dissolvidos na água desionizada (54,8083 kg). O neutralizador de trietilamina (0,7866 kg) foi adicionado à mistura aquosa anterior 5 minutos antes da adição do prepolímero. O prepolímero (41,4083 kg) mantido a uma temperatura entre 85 e 90 °C foi adicionado à mistura aquosa com o dispersante de alta velocidade. A taxa de adição (tipicamente a cerca de 1,5 kg/min ou cerca de 30 minutos) do prepolímero deve ser controlada para permitir a formação de uma dispersão uniforme, e a temperatura da dispersão deve ser mantida entre 40 e 45 °C. Uma vez completada a adição do prepolímero, a mistura foi continuada durante 60 minutos. Em seguida, adicionou-se um espessante Tafigel PUR 61 (1,00 kg) e deixou-se misturar durante mais 60 minutos. A dispersão como tal foi continuamente agitada a baixa velocidade durante 8 horas (ou de um dia para o outro) no recipiente para eliminar as espumas e assegurar que a reação tivesse terminado. A dispersão finalizada contém tipicamente cerca de 42% de sólidos, com uma viscosidade de cerca de 400 Pa.s (4.000 centipoises) e pH na faixa de 7,0 a 8,5.

[122] A dispersão é então filtrada através de filtros de sacos de 100 microns para remover partículas grandes antes de serem embaladas para expedição. Recomenda-se o uso de tambores metálicos de 55 galões com

tampas ventiladas e com um revestimento interno de polietileno para conter a dispersão para expedição.

[123] As especificações do produto final foram determinadas como mostrado na Tabela 7.

TABELA 7

Parâmetros	Alvo	± Limites	Método
% de NCO de Prepolímero*	2,80	0,10	Titulação
Sólidos de Dispersão, %	44,0	2,0	Micro-ondas
Viscosidade de Dispersão, Pa.s (cps)**	400 (4.000)	100 (1.000)	Fuso RV nº 3/10 rpm a 25 °C
pH de dispersão	7,7	0,7	
Filtrabilidade de Dispersão	Passando através de sacos de filtro não mais que 100 microns		

* Amostrado 20 a 30 minutos antes do prepolímero estar disperso.

** Amostrado e medido 24 horas após o espessamento da dispersão.

EXEMPLO 5: COMPARAÇÃO DE RETENÇÃO DE BRANCURA

[124] Um experimento foi conduzido para comparar a retenção de brancura (ou “não amarelamento”) das dispersões aquosas de poliuretano da presente descrição com outras dispersões. Para cada dispersão, uma amostra foi preparada através da fundição de um filme em uma folha de Mylar com uma faca de 10 mil e depois seca em uma caixa de nitrogênio. As amostras de filmes foram expostas a diferentes condições e os dados de brancura CIE foram coletados após cada período de exposição. As condições de exposição foram térmicas (195 °C por cinco minutos), UV (8 horas), fumaça (24 horas) e NO₂ (24 horas). O teste de exposição térmica foi conduzido em uma câmara térmica (Werner-Mathis AG, Typ-Nr., LTF 117187) em ar aquecido. O teste de exposição a UV foi conduzido no Atlas Weather-Ometer® equipado com uma lâmpada de arco de xenônio simulando a exposição à luz do dia, incluindo UV. O teste de exposição a NO₂ foi realizado no Atlas Weather-Ometer® em atmosfera de óxidos de nitrogênio. Para cada amostra, a cor do filme antes e depois da

exposição foi comparada; quanto menor a redução na CIE, melhor a retenção de brancura.

[125] Dispersões aquosas de poliuretano, isto é, Exemplos 50 a 59, foram preparadas de acordo com as constituições composicionais mostradas nas Tabelas 8 e 9.

TABELA 8

Número partes	de Ex. (D71206)	50 Ex. (D71207)	51 Ex. (D80102)	52 Ex. (D80110)	53 Ex. (D80111)	54
Razão NCO/OH	de 1,3726	1,3726	1,5300	1,3726	1,3700	
Ácido Meq/CG em kg	em 184,5	183,6	220,0	183,6	185,0	
Monol Meq/CG em kg	em 0,00	48,20	40,00	48,20	40,00	
Mw			49.450	48.400	46.300	
Mn			18.050	15.600	16.600	
Prepolímero: Receita de glicol capeado, Peso de Lote, g	1.010,16	1.200	1.200	1.200	1.200	
T-1800 Glycol, g	765,00	904,29	861,59	904,29	904,85	
PICM, g	220,16	260,25	298,10	260,25	260,47	
DMPA, g	25,00	29,55	35,41	29,55	29,78	
Hexanol, g	0,00	5,91	4,90	5,91	4,90	
Temp. de Capeamento, °C	90	90	90	90	90	
Tempo de capeamento, min	120	120	180	180	180	
FBV medido	1.175	1.070	1.040	1.787	1.632	
Receita de Dispersão						

Glicol capeado disperso, g	575,00	701,00	681,00	693,00	704,00
Água DI, g	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Nacconol 90G, g	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
TEA, g	12,67	12,67	12,67	12,67	12,67
DeFoo 3000, g	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Silicone 65, g	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Outro, g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrysol RM-8W, g	35,00	35,00	35,00	35,00	35,00
Irganox 245, g	10,70	10,70	10,70	10,70	10,70
Peso total, g	1.659,37	1.785,37	1.765,37	1.777,37	1.788,37

TABELA 9

Número partes	de Ex. (D0118)	55 Ex. (D80125)	56 Ex. (D80129)	57 Ex. (D80208)	58 Ex. (D80212)	59
Razão NCO/OH	de 1,3700	1,5300	1,5300	1,5300	1,3700	
Ácido Meq/CG em kg	em 185,0	185,0	185,0	220,0	155,0	
Monol Meq/CG em kg	em 50,00	40,00	50,00	50,00	30,00	
MW	51.000	50.200	41.700			
Mn	16.400	19.000	15.600			
Prepolímero: Receita de glicol capeado, Peso de Lote, g	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200	
T-1800 Glycol, g	903,83	879,98	878,97	860,58	920,68	
PICM, g	260,27	285,34	285,12	297,88	250,69	
DMPA, g	29,78	29,78	29,78	35,41	24,95	
Hexanol, g	6,13	4,90	6,13	6,13	3,68	

Temp. de 90	90	90	90	90
Capeamento, °C				
Tempo de 180	180	180	180	180
capeamento, min				
FBV medido	1.441	1.073	1.271	1.171
	1.478			
Receita de Dispersão				
Glicol capeado disperso, g	700,00	735,00	707,00	699,00
Água DI, g	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Nacconol 90G, g	20,00	20,00	20,00	20,00
TEA, g	12,67	12,67	12,67	12,67
DeFoo 3000, g	1,00	1,00	1,00	1,00
Silicone 65, g	5,00	5,00	5,00	5,00
Outro, g	0,00	0,00	0,00	0,00
Acrysol RM-8W, g	35,00	35,00	35,00	35,00
Irganox 245, g	10,70	10,70	10,70	10,70
Peso total, g	1.784,37	1.819,37	1.791,37	1.783,37
	1.773,37			

[126] Dispersões comparativas, F-70 e F-120, também foram feitas de acordo com as constituições composicionais mostradas nas Tabelas 10 a 13.

TABELA 10

Composição de Prepolímero F-70

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	76,1886
1-Hexanol	111-27-3	0,4070
Mondur* ML	26447-40-5	20,9145

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
DMPA	4767-03-7	2,4898

100,0000

TABELA 11

Composição de Dispersão F-70

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	29,9387
Mondur* ML	26447-40-5	8,2185
DMPA	4767-03-7	0,9784
DI Water	7732-18-5	56,8384
Nacconol 90G	25155-30-0	1,1510
Trietilamina	121-44-8	0,7482
1-Hexanol	111-27-3	0,1606
Aditivo 65 (Dow)	mistura	0,2896
DeFoo 3000	mistura	0,0609
Acrysol RM-8W	mistura	1,0000
Irganox 245	36443-68-2	0,6157

TOTAL

100.0000

Nota: A quantidade de Acrysol RM-8W pode ser ajustada para atingir a meta de viscosidade de dispersão desejada.

TABELA 12

Composição de Prepolímero F-120

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	76,5000
1-Hexanol	111-27-3	0,0000
Mondur* ML	26447-40-5	21,0000

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
DMPA	4767-03-7	2,5000

100.0000

TABELA 13

[127] Composição de Dispersão F-120

Ingrediente	Nº CAS	Quantidade Unitária
Terathane* 1800	251090-06-1	29,9387
Mondur* ML	26447-40-5	8,2185
DMPA	4767-03-7	0,9784
DI Water	7732-18-5	56,9990
Nacconol 90G	25155-30-0	1,1510
Trietilamina	121-44-8	0,7482
1-Hexanol	111-27-3	0,0000
Aditivo 65 (Dow)	mistura	0,2896
DeFoo 3000	mistura	0,0609
Acrysol RM-8W	mistura	1,0000
Irganox 245	36443-68-2	0,6157

TOTAL

100.0000

Nota: A quantidade de Acrysol RM-8W pode ser ajustada para atingir a meta de viscosidade de dispersão desejada.

[128] As especificações do produto para essas dispersões comparativas (F-10 e F-120) estão incluídas na Tabela 14.

TABELA 14

Parâmetros	Alvo	± Limites
% de NCO de Prepolímero	1,91	0,25
Sólidos de Dispersão, %	40,0	1,0

Parâmetros	Alvo	± Limites
Viscosidade de Dispersão, Pa.s (cps)	3 (3.000)	0,5 (500)
pH de Dispersão	7,7	0,7
Filtrabilidade de Dispersão	grãos maiores do que 400 microns abaixo de 2,5% em peso dos sólidos totais	

[129] A diferença nos valores do índice de brancura CIE antes e depois da exposição (ou seja, os resultados da retenção da brancura) são mostrados nas Tabelas 15 (térmica), 16 (UV) e 17 (fumaça).

TABELA 15

Parte de amostra	Como é	Térmico	Térmico	Térmico	Térmico	Térmico	Térmico
	Média de CIE	1 minuto	2 minutos	3 minutos	4 minutos	5 minutos	Delta
Bemis 3410	53,28	58,53	57,68	58,01	57,47	57,27	3,99
LYCRA® T162C	52,87	56,85	55,57	55,89	54,97	55,04	2,17
LYCRA® T162C	53,01						
F-120	49,21	46,83	42,03	37,01	30,27	23,81	-25,40
F-70	41,26	38,31	31,97	23,25	14,61	6,12	-35,14
Ex. 52 (D80102)	55,29	56,13	52,49	47,59	43,11	37,74	-17,56
Ex. 53 (D80110)	52,25	55,85	52,45	46,41	40,11	35,68	-16,57
Ex. 54 (D80111)	53,35						
Ex. 55 (D80118)	52,98						
Ex. 56 (D80125)	55,71	56,55	52,71	49,47	43,57	37,03	-18,68
Ex. 57 (D80129)	56,38	56,44	52,84	47,95	43,51	36,46	-19,92
Ex. 58 (D80208)	56,88	55,35	51,35	46,77	41,94	37,36	-19,52
Ex. 59 (D80212)	51,56						
Controle Mylar	54,81	56,99	58,47	58,04	57,51	57,26	2,45

TABELA 16

Parte de amostra	UV	UV	UV	UV
	2 horas	4 horas	8 horas	Delta
Bemis 3410	58,18	57,44	57,81	4,53
LYCRA® T162C	57,86	57,86	57,58	4,71
LYCRA® T162C	57,86	57,86	58,42	5,41
F-120	33,08	25,66	18,87	-30,34
F-70	34,14	34,14	29,29	-11,97
Ex. 52 (D80102)	54,45	54,92	55,85	0,55
Ex. 53 (D80110)	57,25	57,31	58,49	6,25
Ex. 54 (D80111)				
Ex. 55 (D80118)				
Ex. 56 (D80125)	55,11	55,15	56,22	0,51
Ex. 57 (D80129)				
Ex. 58 (D80208)	54,19	54,19	55,62	-1,26
Ex. 59 (D80212)	55,21	55,21	55,24	3,68
Controle Mylar	58,64	59,27	59,93	5,12

TABELA 17

Parte de amostra	NO2 8 horas	NO2 16 horas	NO2 24 horas	NO2 Delta	Fumaça 8 horas	Fumaça 16 horas	Fumaça 24 horas	Fumaça Delta
Bemis 3410	58,74	58,40	53,67	0,39				
LYCRA® T162C								
LYCRA® T162C	58,54	59,01	51,00	-2,01				
F-120								
F-70	32,68	21,38	5,85	-35,41				
Ex. 52 (D80102)								

Parte de amostra	NO2 8 horas	NO2 16 horas	NO2 24 horas	NO2 Delta	Fumaça 8 horas	Fumaça 16 horas	Fumaça 24 horas	Fumaça Delta
Ex. 53 (D80110)								
Ex. 54 (D80111)	57,71	57,71	51,21	-2,14	51,76	54,47	52,92	-0,43
Ex. 55 (D80118)	57,94	56,88	55,08	2,11	53,23	52,16	49,12	-3,86
Ex. 56 (D80125)	56,15	55,77	55,38	-0,33				
Ex. 57 (D80129)	56,46	55,81	56,2	-0,18	53,62	51,99	48,85	-7,53
Ex. 58 (D80208)					53,67	52,47	49,99	-6,89
Ex. 59 (D80212)	57,69	58,11	56,93	5,37				
Controle Mylar	57,30	59,43	59,06	4,25	59,58	59,10	58,70	3,89

[130] Os resultados do teste de retenção de brancura são graficamente representados nas Figuras 1 a 3. “Inventivo (média)” é uma média dos Exemplos 50 a 59. Para comparação, o filme TPU, que é um filme comercialmente extrudado (Bemis 3410), e um filme convencional de polímero Spandex disponível comercialmente (LYCRA® T162C) estão incluídos, assim como os resultados de amostras preparadas usando fórmulas comparativas F-70 e F-120, que foram filmes obtidos a partir de dispersões de poliuretano com diisocianatos aromáticos.

[131] Os filmes feitos a partir de dispersões da presente invenção (Inventivo (média)) apresentaram melhor retenção de brancura que os filmes de F-70 e F-120, especialmente após exposição a UV e NO₂. Espera-se que isso seja devido à inclusão de um diisocianato alifático (isto é, PICM) nas composições da presente divulgação, em oposição a um isocianato aromático (isto é, Mondur® ML) em F-70 e F-120.

[132] As propriedades do filme estão incluídas nas Tabelas 18 e

19.

TABELA 18

Parte de amostra	Razão* de NCO/OH	Ácido em Meq/CG em kg	Monol em Meq/CG em kg	TP1 (g/1,11 dtex (g/den))	TP2 (g/1,11 dtex (g/den))	TP301 (g/1,11 dtex (g/den))	TP3 (g/1,11 dtex (g/den))	DEC (%)
Ex. 54 (D80111)	1,3700	185,0	40,00	0,0062	0,0064	0,0066	0,0033	33,46
Ex. 52 (D80102)	1,5300	220,0	40,00	0,0133	0,0163	0,0195	0,0097	20,28
Ex. 55 (D80118)	1,3700	185,0	50,00	0,0062	0,0062	0,0062	0,0028	38,82
Ex. 57 (D80129)	1,5300	185,0	50,00	0,0107	0,0123	0,0139	0,0078	24,79
Ex. 56 (D80125)	1,5300	185,0	40,00	0,0108	0,0137	0,0166	0,0095	24,52
Ex. 58 (D80208)	1,5300	220,0	50,00	0,0109	0,0131	0,0154	0,0086	25,30
Ex. 59 (D80212)	1,3700	155,0	30,00	0,0049	0,0055	0,0059	0,0021	39,68
F-120	1,373	184,5	0,00	0,0193	0,0256	0,0358	0,0223	11,11
F-70	1,370	185,0	40,00	0,0137	0,0173	0,0220	0,0112	13,01

*Excluindo OH do terminador monol.

TABELA 19

Parte de amostra	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TM1 (g/1,11 dtex (g/den))	ELO (%)	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 54 (D80111)	0,0008	0,0000	1.000,00	0,0098	98,35
Ex. 52 (D80102)	0,0034	0,0001	620,02	0,0330	88,10
Ex. 55 (D80118)	0,0004	0,0000	187,76	0,0062	80,71
Ex. 57 (D80129)	0,0028	0,0000	854,44	0,0499	154,25
Ex. 56 (D80125)	0,0033	0,0004	699,11	0,0469	256,71

Parte de amostra	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TM1 (g/1,11 dtex (g/den))	ELO (%)	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 58 (D80208)	0,0029	0,0000	733,00	0,0384	113,54
Ex. 59 (D80212)	0,0003	0,0000	999,44	0,0064	129,57
F-120	0,0104	0,0062	618,78	0,1332	26,64
F-70	0,0045	0,0016	586,56	0,0281	46,81

[133] As abreviaturas usadas nas Tabelas 18 e 19 têm os seguintes significados:

- **Meq** é o miliequivalente dos grupos funcionais específicos, tais como o ácido carboxílico ou grupos de terminação hidroxila. Para as dispersões da presente divulgação, elas são expressas como miliequivalentes por kg do prepolímero ou glicol capeado (CG).

- **TP1, TP2, TP301, TP3** representam a potência de carga. Essa é a força quando uma amostra de filme é esticada para uma determinada porcentagem em um ciclo específico de estiramento (0 a 300%). **TP1** significa que o filme é esticado para 100%. **TP2** significa a força de estiramento (também chamada de potência de carga) que o filme é esticado para 200% nos primeiros 0 a 300% de ciclos de estiramento. **TP301** significa que o filme é esticado para 300% no primeiro ciclo de estiramento. **TP3** significa que o filme é esticado até 300% no quinto ciclo de estiramento.

- **DEC** é uma medida de queda de tensão. Quando a amostra de filme é esticada pelo 5º ciclo para 300% de alongamento, isso determina a força (5TP300). Quando a amostra é mantida nesse alongamento por 30 segundos, a

força cairá devido ao relaxamento da tensão. Os dados da força coletados após 30 segundos, antes de liberar a tensão para recuperação, são 5TM300.

$$DEC = (5TP300 - 5TM300) \times 100 / 5TP300$$

- **TM2** é a força de recuperação (também chamada de potência de descarga) da amostra de filme medida em 200% de alongamento no 5º ciclo de estiramento 0 a 300%.
- **TM1** é a força de recuperação ou poder de descarga da amostra de filme após a medição de DEC, medida a 100% de alongamento no 5º ciclo de estiramento.
- **ELO** é o alongamento de ruptura quando a amostra de filme é esticada no sexto ciclo.
- **TEN** é a resistência à tração ou tenacidade quando a amostra do filme é esticada no sexto ciclo.
- **SET** é o conjunto não recuperado após 5 ciclos de estiramento quando a força de recuperação da amostra do filme chega a zero.

[134] Como as amostras de filme tinham espessuras diferentes, os dados da força foram normalizados em termos de gramas por 1,11 dtex (denier).

EXEMPLO 6: COMPARATIVO DA RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

[135] Um experimento foi conduzido para melhorar a resistência à tração de filmes produzidos a partir de dispersões aquosas de poliuretano da revelação e compará-las com exemplos comparativos, F-70 e F-120.

[136] Como mostrado na Tabela 20 (que reconfigura os dados apresentados nas Tabelas 18 e 19 acima), sob os mesmos parâmetros de controle composicional, os filmes produzidos de F-70 e F-120 tinham propriedades de tração mais equilibradas (maior potência de carga e descarga, maior tenacidade) do que filmes da presente divulgação.

TABELA 20

Parte de amostra	Razão de NCO/OH	Ácido em Meq/C G em kg	Monol em Meq/CG em kg	TP2 (g/1,11 dtex (g/den))	DEC (%)	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 54	1,3700	185,0	40,00	0,0064	33,46	0,0008	0,0098	98,35
Ex. 55	1,3700	185,0	50,00	0,0062	38,82	0,0004	0,0062	80,71
Ex. 59	1,3700	155,0	30,00	0,0055	39,68	0,0003	0,0064	129,57
F-120	1,373	184,5	0,00	0,0256	11,11	0,0104	0,1332	26,64
F-70	1,370	185,0	40,00	0,0173	13,01	0,0045	0,0281	46,81

[137] Prepararam-se novas amostras como mostrado na Tabela 21, modificando-se a razão de NCO/OH e a quantidade de terminador monol (Monol em Meq/CG em kg). Após testar a resistência à tração dessas novas amostras (Exemplos 60 a 65), verificou-se que o desempenho de tração melhorou com um aumento na razão de NCO/OH acima de 1,370 e/ou terminador reduzido (Monol em Meq/CG em kg).

TABELA 21

Número de partes	Ex. 60 (D160317)	Ex. 61 (D160318)	Ex. 62 (D160322)	Ex. 63 (D160318-2)	Ex. 64 (D160329)	Ex. 65 (D160331)
Razão de NCO/OH	1,6000	1,5000	1,8000	1,5000	1,9000	2,0000
Alvo de % de NCO	2,9717	2,5060	3,8707	2,5060	4,3049	4,7292
Ácido em Meq/CG em kg	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0	185,0
Monol em Meq/CG em kg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH	pH - 6,56	pH - 6,60	pH - 6,95	pH - 7,50	pH - 6,72	pH - 6,76
Prepolímero: Receita de glicol capeado, Peso de Lote, g	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200	1.200
T-1800 Glycol, g	873,37	888,59	843,97	888,59	829,78	815,90

PICM, g	296,86	281,63	326,25	281,63	340,45	354,32
DMPA, g	29,78	29,78	29,78	29,78	29,78	29,78
Hexanol, g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Catalisador, mg	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Temp. de Capeamento, °C	90	90	90	90	90	90
Tempo de capeamento, min	240	240	240	240	240	240
FBV medido	1.749	1.208	1.047	3.164	779	568
Receita de Dispersão						
Glicol capeado disperso, g	746,60	802,60	759,30	714,90	779,00	779,10
Água DI, g	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00	1.000,00
Dowfax 2A1, g	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00	23,00
TEA, g	14,12	14,12	14,12	14,12	14,12	14,12
BYK 012, g	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30	2,30
Silicone 65, g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Outro, g	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Espessante, g	18,50	18,50	18,50	18,50	18,50	18,50
Irganox 245, g	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00	11,00
Peso total, g	1.818,92	1.871,52	1.828,22	1.783,82	1.847,92	1.848,02
Sólidos totais calculados, % em peso	43,88	45,46	44,16	42,77	44,76	44,76

TABELA 22

Parte	Razão de NCO/OH	Ácido em Meq/CG em kg	Monol em Meq/CG em kg	1TP100 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP300 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP100 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP300 (g/1,11 dtex (g/den))
Ex. 63	1,500	185,0	0,00	0,0223	0,0300	0,0420	0,0144	0,0214	0,0307
Ex. 60	1,600	185,0	0,00	0,0266	0,0380	0,0592	0,0164	0,0251	0,0397

Parte	Razão de NCO/OH	Ácido em Meq/CG em kg	Monol em Meq/CG em kg	1TP100 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP300 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP100 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP300 (g/1,11 dtex (g/den))
Ex. 62	1,800	185,0	0,00	0,0354	0,0530	0,0911	0,0189	0,0306	0,0585
Ex. 64	1,900	185,0	0,00	0,0394	0,0605	0,1311	**	**	**
Ex. 65	2,000	185,0	0,00	***	***	***	***	***	***
F-120	1,373	184,5	0,00	0,0193	0,0256	0,0358			0,0223
F-70	1,370	185,0	40,00	0,0137	0,0173	0,0220			0,0112

**As listras do filme foram quebradas antes de completar os 5 ciclos de estiramento de 0 a 300%.

***O filme era rígido demais para ser retirado do papel de volta com qualidade suficiente para o teste ínstron.

TABELA 23

Parte	Razão de NCO/OH	DEC (%)	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TM1 (g/1,11 dtex (g/den))	ELO (%)	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 63	1,500	16,34	0,0144	0,0094	522,80	0,1810	21,84
Ex. 60	1,600	20,00	0,0156	0,0104	494,83	0,2191	21,57
Ex. 62	1,800	24,83	0,0171	0,0107	406,67	0,1543	24,60
Ex. 64	1,900	**	**	**	**	**	**
Ex. 65	2,000	***	***	***	***	***	***
F-120	1,373	11,11	0,0104	0,0062	618,78	0,1332	26,64
F-70	1,370	13,01	0,0045	0,0016	586,56	0,0281	46,81

**As listras do filme foram quebradas antes de completar os 5 ciclos de estiramento de 0 a 300%.

***O filme era rígido demais para ser retirado do papel de volta com qualidade suficiente para o teste ínstron.

[138] Ácido ou Monol em Meq/CG em kg, Dtex (Denier), TP, DEC,

TM, ELO, TEN e SET nas Tabelas 22 e 23 têm os mesmos significados que acima nas Tabelas 18 e 19. Além disso, por exemplo, 1TP100 significa que o filme é esticado para 100% ou 2 vezes o seu comprimento original (0 a 300%) no primeiro ciclo de estiramento; 5TP200 significa que a amostra do filme é esticada para 200% ou 3 vezes o seu comprimento original (0 a 300%) no quinto ciclo de estiramento. Após o estiramento por 5 ciclos, a amostra do filme é esticada novamente até que seja quebrada.

[139] Como mostrado nos dados apresentados nas Tabelas 22 e 23, verificou-se que as melhores propriedades de tração para filmes da presente revelação foram feitas a partir de dispersões tendo razões de NCO/OH entre 1,50 a 1,90, com o peso molecular numérico médio do polímero maior do que 10.000. Quando as razões de NCO/OH estavam abaixo de 1,50, os filmes apresentavam potência inadequada (estiramento/recuperação), e quando as razões de NCO/OH estavam acima de 1,90, os filmes eram frágeis com baixo alongamento.

EXEMPLO 7: RESISTÊNCIA AO CLORO APRIMORADA

[140] Um experimento foi conduzido para avaliar a resistência ao cloro de tecidos aos quais foi aplicada uma dispersão aquosa da presente invenção. Os tecidos foram testados quanto à durabilidade das propriedades de estiramento e recuperação à exposição ao cloro de acordo com o procedimento a seguir. As condições de água clorada (também referidas como ambiente clorado, para simular uma piscina clorada convencional) foram criadas mantendo um banho de água a 25 °C, pH a 7,5 e um nível de cloro ativado a 3,5 ppm. As amostras de tecido são então totalmente submersas no banho de água, enquanto são continuamente esticadas de 0 a 40% a uma taxa de 24 vezes por minuto durante um período de 240 horas. Três vezes por hora, a quantidade de carga em gramas necessária para alongar o tecido até 40% foi medida e registrada. No final de uma exposição de 240 horas, a variação percentual entre

a carga inicial em 0 hora e a carga em outros períodos de tempo medidos (por exemplo, após 180 horas de submersão) foi calculada. Adicionalmente, após os tecidos terem sido removidos do banho de cloro e deixados secar ao ar até ficarem secos ao toque, os tecidos foram inspecionados visualmente quanto à quebra ou integridade da dispersão aquosa aplicada e seca.

[141] Produziu-se um tecido de malha circular (Tecido A) em uma máquina 28GG combinando-se 69% de um fio de náilon 6,6 de 44,44 dtex (40 denier) de 34 filamentos e 31% de um elastano de 61,11 dtex (55 denier) (fibra LYCRA® Tipo 275Z). O tecido foi feito usando processamento têxtil convencional. Uma amostra deste tecido foi tratada com uma dispersão de poliuretano aquosa do Exemplo 2 acima por serigrafia convencional, seguida de um passo de cura em que o tecido foi aquecido a 160 °C durante 60 segundos.

[142] O desempenho e resistência ao cloro do tecido com e sem aplicação da dispersão de poliuretano aquosa da invenção são mostrados na Tabela 24 abaixo. Especificamente, a Tabela 24 mostra a carga (ou módulo de tecido) a 40% de alongamento em certos intervalos de tempo após a submersão no ambiente clorado. Como mostrado na Tabela 24, após a aplicação e cura da dispersão, o módulo de tecido para 40% de alongamento aumentou em 43% (de 505 g para 723 g). Após testar o módulo das amostras após a exposição ao cloro em diferentes períodos de tempo testados, a força de estiramento em tecido com a dispersão ("Tecido A PLUS") comparada à força de estiramento no Tecido A foi sempre 30% ou mais maior. Em 180 horas, o aumento no módulo de tecido entre as amostras foi medido em 41%, o que é quase o mesmo que a diferença inicial medida em 0 hora de 43%.

[143] Em 180 horas, o módulo do tecido para 40% de alongamento aumentou 41% após exposição às condições cloradas (de 320 g a 453 g). Isso confirma um propósito comercial superior inesperado e a utilização da dispersão de poliuretano aquosa da invenção para aumentar o módulo de uma maneira

durável em um ambiente clorado.

[144] Após 180 horas no banho clorado, o Tecido A PLUS e a amostra não tratada do Tecido A mostram a mesma diminuição de 63% em uma base absoluta na carga para alongar. Isso confirma que o desempenho do tecido é inalterado, em uma base percentual, entre as duas amostras. Tomados em conjunto, estes resultados são particularmente surpreendentes considerando que a dispersão não continha tecnologias adicionais, tais como as descritas na Patente US nº 5.626.960, que são conhecidas na técnica para melhorar a resistência de materiais à base de poliuretano à degradação de propriedades da exposição a cloro ativado. Entende-se que, se desejar melhorar ainda mais o desempenho, pode-se também incluir um aditivo, tal como os descritos na Patente US nº 5.626.960.

TABELA 24: CARGA PARA ALCONGAR 40% DAS AMOSTRAS DE TECIDO EM AMBIENTE CLORADO

Amostra de tecido	Carga para Alongar 40% (g) - 0 h	20 h	60 h	100 h	140 h	180 h	% de redução de carga após 180 horas em ambiente de cloro
Tecido A (Controle)	505	493	484	457	396	320	63%
Tecido A PLUS (Tecido A com Dispersão Aplicada)	723	653	629	602	542	453	63%
% De aumento na força devido à dispersão aplicada	43%	32%	30%	32%	37%	41%	

EXEMPLO 8: DISPERSÃO DE POLIURETANO AQUOSA CONTENDO DMAMP

[145] Uma dispersão de poliuretano aquosa foi preparada usando

DMAMP e EDA como neutralizadores em vez de TEA, de acordo com a constituição composicional mostrada na Tabela 25.

TABELA 25

Exemplo 80	
Razão de NCO/OH	1,6000
Alvo de % de NCO	2,9717
Ácido em Meq/CG em kg	185,0
Monol em Meq/CG em kg	0,00
Receita de glicol capeado, Peso de lote, g	1.200
T-1800 Glycol, g	873,37
PICM, g	296,86
DMPA, g	29,78
Hexanol, g	0,00
Catalisador, mg	120 (K-KAT 640)
Temp. de Capeamento, °C	90
Tempo de capeamento, min	150
FBV medido	
Receita de Dispersão	
Glicol capeado disperso, g	750,00
Água DI, g	1.100,00
Dowfax 2A1, g	23,00
DMAMP, g	20,33
BYK 012, g	2,30
Silicone 65, g	0,00
EDA, g	7,97

Espessante, g	18,00
Irganox 245, g	11,00
Peso total, g	1.932,60
Sólidos totais calculados, % em peso	41,62

[146] As propriedades do filme do Exemplo 80 foram testadas. Os resultados são mostrados abaixo nas Tabelas 26 e 27 também com as propriedades do filme para os Exemplos 60, 62, 63 e 64 (também mostrados acima nas Tabelas 22 e 23).

TABELA 26

Parte	Razão de NCO/OH	Ácido em Meq/CG em kg	1TP100 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	1TP300 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP100 (g/1,11 dtex (g/den))
Ex. 80 (DMAMP)	1,600	185,0	0,0314	0,0446	0,0717	0,0145
Ex. 63	1,500	185,0	0,0223	0,0300	0,0420	0,0144
Ex. 60	1,600	185,0	0,0266	0,0380	0,0592	0,0164
Ex. 62	1,800	185,0	0,0354	0,0530	0,0911	0,0189
Ex. 64	1,900	185,0	0,0394	0,0605	0,1311	*

*As listras do filme foram quebradas antes de completar os 5 ciclos de estiramento de 0 a 300%.

TABELA 27

Parte	5TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP300 (g/1,11 dtex (g/den))	DEC (%)	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TM1 (g/1,11 dtex (g/den))	ELO (%)	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 80 (DMAMP)	0,0233	0,0390	24,44	0,0122	0,0069	542,20	0,2247	34,48
Ex. 63	0,0214	0,0307	16,34	0,0144	0,0094	522,80	0,1810	21,84
Ex. 60	0,0251	0,0397	20,00	0,0156	0,0104	494,83	0,2191	21,57

Parte	5TP200 (g/1,11 dtex (g/den))	5TP300 (g/1,11 dtex (g/den))	DEC (%)	TM2 (g/1,11 dtex (g/den))	TM1 (g/1,11 dtex (g/den))	ELO (%)	TEN (g/1,11 dtex (g/den))	SET (%)
Ex. 62	0,0306	0,0585	24,83	0,0171	0,0107	406,67	0,1543	24,60
Ex. 64	*	*	*	*	*	*	*	*

*As listras do filme foram quebradas antes de completar os 5 ciclos de estiramento de 0 a 300%.

[147] Como é evidente a partir de uma revisão das Tabelas 26 e 27, filmes feitos usando DMAMP possuem propriedades de tração comparáveis melhoradas (maior carga e capacidade de descarga, maior tenacidade) para filmes feitos usando TEA.

[148] Como os versados na técnica apreciarão, podem ser feitas numerosas alterações e modificações às modalidades aqui descritas, sem se afastar do espírito da divulgação. Pretende-se que todas essas variações caiam no escopo da divulgação.

REIVINDICAÇÕES

1. PREPOLÍMERO, caracterizado por compreender um glicol, um diisocianato alifático e um diol,

em que uma razão entre grupos isocianato no diisocianato alifático e grupos hidróxi no glicol e no diol é de 1,50 a 1,90.

2. PREPOLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo diisocianato alifático ser 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato).

3. PREPOLÍMERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo glicol ser um poli(éter de tetrametileno)glicol.

4. PREPOLÍMERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo diol ser DMPA.

5. DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, caracterizada por compreender o prepolímero, conforme definido na reivindicação 1.

6. DISPERSÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por compreender ainda um ou mais dentre água, um neutralizador, um tensoativo, um antiespumante, um antioxidante, e um espessante, opcionalmente em que a dispersão de poliuretano aquosa compreende ainda água, um neutralizador, um tensoativo, um antiespumante, um antioxidante, e um espessante.

7. DISPERSÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por conter de 30% a 48% de prepolímero, com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

8. DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANO, caracterizada por compreender:

um prepolímero compreendendo:

um glicol;

um diisocianato alifático; e
um diol,
em que uma razão entre grupos isocianato no diisocianato alifático e grupos hidróxi, no glicol e no diol é de 1,50 a 1,90; e
um neutralizador compreendendo 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol (DMAMP).

9. DISPERSÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por conter menos de 0,1% de trietilamina (TEA), com base no peso total da dispersão de poliuretano aquosa.

10. DISPERSÃO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo diisocianato alifático ser 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato), e/ou pelo glicol ser um poli(éter de tetrametileno)glicol, e/ou pelo diol ser DMPA.

11. ARTIGO CONFORMADO, caracterizado por compreender uma dispersão aquosa de poliuretano seca que compreende o prepolímero, conforme definida na reivindicação 1, opcionalmente em que o artigo conformado é um filme.

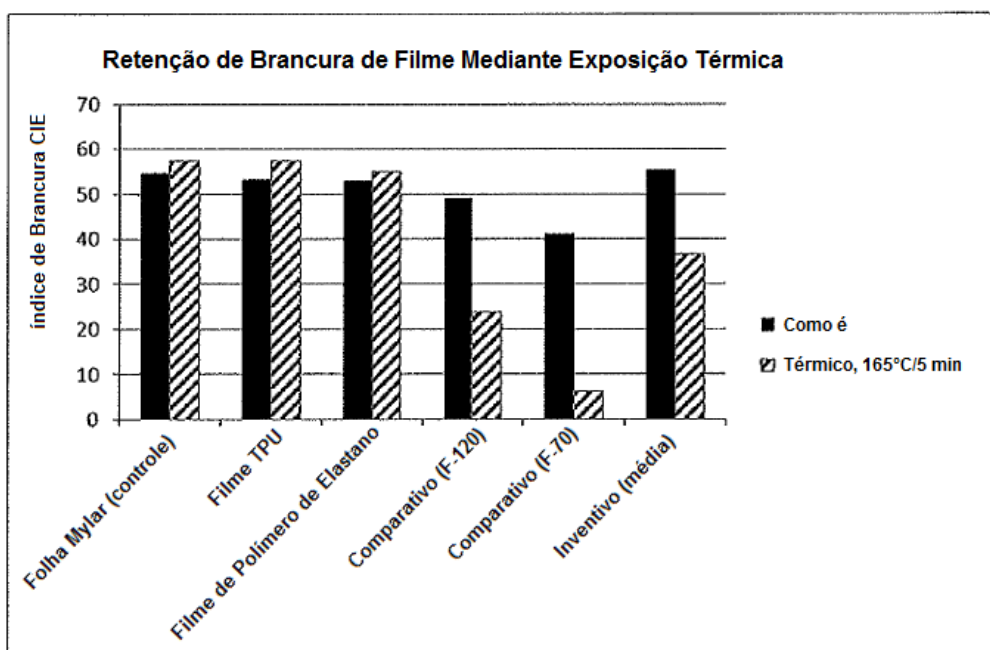
12. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por ser um filme, possuindo uma resistência à tração de 0,14 g/1,11 dtex (g/denier) a 0,24 g/1,11 dtex (g/denier) ou 0,15 g/1,11 dtex (g/denier) a 0,22 g/1,11 dtex (g/denier).

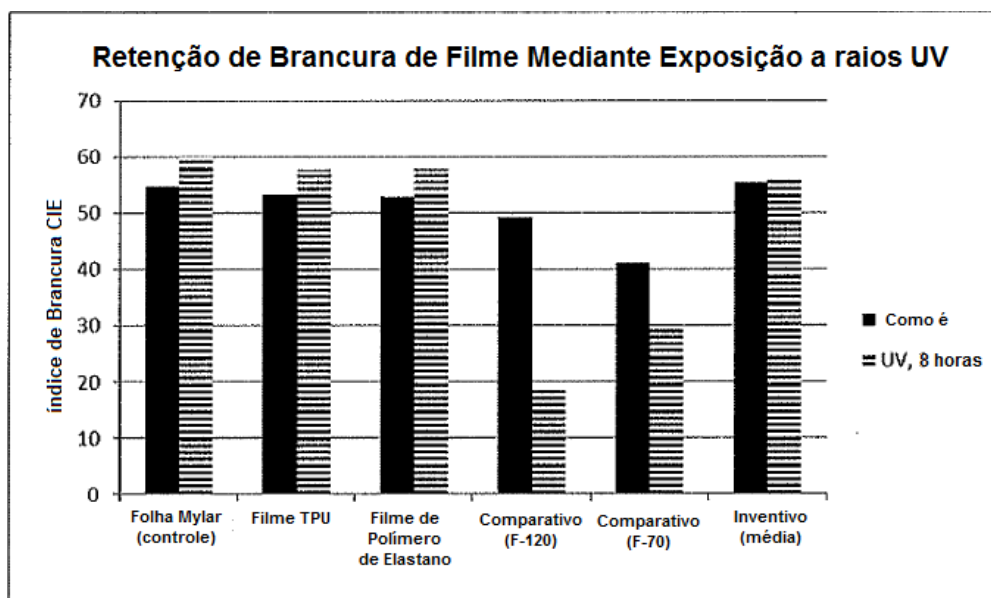
13. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por ser um filme que possui uma resistência à tração de 0,14 g/1,11 dtex (g/denier) a 0,24 g/1,11 dtex (g/denier), possuindo uma redução no seu valor de índice de brancura CIE de 30% a 40% após exposição a 195 °C durante cinco minutos, e/ou possuindo uma redução do seu valor de índice de brancura CIE de menos de 2% após exposição à radiação UV durante 8 horas, e/ou possuindo uma redução do seu valor de índice de brancura CIE de menos de 5% após a exposição a NO₂ durante 24 horas.

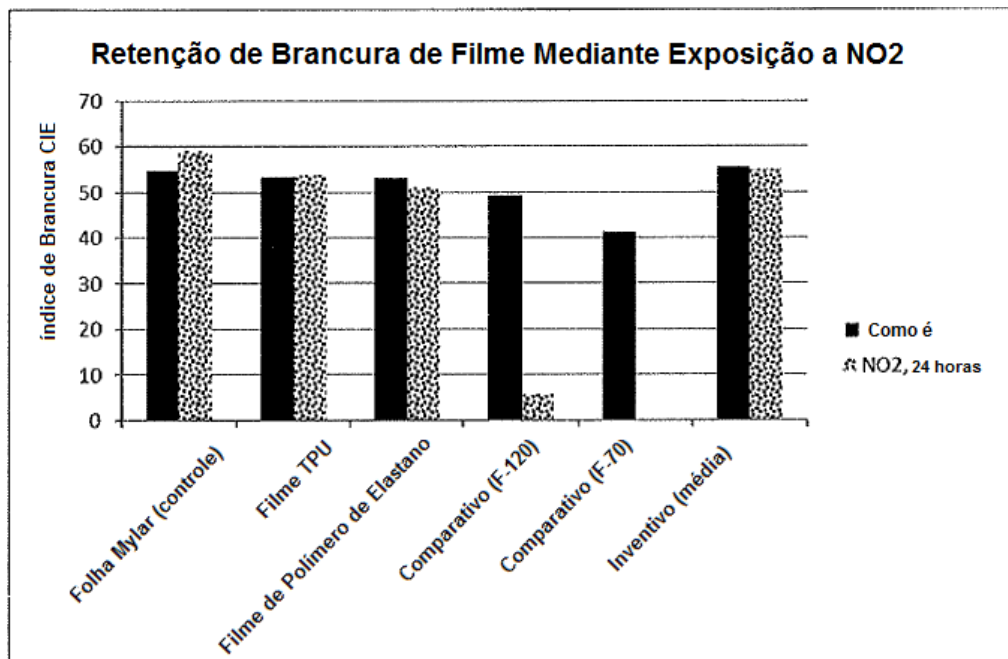
14. ARTIGO, caracterizado por compreender o artigo conformado, conforme definido na reivindicação 11.

15. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pela dispersão de poliuretano aquosa ser aplicada a uma costura ou área de suporte do artigo.

16. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por possuir retenção de brancura aprimorada onde o artigo conformado foi aplicado.

**FIGURA 1**

**FIGURA 2**

**FIGURA 3**