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

(21) **PI0707387-9 A2**

BRPI0707387A2

(22) Data de Depósito: 10/01/2007
(43) Data da Publicação: 03/05/2011
(RPI 2104)

(51) Int.Cl.:
C08G 18/02
C07C 267/00
C08G 18/28

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE AGENTES DE RETICULAÇÃO EM ÁGUA**

(30) Prioridade Unionista: 02/02/2006 NL 1031053

(73) Titular(es): Stahl Internacional B.V.

(72) Inventor(es): Andries Johannes Derksen, Laurentius Cornelis Josephus Hesselmans

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT NL2007050007 de 10/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/089142de 09/08/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE AGENTES DE RETICULAÇÃO EM ÁGUA. A presente invenção refere-se a um processo para preparação de dispersões aquosas de policarbodiimida estáveis para serem usadas como agentes de reticulação, nos quais inicialmente uma policarbodiimida com isocianato funcional é preparada a partir de um poliisocianato e um mono ou poliisocianato contendo um grupo hidrofóbico. Depois disso a cadeia de policarbodiimida é terminada e/ou estendida pela reação das funções de isocianato ou de uma parte das mesmas com composto hidrofílico contendo um grupo funcional amina ou hidróxi e as funções de isocianato restantes com um composto com grupos funcionais amina ou hidróxi contendo grupos hidrofóbicos, depois disso o produto obtido sendo disperso em água e o pH sendo ajustado a um valor entre 9 e 14. Os grupos hidrofóbicos são hidrocarbonetos contendo de 4 a 25 átomos de carbono, hidrocarbonetos fluorados, hidrocarboneto com silicone funcional ou polissilicones. Adicionalmente, a presente invenção refere-se a uma mistura para revestimento na qual a dispersão policarbodiimida é usada como um agente de reticulação e refere-se ao material curado obtido com a mistura para revestimento.

PI0707387-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE AGENTES DE RETICULAÇÃO EM ÁGUA".**

A presente invenção refere-se a policarbodiimidas que são agentes de reticulação bem conhecidos para os polímeros aquosos contendo funções de ácidos carboxílicos.

Uma revisão do desenvolvimento da preparação e a aplicação de policarbodiimidas é descrita no WO 2005/003204.

O pedido de patente em questão descreve o desenvolvimento de dispersões de policarbodiimida em água, que são estabilizadas em um pH elevado pela adição de uma base ou um tampão.

Contudo, quando se está usando este processo, o número médio de funções carbodiimida nas moléculas no polímero é limitado, porque a viscosidade da mistura reacional aumenta fortemente quando a cadeia de policarbodiimida é extra alongada aumentando o tempo de reação na primeira etapa para preparação. Desse modo, a mistura do intermediário funcional isocianato de policarbodiimida se tornará difícil, bem como a mistura do produto intermediário contendo funções hidrofílicas, que é formado postriormente. Por isso, é difícil dispersar este intermediário em água.

O objetivo da presente invenção é fornecer um processo no qual as desvantagens acima mencionadas são efetivamente eliminadas.

Descrição da Invenção.

De acordo com a presente invenção é fornecido um processo para preparação de dispersões aquosas estáveis de policarbodiimida para serem usadas como agentes de reticulação, caracterizados por:

- reagir um poliisocianato a uma temperatura entre 120ºC e 180ºC na presença de 0,5 % a 5 % de um catalisador da carboxidiimida, para formar uma policarbodiimida com isocianato funcional, com um valor médio de 1 a 10 funções carbodiimida e contendo de 5 % a 30 % em peso de um mono ou poliisocianato com um grupo hidrofóbico e cujo mono ou poliisocianato contribua para a formação da policarbodiimida com isocianato funcional, e em que o grupo hidrofóbico é um hidrocarboneto contendo de 4 a

25 átomos de carbono, um hidrocarboneto fluorado, um hidrocarboneto com um silicone funcional ou um polissilicone,

- terminar e/ou estender a cadeia da policarbodiimida com isocianato funcional pela adição de 0,1 a 1,0 equivalente, em relação às funções de isocianato, de um composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou mais funções amina e/ou hidróxi, juntamente com ou seguido por, uma terminação das funções de isocianato restantes com um composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi e opcionalmente um grupo hidrofóbico, em que o grupo hidrofóbico é um hidrocarboneto contendo de 4 a 25 átomos de carbono, um hidrocarboneto fluorado, um hidrocarboneto com silicone funcional ou um polissilicone,

- dispersão do composto resultante em água,

- ajustar o pH da dispersão formada a um valor entre 9 e 14 pela adição de uma base ou um tampão durante ou depois da dispersão em água.

O número de funções carbodiimida na cadeia de policarbodiimida podendo ser selecionado controlando a primeira etapa da reação. A quantidade restante de isocianato depois da primeira etapa de reação sendo uma medida deste número.

Uma cadeia de policarbodiimida com menos funções é obtida usando um tempo de reação mais curto e uma cadeia de policarbodiimida com mais funções é obtida usando um tempo de reação mais longo.

A dispersão de policarbodiimida contém de 0 % a 25 % de um solvente orgânico que não é reativo na presença da policarbodiimida. Os exemplos são N-metil-pirrolidinona, N-etilpirrolidinona, dipropilenoglicol dimetiléter, dietilenoglicol dimetiléter, acetato de metoxipropila. Por razões ambientais é preferido que a dispersão não contenha nenhum solvente orgânico em absoluto.

Quando o grupo hidrofóbico de mono ou diisocianato, ou do composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi é um hidrocarboneto, este composto contém preferivelmente de 6 a 20 átomos de carbono.

A terminação da função isocianato da cadeia de policarbodiimida com um composto funcional hidróxi ocorre em condições convencionais em uma temperatura entre 50 e 120 ºC e opcionalmente um catalisador convencional, tal como um composto ou complexo orgânico contendo estanho, alumínio, bismuto, zircônio, zinco, ou níquel e/ou um composto com amina terciária funcional. A terminação com um composto funcional amina ocorre também sob condições convencionais e é usada uma temperatura entre 0 e 60 °C. Além disso, o composto funcional amina pode ser acrescentado parcialmente ou completamente depois da dispersão na fase aquosa.

Inesperadamente, a viscosidade da policarbodiimida com isocianato funcional e do produto intermediário posteriormente formado por terminação ou por extensão da cadeia, preparado durante o processo, pareceu ser mais baixa do que a viscosidade dos produtos intermediários correspondentes com uma quantidade similar de funções carbodiimida tal como foi formada durante um processo sem os compostos contendo funções hidrofóbicas, cujo processo é descrito no WO 2005/003204. Devido a essa razão, podem ser preparadas policarbodiimidas mesmo com mais funções. Um segundo efeito da extensão da cadeia de policarbodiimida consiste em que a concentração média de carbodiimida aumenta, já que a contribuição do peso molecular do grupo terminal será diminuída.

Uma vantagem adicional consiste em que o produto terá propriedades emulsificantes por causa da combinação de material hidrofóbico e hidrofílico em um mesmo composto. Em comparação com antigos desenvolvimentos foi mostrado que é necessário menos material hidrofílico para a dispersão da policarbodiimida e depois da aplicação da policarbodiimida como um agente de reticulação o filme seco ou o revestimento são menos sensíveis à água. Uma vantagem adicional consiste em que depois da aplicação da policarbodiimida como o agente de reticulação em poliuretano, o filme ou revestimento obtido é mais resistente aos solventes e se comporta melhor em um teste de esfregação úmida. Finalmente, é obtida uma densidade de reticulação mais alta.

Um grupo hidrofóbico na policarbodiimida, contendo o hidrocar-

boneto fluorado, contribui para um efeito anti-sujeira e para um caráter mais hidrofóbico do filme ou revestimento reticulado.

Um grupo hidrofóbico na policarbodiimida, contendo funções de silicone, contribui para um melhor comportamento do fluxo de aplicação da mistura, e para um caráter mais hidrofóbico e a uma melhor sensação ao toque do filme ou do revestimento reticulado.

Há várias opções para a composição de mono e/ou diisocianato, que podem ser usadas no processo. O monoisocianato contendo um grupo hidrofóbico pode ser um isocianato contendo um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-arila linear ou ramificado contendo de 4 a 25 átomos de carbono. Por exemplo, pode ser uma alquila, cicloalquila, alquil-arila, ou arilalquila com isocianato funcional, tal como butilisocianato, hexilisocianato, octilisocianato, undecilisocianato, dodecilisocianato, hexadecílisocianato, octadecilisocianato, isocianato de cicloexila, fenilisocianato, tolilisocianato, 2 – heptil -3,4 - bis (9-isocianatononil) - 1-pentilcicloexano.

Uma opção adicional consiste em que o monoisocianato e/ou poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto funcional hidróxi ou amina com um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-arila linear ou ramificado contendo de 4 a 25 átomos de carbono.

Uma opção adicional consiste em que os monoisocianatos contendo um grupo hidrofóbico são um isocianato contendo um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-arila contendo de 1 a 50 átomos de flúor. Os exemplos dos mesmos sendo fluorfenilisocianato, fluortolilisocianato, fluortolila, 3-(trifluormetil) fenilisocianato.

Uma opção adicional consiste em que o monoisocianato e/ou poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto funcional hidróxi ou amina com um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-aril contendo de 1 a 50 átomos de flúor.

Uma opção adicional consiste em que o monoisocianato e/ou poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto hidróxi ou amina com silicone funcional, ou hidroxialquila ou aminoalquila com silicone funcional.

A terminação ou a extensão da cadeia de carbodiimida com isocianato funcional com o composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou mais funções amina e/ou hidróxi e com o composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi e nenhum grupo hidrofílico, podem ser realizadas durante a formação da policarbodiimida em uma temperatura de 120 ºC a 180 ºC, depois da formação da policarbodiimida em uma temperatura de 0 ºC a 120 ºC, ou depois da dispersão em água em uma temperatura de 0 ºC a 60 ºC.

O pH da dispersão policarbodiimida é preferivelmente ajustado entre 11 e 13 com o objetivo de se obter uma dispersão estável. O catalisador da carboxidiimida usado no processo pode ser qualquer catalisador convencional da carboxidiimida, mas preferivelmente é usado o óxido de 1-metil-1-fosfoleno.

O poliisocianato que é usado para a preparação da policarbodiimida é tolueno -2,4- diisocianato, tolueno -2,6- diisocianato e misturas dos mesmos, é o difenilmetano -4,4- diisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, dicicloexil-metano -4,4'- diisocianato, 3-metilisocianato -3,5,5- trimetilcicloexil isocianato, 1,6-hexildiisocianato, 1,4-cicloexildiisocianato, norbonildiisocianato, ou mistura dos mesmos e é preferivelmente o dicicloexilmetano -4,4'- diisocianato.

A função da base que é usada na última etapa do processo deve estabilizar a dispersão. É um hidróxido de metal alcalino, por exemplo, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, ou uma trialquilamina, ou uma trialquilamina contendo funções de hidróxi.

Uma opção adicional consiste em que a dita base, ou parte dela, é incorporada na cadeia de policarbodiimida pela terminação da cadeia de policarbodiimida com uma dialqulamino alquilamina ou um álcool, e/ou pela adição de 0,01 a 0,3 equivalente, em relação ao poliisocianato, de uma amina terciária contendo um poliol ou uma poliamina durante ou depois da formação da policarbodiimida.

Como alternativa da base pode estar usado um tampão para ajustar o valor do pH ao valor desejado e mantê-lo naquele nível. Os tampões

que são eficazes na faixa de variação de pH entre 9 e 14 são adequados para aquele objetivo. Os exemplos são um tampão fosfato, carbonato, tris (hidroximetil)-aminometano ou um tampão de ácido amino alquilsulfônico.

O composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou mais funções amina e/ou hidróxi é um polietóxi mono ou diol, um polietóxi/polipropóxi mono ou diol, um polietóxi mono ou diamina, um polietóxi/polipropóxi mono ou diamina, um diol ou diamina contendo uma ramificação de cadeia polialcóxi, um hidróxi ou amina alquilsulfonada, ou um álcool ou amina dialquilamino-alquila, ou uma mistura dos mesmos, cujo composto possui um peso molecular entre 100 e 6.000 e preferivelmente entre 200 e 2.000.

De um modo similar ao descrito no WO 2005/003204, 0,01 a 0,30 equivalente de mono ou poliol ou mono ou poliamina, em relação ao poliisocianatos, pode ser acrescentado antes, durante ou depois da formação da policarbodiimida, tal poliol ou poliamina são, por exemplo, um mono ou poliidroxialcano, um poliéter mono ou poliol, um poliéster poliol, um policarbonato poliol, uma policaprolactama poliol, um alcano mono ou poliamino, um poliéter mono ou poliamina. Como descrito no WO 2005/003204, o objetivo é aumentar a distância entre as funções de reticulação.

Um emulsificante convencional não-iônico, aniônico ou catiônico pode ser usado durante a dispersão em água do composto de cadeia terminada ou estendida.

A presente invenção também se refere a uma mistura para revestimento compreendendo a dispersão da policarbodiimida como agente de reticulação e um polímero dispersos em água, cujo polímero contém funções de ácido carboxílico e que pode conter um solvente. Os exemplos deste polímero são poliuretano, polímeros ou copolímeros de acrilato e metacrilato, polivinilacetatos e látices.

Além disso, a mistura para revestimento pode conter solventes ou aditivos convencionais, tais como emulsificantes, corantes, pigmentos, agentes umectantes, agentes suavizantes, silicones, materiais de carga, plastificantes, agentes de embalagem.

Finalmente a presente invenção se estende até o material cura-

do que é obtido aplicando-se a mistura para revestimento a um substrato e evaporando a água e, se presente, evaporando o solvente.

Substratos convenientes são, por exemplo: couro, couro artificial, plásticos, tais como poliuretano, poliacrilato, polietileno, polipropileno, cloreto de polivinila ou poliéster, papel, cartões, tecido, tecidos não-tecidos, pano, espuma, madeira, vidro, metal. A presente invenção é também ilustrada pelos seguintes exemplos aos quais a invenção, entretanto, não está limitada. Os referidos exemplos seguem sem a necessidade de informar que diversas outras modalidades são possíveis, estando todas dentro do alcance de abrangência da presente invenção.

EXEMPLOS:

Exemplos de 1 a 13:

Preparação de dispersões aquosas de policarbodiimidas, à base de dicicloexilmetano -4,4'- diisocianato e octadecilisocianato.

Sob uma atmosfera de nitrogênio uma mistura de dicicloexilmetano-4,4'-diisocianato (daqui por diante indicado como HMDI), octadecilisocianato (daqui por diante indicado como ODIC), tal como indicado na tabela A, e 2 g de óxido de 1-metil-1-fosfoleno foi aquecida a 140 ºC enquanto a agitação e o aquecimento foram continuados até que o teor de isocianato de acordo com a tabela A fosse obtido. Então a mistura foi esfriada de 90 ºC a 100 ºC. O tempo de reação foi de 8 horas. Os compostos funcionais hidroxila foram acrescentados como indicado na Tabela A, e a soma total foi equimolar em relação à função isocianato. O laureato de dibutil estanho em uma quantidade de 0,01 % em peso foi acrescentado como catalisador e as misturas foram reagidas também de 90 ºC a 100 ºC até que o sinal do isocianato no espectro IV tivesse desaparecido, o que tomou aproximadamente 3 horas. No caso do exemplo 11 a dimetil-etanolamina foi acrescentada depois de 1 hora do tempo de reação. As misturas foram resfriadas a de 60 ºC a 65 ºC e dispersas em água de de 60 ºC a 65 ºC, enquanto a quantidade de corpos sólidos foi ajustada para 35 %. No caso dos exemplos 12 e 13, o composto funcional amina foi acrescentado à dispersão posteriormente e a mistura foi agitada por 10 minutos. Uma solução a 10 % do hidróxido de sódio

foi acrescentada tal como mostrado na Tabela A até que o pH estivesse entre 11 e 12. As amostras foram submetidas a um teste de estabilidade a 50 ºC. A cada 2 semanas a quantidade de carbodiimida foi verificada. Os produtos ficaram estáveis durante pelo menos 8 semanas a 50 ºC.

Tabela A:

Exemplo	HMDI[i] (g)	ODIC[j] (g)	Número teórico de funções carbodiimida no polímero	Teor de NCO (%)	Composto reativo de isocianato			Viscosidade do polímero a 30 ºC antes da dispersão em água (cps)
					Reage com NCO antes de dispersar em água	Adicionado após dispersão em água	Teores (g)	
1	200	75	3,0	4,42	PEG-750[a] - HDA[b]		57 – 43	45.000
2	200	56	4,0	3,60	PEG-750[a] - HDA[b]		43 – 32	140.000
3	200	45	5,0	3,03	PEG-750[a] - HDA[b]		34 – 26	470.000
4	200	38	6,0	2,62	PEG-750[a] - HDA[b]		29 – 22	1.700.000
5	200	117	4,0	0,99	PEG-750[a]		50	44.000
6	200	86	4,0	0,96	PEG-750[a]		50	88.000
7	200	67	4,0	0,96	PEG-750[a]		42	500.000
8	200	56	4,0	3,6	PEG-750[a] - HDA[b] - Polivox[c]		42-28-43	130.000
9	200	56	4,0	3,6	PEG-750[a] - HDA[b] - Fluorolink[d]	MEA[g] Na-taurina[h]	42-19-56	420.000
10	200	56	4,0	3,6	PEG-750[a] – silicne-monol[e]		42 – 42	140.000
11	200	56	4,0	3,6	PEG-750[a] - DMEA[f]		42 – 17	-
12	200	56	4,0	3,6	PEG-750[a]		42 – 10	-
13	200	56	4,0	3,6	HDA[b]		14 – 16	-

a) PEG 750 é um polioxietanol com um peso molecular médio de 750.

b) HDA é o álcool hexadecílico.

c) Polifox é Polifox AT 1137 C4-monool, um composto com 1 função de hidróxi e uma função alquil fluorado, obtido da Omnova Solutions.

d) Fluorolink é Fluorolink D, um composto de perfluorpoliéter hidróxi funcional contendo uma função de CH_2OH como grupo reativo isocianato, tendo um peso molecular médio de 1000 e contendo 62 % em peso de flúor, obtido da Solvay Solexis.

e) Silicone-monool é Silwet L7608, um composto com 1 função de hidróxi e várias funções siloxano, obtido da GE Silicones.

f) DMEA é N-dimetiletanolamina.

g) MEA é metoxietilamina.

h) Na-taurina é 2-aminoetilssulfonato de sódio.

i) HMDI é dicilcoexilmetano-4,4'-diisocianato.

j) ODIC é octadecilisocianato.

Tabela B:

Exemplo	HMDI[i] (g)	ODIC[j] (g)	Número teórico de funções carbodiimida no polímero	Teor de NCO (%)	Composto reativo de isocianato			Viscosidade do polímero a 30 ºC antes da dispersão em água (cps)
					Reage com NCO antes de dispersar em água	Adicionado após dispersão em água	Teores (g)	
11	200	0	3,0	9,08	PEG-750[a]	-	133	120.000
12	200	0	4,0	7,34	PEG-750[a]	-	106	760.000
13	200	0	5,0	6,15	PEG-750[a]	-	88	3.000.000

a) O PEG 350 é um polioxietanol com um peso molecular médio de 350.

b) HMDI é dicilcoexilmetano-4,4'-diisocianato.

c) ODIC é octadecilisocianato.

Exemplos de 14 a 16:

Exemplos Comparativos: Preparação de dispersões aquosas de policarbodiimidas, baseado no dicilcoexilmetano-4,4'-diisocianato.

As dispersões de policarbodiimida baseadas no dicilcoexilmetano-4,4'-diisocianato e terminado com o PEG 350 (um polietoxietanol com um peso molecular médio de 350), tal como apresentado na Tabela B, foram preparadas de acordo com o método descrito no WO 2005/003204. Essas policarbodiimidas não contêm nenhum grupo hidrofóbico adicional. Os compostos de polietóxi que são usados nesses exemplos comparativos têm um peso molecular mais baixo do que os usados nos exemplos de 1 a 13 para evitar que os produtos finais venham a conter demasiado material hidrofílico.

Comparando as viscosidades nos exemplos 14, 15 e 16 com as viscosidades nos exemplos 1, 2 e 3, e nos exemplos 5 e 6, pareceu que as viscosidades nos exemplos 1, 2 e 3 e nos exemplos 5 e 6 são muito mais baixas do que a viscosidade nos exemplos 14, 15 e 16, enquanto que uma quantidade teórica similar de funções carbodiimida está presente no polímero.

Exemplos de 17 a 29:

Preparação de dispersões aquosas de policarbodiimidas, a base de HMDI.

O método dos exemplos de 1 a 13 foi repetido, com exceção de que a água foi substituída por uma solução tampão de fosfato dissódico a 0,01M. As amostras foram submetidas a um teste de estabilidade a 50 ºC. A cada 2 semanas a quantidade de carbodiimida foi verificada. Os produtos foram estáveis durante pelo menos 8 semanas a 50 ºC.

Exemplo 30:

Teste dos produtos dos exemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 como agentes de reticulação em uma dispersão de poliuretano, com os produtos dos exemplos 14 e 15 como exemplos comparativos.

6 % das dispersões dos exemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 14 e 15 foram misturados com RU-5509 (uma dispersão de poliuretano da Stahl Europe).

Cada dispersão foi, borrifada com uma espessura de 50 µm sobre uma peça de couro, enquanto que uma outra peça de couro foi pré-tratada com RU-3952 (um revestimento base da Stahl Europe) e o couro borrifado foi seco por 3 minutos a 80 ºC em um forno. As amostras do couro revestido foram submetidas a um "teste de esfregação úmida" com um aparelho Veslic. Nesse testes peças de teste de couro são esfregadas com uma pequena peça de feltro úmido sob uma pressão de 500 g. Depois de cada 250 esfregadas, até um total de 1000, a superfície do couro esfregado é verificada em relação a danos. Para determinadas aplicações o revestimento deve conseguir um mínimo de 1000 esfregadas sem ficar danificado. Os resultados desse teste são apresentados na Tabela C.

Os resultados na Tabela C mostram que mais de 1000 esfregadas sem danos do filme de RU-5509 e um agente de reticulação são obtidos somente se a quantidade teórica de funções carbodiimida no polímero forem mais do que 4 e se além disso a composição do polímero reticulado contiver pelo menos de 5 % a 30 % em peso de um mono e/ou poliisocianato contendo um grupo hidrofóbico, e cujo poliisocianato contribui para a formação da policarbodiimida com isocianato funcional.

Tabela C:

Agente de Reticulação do exemplo	Número de esfregações úmidas de filme de RU-5509 com o agente de reticulação
1	Menos do que 1.000
2	Mais do que 1.000
3	Mais do que 1.000
4	Mais do que 1.000
5	Mais do que 1.000
6	Mais do que 1.000
7	Mais do que 1.000
14	Menos do que 1.000
15	Menos do que 1.000

Exemplo 31:

Teste dos produtos dos exemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 como agente de reticulação em uma dispersão de poliuretano, com os produtos dos exemplos 14 e 15 como exemplos comparativos.

6 % das dispersões dos exemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 14 e 15 foram misturados com RU-3901 (uma dispersão de poliuretano da Stahl Europe).

Cada dispersão foi, aplicada com uma espessura de 200 µm sobre uma lâmina de vidro, e a lâmina de vidro coberta foi seca durante 1 dia na temperatura ambiente e depois durante 1 hora a 80 ºC. As amostras do filme seco foram submetidas a um teste de absorção de etanol. Nesse teste as peças secas e pesadas foram imersas em etanol durante 1 hora e depois foi determinado o aumento do peso do filme.

Adicionalmente, as propriedades mecânicas e o estiramento dos filmes foram medidos com um aparelho MTS Sinergy 200. Os resultados dos testes são apresentados na Tabela D.

Os resultados mostram que a reticulação com o agente de reticulação dos exemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 é mais forte do que com o agente de reticulação dos exemplos 14 e 15, o que é demonstrado pelo estresse mais elevado no filme que é produzido quando o filme está sendo esticado e pelo aumento da perda de peso causado pela imersão do filme em etanol.

Tabela D:

Agente de reticulação do exemplo	Propriedades Mecânicas (MPa)[a]					Aumento de peso (%)
	M-100	M-200	M-300	M-400	Estirameto[b]	
1	3,95	6,20	10,0	17,8	460	190
2	5,05	7,85	13,2	-	370	170
3	5,20	8,15	14,0	-	350	155
4	5,40	8,65	15,4	-	370	155
5	5,00	8,25	-	-	190	160
6	5,25	8,05	13,8	-	310	160
7	5,15	6,10	-	-	240	160
14	4,10	7,1	9,3	15,9	440	200
15	4,40		-	-	290	190

a) MPa é megapascal (10^6 Nm^2). As propriedades mecânicas foram medidas em um aparelho MTS Synergy 200. M-100, M-200, M-300 e M-400 são valores de estresse elástico dos filmes quando eles são esticados em 100 %, 200 %, 300 % e 400 %, respectivamente.

b) O estiramento é o estiramento máximo no momento em que o filme rompe, medido em um aparelho MTS Synergy 200.

c) O aumento de peso é a percentagem de aumento de peso do filme quando é imerso em etanol.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de dispersões aquosas de policarbodiimida estáveis para serem usadas como agente de reticulação, compreendendo:

- reagir um poliisocianato a uma temperatura entre 120 ºC e 180 ºC na presença de 0,5 % a 5 % de um catalisador da carboxidiimida, para formar uma policarbodiimida com isocianato funcional, com um valor médio de 1 a 10 funções carbodiimida e contendo de 5 % a 30 % em peso de um mono ou poliisocianato com um grupo hidrofóbico e cujo mono ou poliisocianato contribua para a formação da policarbodiimida com isocianato funcional, e em que o grupo hidrofóbico é um hidrocarboneto contendo de 4 a 25 átomos de carbono, um hidrocarboneto fluorado, um hidrocarboneto com silicone funcional ou um polissilicone,

- terminar e/ou estender a cadeia da policarbodiimida com isocianato funcional pela adição de 0,1 a 1,0 equivalente, em relação às funções de isocianato, de um composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou mais funções amina e/ou hidróxi, juntamente com ou seguido por, uma terminação das funções de isocianato restantes com um composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi e opcionalmente um grupo hidrofóbico, em que o grupo hidrofóbico é um hidrocarboneto contendo de 4 a 25 átomos de carbono, um hidrocarboneto fluorado, um hidrocarboneto com silicone funcional ou um polissilicone,

- dispersão do composto resultante em água,

- ajustar o pH da dispersão formada a um valor entre 9 e 14 pela adição de uma base ou um tampão durante ou depois da dispersão em água.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dispersão policarbodiimida contém de 0 % a 25 % de um solvente orgânico que é não-reativo em presença da policarbodiimida e preferivelmente não contém nenhum solvente orgânico.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o grupo hidrofóbico de mono ou poliisocianato, ou do

composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi, é um hidrocarboneto contendo de 6 a 20 átomos de carbono.

4. Processo de acordo com as reivinicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o monoisocianato contendo um grupo hidrofóbico é um isocianato contendo um grupo alquila, alquileno, alquila-arila ou alquileno-arila linear ou ramificado contendo de 4 a 25 átomos de carbono.

5. Processo de acordo com as reivinicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o monoisocianato contendo um grupo hidrofóbico é um alquil-, uma cicloalquila, uma arila, um alquil-arila ou aril-alquila contendo um isocianato funcional, e é por exemplo, butilisocianato, hexilisocianato, octilisocianato, undecilisocianato, dodecilisocianato, hexadecílisocianato, octadecilisocianato, cicloexilisocianato, fenilisocianato, tolilisocianato, 2 - heptil - 3,4 - bis(9-isocianatonil) - 1 - pentilcicloexano.

6. Processo de acordo com as reivinicações de 1 a 3, em que o monoisocianato e/ou poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto funcional hidróxi ou amina com um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-arila linear ou ramificado contendo de 4 a 25 átomos de carbono.

7. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o monoisocianato contendo um grupo hidrofóbico é um isocianato contendo um grupo alquila, alquileno, alquil-arila ou alquileno-arila contendo de 1 a 50 átomos de flúor.

8. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 e 7, caracterizado pelo fato de que o monoisocianato contendo um grupo hidrofóbico é fluorfenilisocianato, fluortolilisocianato, 3-(trifluormetil) fenilisocianato.

9. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 e 7, em que o monoisocianato e/ou o poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto funcional hidróxi ou amino com um grupo alquila, alquileno, alquil-aril ou alquileno-arila contendo de 1 a 50 átomos de flúor.

10. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, em que o monoisocianato e/ou poliisocianato são o aduto de um poliisocianato e um composto hidróxi ou amina com silicone funcional, ou hidroxialquila ou ami-

noalquila com silicone funcional.

11. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que a terminação ou a extensão da cadeia de carbodiimida com isocianato funcional com o composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou várias funções amina ou hidróxi e com o composto contendo uma ou mais funções amina e/ou hidróxi e nenhum grupo hidrofílico, são realizadas durante a formação da policarbodiimida em uma temperatura de 120 ºC a 180 ºC, depois da formação da policarbodiimida em uma temperatura de 0 ºC a 120 ºC, ou depois da dispersão em água em uma temperatura de 0 ºC a 60 ºC.

12. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o pH da dispersão de policarbodiimida é ajustado a um valor entre 11 e 13.

13. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de que o dito catalisador da carboxidiimida é o óxido de 1-metil-1-fosfoleno.

14. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o poliisocianato que é usado para a preparação da policarbodiimida é tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato e misturas dos mesmos, difenil-metano-4,4'-diisocianato, 1,4-fenilenodiisocianato, dicicloexilmetano-4,4'-diisocianato, 3-metilisocianato-3,5,5-trimetilcicloexilisocianato, 1,6-hexildiisocianato, 1,4-cicloexildiisocianato, norbonildiisocianato, ou mistura dos mesmos.

15. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 14, caracterizdo pelo fato de que o poliisocianato é dicicloexilmetano-4,4'-diisocianato.

16. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a base é um hidróxido de metal alcalino, por exemplo, hidróxido de lítio, hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, ou uma trialquilamina, ou uma trialquilamina contendo funções hidróxi.

17. Processo de acordo com as reivindicações de 1 e 16, caracterizado pelo fato de que dita base, ou parte dela, está incorporada na cadeia de policarbodiimida pela terminação da cadeia de policarbodiimida com

uma dialqulamino alquilamina ou um álcool, e/ou pela adição de 0,01 a 0,3 equivalentes, em relação ao poliisocianato, de uma amina terciária contendo um poliol ou uma poliamina durante ou depois da formação da policarbodiimida.

18. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 15, caracterizado pelo fato de que a faixa de variação eficaz do pH do tampão está entre 9 e 14.

19. Processo de acordo com as reivindicações de 1 e 18, caracterizado pelo fato do dito tampão ser um tampão fosfato, carbonato, tris(hidroximetil)-aminometano ou um tampão ácido amino alquilsulfônico.

20. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o composto contendo um grupo hidrofílico e uma ou mais funções amina e/ou hidróxi é um polietóxi mono ou diol, um polietóxi/polipropoxi mono ou diol, um polietóxi mono ou diamina, um polietóxi/polipropóxi mono ou diamina, um diol ou diamina contendo uma ramificação de cadeia polialcóxi, um hidróxi ou amina alquilsulfonato, ou um dialquilamino-alquil álcool ou amina, ou uma mistura dos mesmos, cujo composto possui um peso molecular entre 100 e 6000 e preferivelmente entre 200 e 2000.

21. Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 20, caracterizado pelo fato de que 0,01 a 0,30 equivalentes de mono ou poliol ou mono ou poliamina, em relação aos poliisocianatos é acrescentado antes, durante ou depois da formação da policarbodiimida, cujo poliol ou poliamina são, por exemplo, um mono ou poliidroxialcano, um mono ou poliol a base de poliéter, um poliol a base de poliéster, um poliol a base de policarbonato, um poliol a base de caprolactama, um mono ou poliamino alcano, uma mono ou poliamina a base de poliéter.

22. Mistura para revestimento compreendendo a dispersão de policarbodiimida como definida nas reivindicações de 1 a 21 como um agente de reticulação e um polímero dispersos em água, cujo polímero contém funções de ácidos carboxílicos e que pode conter um solvente.

23. Material curado obtido pela aplicação da mistura para reves-

timento como definida na reivindicação 22 em um substrato, e a água e, se presente, o solvente.

PI0707387-9

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE AGENTES DE RETICULAÇÃO EM ÁGUA".**

A presente invenção refere-se a um processo para preparação de dispersões aquosas de policarbodiimida estáveis para serem usadas como agentes de reticulação, nos quais inicialmente uma policarbodiimida com isocianato funcional é preparada a partir de um poliisocianato e um mono ou poliisocianato contendo um grupo hidrofóbico. Depois disso a cadeia de policarbodiimida é terminada e/ou estendida pela reação das funções de isocianato ou de uma parte das mesmas com composto hidrofílico contendo um grupo funcional amina ou hidróxi e as funções de isocianato restantes com um composto com grupos funcionais amina ou hidróxi contendo grupos hidrofóbicos, depois disso o produto obtido sendo disperso em água e o pH sendo ajustado a um valor entre 9 e 14. Os grupos hidrofóbicos são hidrocarbonetos contendo de 4 a 25 átomos de carbono, hidrocarbonetos fluorados, hidrocarboneto com silicone funcional ou polissilicones. Adicionalmente, a presente invenção refere-se a uma mistura para revestimento na qual a dispersão policarbodiimida é usada como um agente de reticulação e refere-se ao material curado obtido com a mistura para revestimento.