



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

(21) PI 0813023-0 A2



(22) Data do Depósito: 17/07/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E MÉTODO DE PREPARAR A DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA "

(51) Int. Cl.: C08G 18/08; C08G 18/12; C08G 18/28; C08G 18/30.

(30) Prioridade Unionista: 20/07/2007 US 11/780819.

(71) Depositante(es): INVISTA TECHNOLOGIES S.A.R.L..

(72) Inventor(es): CARMEN A. COVELLI; DOUGLAS K. FARMER; HONG LIU; GREGORY L. YODER.

(86) Pedido PCT: PCT US2008070255 de 17/07/2008

(87) Publicação PCT: WO 2009/014973 de 29/01/2009

(85) Data da Fase Nacional: 20/01/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E UM SUBSTRATO. A presente invenção está relacionada a composições de poliuretanoúria que incluem dispersões aquosas de poliuretanoúria. As dispersões podem ser preparadas com solvente ou na ausência de qualquer solvente adicionado. Filmes e outros artigos formados podem ser preparados a partir das dispersões por um método de fundição e secagem e opcionalmente incluído com um substrato incluindo papel, tecido ou vestuários.

“COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E UM SUBSTRATO”

5 **REFERÊNCIA CRUZADA AOS PEDIDOS RELACIONADOS**

O presente pedido é uma continuação-em-parte do Pedido de Patente US 11/745668 depositado em 8 de Maio de 2007, o qual é uma continuação-em-parte de Pedido de Patente US 11/351967 depositado em 10 de Fevereiro de 2006, o qual é uma continuação-em-parte do Pedido de Patente US 11/300229 depositado em 13 de Dezembro de 2005, o qual é uma continuação-em-parte de US 11/253927 depositado em 19 de Outubro de 2005, que é a continuação-em-parte de US 11/056067 depositado em 11 de Fevereiro de 2005, agora patente US 7240371, todas as quais estão aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

15 **CAMPO DA INVENÇÃO**

A presente invenção está relacionada a composições de poliuretanoúria tais como dispersões aquosas, filmes e outros artigos moldados. Especificamente, a presente invenção está relacionada a dispersões aquosas, estáveis, opcionalmente livres de solventes, que compreendem poliuretanoúria completamente formada com grupos terminais isocianato opcionalmente bloqueados. As dispersões podem ser formadas por processos de mistura de pré-polímero.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

SUMÁRIO DA TECNOLOGIA RELACIONADA

25 Poliuretanos (incluindo poliuretanoúria) podem ser usados como adesivos para diversos substratos, incluindo tecidos têxteis. Tipicamente, os referidos poliuretanos são ou polímeros de não-reativos completamente formados ou pré-polímeros reativos com extremidade isocianato. Os referidos

adesivos de poliuretano reativos com frequência necessitam de tempo de cura estendido para desenvolver adequada resistência à ligação, o que pode ser uma desvantagem nos processos de fabricação. Adicionalmente, os grupos isocianato dos poliuretanos são conhecidos por ser sensíveis a umidade, o que limita a estabilidade de armazenamento e reduz a vida de armazenamento do produto incorporando os referidos poliuretanos.

Tipicamente, os referidos polímeros, quando completamente formados, são ou dissolvidos em um solvente (contendo solvente), dispersos em água (contendo água), ou processados como materiais sólidos termoplásticos (de fusão a calor). Notadamente, adesivos com base em solvente estão diante da legislação ambiental e de saúde cada vez mais estrita que tem o objetivo de reduzir composto orgânico volátil (VOC) e emissões de poluentes do ar perigosos (HAP). Desde modo, alternativas para os produtos com base em solvente convencionais podem ser necessárias no futuro.

Adesivos de fusão a calor, embora ambientalmente seguros e facilmente aplicados como filmes, em geral são dotados de alta consolidação e pobre recuperação quando sujeitos a repetidos ciclos de estiramento. Portanto, adesivos que superam as preocupações de desempenho de adesivos de fusão a calor são necessários. De modo desejável, os referidos adesivos proporcionarão também outros benefícios ao tecido tais como flexibilidade, retenção de formato e permeabilidade a ar em comparação ao poliuretano termoplástico convencional e aos adesivos de fusão a calor.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Algumas modalidades proporcionam uma composição incluindo uma dispersão aquosa de poliuretanouréia. A dispersão inclui um polímero que é o produto de reação de:

(a) pelo menos um polioliol selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o polioliol é

dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000;

(b) um poliisocianato compreendendo um membro selecionado a partir do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos;

5 (c) pelo menos um composto diol compreendendo: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato;

10 (d) um agente neutralizante;

(e) um extensor de cadeia;

(f) um agente bloqueador para grupos isocianato compreendendo pelo menos um álcool mono-funcional; e

pelo menos um agente ativo de superfície.

15 Em uma modalidade adicional é uma composição incluindo a dispersão aquosa de poliuretanoúrea. A dispersão inclui um polímero que é o produto de reação de uma composição compreendendo uma composição de pré-polímero, um agente neutralizante e um extensor de cadeia; em que a composição de pré-polímero é o produto de reação de uma composição
20 compreendendo um poliol, um poliisocianato, um diol, e um agente bloqueador.

Também proporcionado é um método de preparação de uma dispersão aquosa de poliuretanoúrea. O método inclui:

(a) preparar uma composição de pré-polímero incluindo o produto de reação de:

25 (i) pelo menos um poliol selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o poliol é dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000;

(ii) um poliisocianato incluindo um membro selecionado a partir

do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos;

(iii) pelo menos um composto diol incluindo: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato;

(b) dispersar o pré-polímero em uma composição aquosa incluindo um agente neutralizante e um tensoativo;

(c) estender a cadeia do pré-polímero para formar a dispersão de poliuretanoúria em que o polímero de poliuretanoúria é dotado de um peso molecular médio ponderal a partir de cerca de 40.000 a cerca de 250.000; e

(d) controlar o peso molecular do polímero através do uso de um agente bloqueador para grupos isocianato.

Em outra modalidade são filmes ou outros artigos formados que foram preparados a partir das dispersões descritas aqui. Os referidos filmes podem ser preparados por fundição e secagem das dispersões. Os referidos filmes podem ser revestidos em ou em contato com um substrato.

Em uma modalidade adicional são processos para preparar dispersões aquosas de poliuretanoúria. Dispersões estáveis podem ser preparadas em escala comercial, incluindo lotes de maior do que cerca de 500 galões, e maior do que cerca de 1000 galões.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Dispersões aquosas de poliuretano que se inserem no âmbito da presente invenção são proporcionadas a partir de pré-polímeros particulares de uretano, os quais também formam um aspecto de algumas modalidades.

Em algumas modalidades, uma poliuretanoúria segmentada para a produção de uma dispersão de poliuretanoúria inclui: a) um polioli ou um

copolímero de polioliol ou uma mistura de polioliol de peso molecular médio numérico entre 500 a 5000 (tal como a partir de cerca de 600 a 4000 e 600 a 3500), incluindo, mas não limitado a poliéter glicóis, poliéster glicóis, policarbonato glicóis, polibutadieno glicóis ou os derivados hidrogenados dos mesmos, e polidimetilsiloxanos com extremidade hidróxi; b) um poliisocianato incluindo diisocianatos tais como diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos e diisocianatos alicíclicos; e c) um composto diol incluindo: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato; d) um extensor de cadeia tal como água ou um extensor de cadeia diamina incluindo extensores de cadeia diamina alifática ou a combinação de um extensor de cadeia diamina alifática com uma ou mais diaminas seleccionadas a partir de diaminas alifáticas e diaminas alicíclicas dotadas de 2 a 13 átomos de carbono, ou um polímero com extremidade amina; e e) opcionalmente um mono álcool ou mono amina, primária ou secundária, como um agente bloqueador ou terminador de cadeia; e opcionalmente um composto orgânico ou um polímero com pelo menos três grupos amina primária ou secundária.

Os pré-polímeros de uretano de algumas modalidades, também conhecidos como glicóis tampados, podem em geral ser conceituados como o produto de reação de um polioliol, um poliisocianato, e um composto capaz de formação de sal em consequência da neutralização, antes do pré-polímero ser disperso em água e ter a cadeia estendida. Os referidos pré-polímeros podem tipicamente ser produzidos em uma ou mais etapas, com ou sem solventes, o que pode ser útil na redução da viscosidade da composição de pré-polímero.

Dependendo de se o pré-polímero é dissolvido em um solvente menos volátil (tal como NMP) o qual irá permanecer na dispersão; dissolvido

em um solvente volátil tal como acetona ou metiletil cetona (MEK), que pode ser posteriormente removido; ou é disperso em água sem qualquer solvente; um processo de dispersão pode ser classificado na prática como o processo de solvente, o processo de acetona, ou o processo de mistura de pré-polímero, respectivamente. O processo de mistura de pré-polímero apresenta vantagens econômicas e ambientais, e pode ser usado na preparação de dispersão aquosa com substancialmente nenhum solvente adicionado.

No processo de mistura de pré-polímero, é importante que a viscosidade do pré-polímero seja adequadamente suficientemente baixa, com ou sem diluição por um solvente, a ser transportado e disperso em água. Uma modalidade se refere a dispersões de poliuretano derivadas a partir do referido pré-polímero, as quais vão de encontro à referida necessidade de viscosidade e não são dotadas de qualquer solvente orgânico no pré-polímero ou na dispersão. De acordo com a invenção, o pré-polímero é o produto de reação de um polioliol, um diisocianato e um composto diol.

Algumas modalidades são dispersões aquosas de poliuretano livres de solvente, estáveis, as quais podem ser processadas e aplicadas diretamente como materiais adesivos (isto é, sem a necessidade de quaisquer materiais adesivos adicionais) para revestimento, ligação, e laminação a substratos, por técnicas convencionais. Dispersões aquosas de poliuretano podem ser proporcionadas com: essencialmente nenhuma emissão de materiais orgânicos voláteis; tempo de cura aceitável em produção; e boa resistência a adesão, resistência a calor, e propriedades de estiramento/recuperação em produtos acabados e em aplicações práticas.

Em uma modalidade adicional são artigos formados, tais como filmes, os quais podem ser preparados a partir da dispersão aquosa de poliuretano, tal como por fundição e secagem das dispersões. Os filmes que podem ou não ser adesivos podem ser revestidos em um papel liberável

ou diretamente aplicados a um substrato incluindo tecidos têxteis para ligação e laminação. A adesão pode ser ativada, ao aplicar calor e/ou pressão em um substrato e o filme adesivo, com um tempo de estadia de menos do que um minuto, por exemplo, a partir de cerca de 15 segundos a cerca de 60
5 segundos. Os artigos assim ligados são dotados de boas propriedades de estiramento/recuperação e se espera que sejam duráveis em ciclos normais de uso e lavagem.

Como usado aqui, o termo "poroso" se refere a um substrato que inclui espaços ou orifícios na superfície ou em qualquer ponto dentro ou
10 através da espessura do substrato ou a qualquer material do qual os artigos da presente invenção podem entrar em contato.

Como usado aqui, o termo "pressionar" ou "pressionado" se refere a um artigo que foi submetido a calor e/ou pressão para proporcionar uma estrutura substancialmente plana.

15 Como usado aqui, o termo "espuma" se refere a qualquer espuma adequada que pode ser usada em construção de tecido tal como espuma de poliuretano.

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

Como usado aqui, o termo "dispersão aquosa de poliuretano" se refere a uma composição contendo pelo menos um poliuretano ou polímero ou pré-polímero de poliuretano uréia (tal como o pré-polímero de poliuretano descrito aqui), opcionalmente incluindo um solvente, que foi disperso em um
25 meio aquoso, tal como água, incluindo água desionizada.

Como usado aqui, o termo "solvente," a não ser que de outro modo indicado, se refere a um meio não aquoso, em que o meio não aquoso inclui solventes orgânicos, incluindo solventes orgânicos voláteis (tal como

acetona) e solventes orgânicos relativamente menos voláteis (tal como N-metilpirrolidona (NMP)).

Como usado aqui, o termo "livres de solvente" ou "livres de sistema solvente" se refere a uma composição ou dispersão em que o volume da composição ou componentes dispersos não foi dissolvido ou disperso no solvente.

Como usado aqui, o termo artigo formado pode se referir a qualquer de uma variedade de modalidades de uma composição de poliuretano incluindo, filmes, fitas, pontos, mantas, tiras, contas, e espuma. Um filme pode descrever uma folha de material de qualquer formato. Uma fita pode descrever um filme em forma de tiras estreitas, incluindo uma tira estreita a partir de cerca de 0,5 cm a cerca de 3 cm. Um filme pode ser na forma de uma fita. Como usado aqui, o termo "artigo formado" se refere a uma camada compreendendo uma dispersão aquosa de poliuretano (tal como a dispersão aquosa de poliuretano contendo o pré-polímero de poliuretano descrito aqui) que pode ser diretamente aplicado a um substrato ou papel de liberação, que pode ser usado para adesão e/ou para formar um artigo rígido ou um elástico.

Como usado aqui, o termo "artigo" se refere a um artigo que compreende uma dispersão ou artigo formado e um substrato, por exemplo, um tecido têxtil e papel de liberação, que pode ou não ser dotado de pelo menos uma propriedade elástica, em parte, em virtude da aplicação da dispersão ou do artigo formado como descrito aqui. O artigo pode ser de qualquer configuração adequada tal como uni-dimensional, bi-dimensional e/ou tri-dimensional.

Como usado aqui, o termo "tecido" pretende incluir qualquer material tricotado, tecido ou não tecido. Tecidos tricotados pode ser tricô plano, tricô circular, tricô de urdume, elástico estreito, ou laço. Tecidos podem ser de

qualquer construção, por exemplo, ceda, sarja, tecedura lisa, tecedura de *oxford*, tecedura de cesta, ou elástico estreito. Materiais não tecido podem ser um de fundidos por meio de sistema de sopro, ligados fiados, de deposição úmida, mantas com base em fibra descontínua cardada, e semelhante.

5 Como usado aqui, o termo "substrato" se refere a qualquer material com o qual os filmes ou dispersões da presente invenção podem entrar em contato. Um substrato pode ser substancialmente uni-dimensional como é uma fibra, bi-dimensional como em uma folha plana, ou um artigo tri-dimensional ou uma folha avultada. A folha plana, por exemplo, pode
10 compreender tecido têxtil, papel, artigo flocado, e tecido. Um artigo tri-dimensional, por exemplo, pode compreender couro e espuma. Outros substratos podem incluir madeira, papel, plástico, metal, e compósitos tais como concreto, asfalto, piso de ginásio, e lascas de plástico.

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

 Como usado aqui, o termo "moldado" artigo se refere a um resultado pelo qual o formato de um artigo ou artigo formado é mudado em resposta a aplicação de calor e/ou pressão.

 Como usado aqui, o termo "derivado a partir de" se refere à
20 formação de uma substância a partir de outro objeto. Por exemplo, um filme pode ser derivado a partir de uma dispersão que foi seca.

 Como usado aqui, o termo "módulo" se refere a uma proporção da tensão em um item expresso em força por densidade de unidade linear ou área.

25 Em algumas modalidades são artigos de múltiplas camadas que incluem pelo menos uma camada de uma composição de poliuretanoúrea na forma de um filme ou dispersão. Os referidos artigos são dotados de pelo menos duas camadas incluindo pelo menos uma composição de

poliuretanoúria. A composição de poliuretanoúria pode formar uma das camadas, por exemplo, como uma composição de poliuretanoúria em um substrato. A composição de poliuretanoúria pode ser em qualquer forma adequada tal como um filme ou dispersão. A composição de poliuretanoúria
5 pode ser disposta adjacente a ou entre as camadas e também pode proporcionar propriedades de estiramento e recuperação, maior módulo elástico, adesão, moldabilidade, retenção de formato, e flexibilidade para o artigo. Os referidos artigos podem ser formados em tecidos e/ou vestuários.

Em uma modalidade onde o artigo inclui artigos de múltiplas
10 camadas incluindo três ou mais camadas onde uma camada é um filme, o filme pode ser uma camada intermediária entre duas camadas de tecido, entre duas camadas de espuma, entre uma camada de tecido e uma camada de espuma, ou adjacente a uma camada de espuma que é adjacente a uma camada de tecido. Combinações dos referidos arranjos tecido / espuma / filme são também
15 contempladas. Por exemplo, o artigo pode incluir, em ordem, uma camada de tecido, uma camada de espuma, uma camada de filme, uma camada de espuma, e uma camada de tecido. O referido artigo inclui duas camadas de tecido separadas, duas camadas de espuma separadas e uma camada de filme. Em qualquer uma das referidas modalidades, o filme de poliuretanoúria
20 pode ser disposto com uma dispersão de poliuretanoúria. Portanto, o artigo pode incluir um ou mais filmes de poliuretanoúria e uma ou mais camadas de dispersão de poliuretanoúria.

Em uma modalidade que inclui duas ou mais camadas, a composição de poliuretanoúria pode formar a camada externa. Incluindo a
25 composição de poliuretanoúria em uma superfície externa forma muitas funções vantajosas. Por exemplo, a composição de poliuretanoúria pode proporcionar uma âncora ou área de maior fricção para reduzir o movimento relativo entre o artigo incluindo a composição de poliuretanoúria e um

substrato externo. Isto é particularmente útil quando o artigo é uma roupa de baixo incluindo uma superfície em contato com a pele (onde a pele do usuário é o substrato). Alternativamente, o substrato pode ser a roupa externa que está em contato com a composição de poliuretanoúrea do artigo da presente invenção. Onde o substrato é uma roupa externa de um usuário e o artigo é usado como uma roupa de baixo, o artigo evita ou reduz o movimento relativo da roupa externa. Adicionalmente, uma roupa externa (por exemplo, um vestido) pode incluir uma composição de poliuretanoúrea para manter a disposição relativa de uma roupa interna (por exemplo, uma calcinha).

Após as camadas de tecido, espuma, e a composição de poliuretanoúrea serem selecionadas, as mesmas podem subsequentemente ser aderidas através de pressão ou moldagem para formar artigos formados ou planos. Os processos para preparar os artigos pressionados e moldados de algumas modalidades incluem o uso de pressão e calor como necessário. Por exemplo, calor pode ser aplicado de cerca de 150 °C a cerca de 200 °C ou de cerca de 180 °C a cerca de 190 °C, incluindo cerca de 185°C por um tempo suficiente para alcançar um artigo moldado. Tempos adequados para a aplicação de calor incluem, mas não são limitados a, a partir de cerca de 30 segundos a cerca de 360 segundos incluindo a partir de cerca de 45 segundos a cerca de 120 segundos. Ligação pode ser efetuada por qualquer método conhecido, incluindo, mas não limitado a, microondas, infravermelho, condução, ultra-sônico, aplicação de pressão com o tempo (isto é grampeamento) e combinações dos mesmos.

Em virtude da aplicação de calor e pressão aos artigos incluindo filmes de poliuretanoúrea ou dispersão e considerando que filmes de poliuretanoúrea preparados a partir das dispersões e tecidos são em si materiais porosos, é reconhecido que o filme ou dispersão pode parcial ou completamente impregnar o tecido ou espuma do artigo. Por exemplo, a

composição de poliuretanoúria pode formar uma camada que é parcialmente separada a partir das camadas circundantes, ou pode ser completamente transferida para a camada circundante ou camadas para formar um artigo integrado sem uma camada de composição de poliuretanoúria distintamente separada.

Uma aplicação dos artigos de múltiplas camadas da presente invenção é vestuários de modelagem do corpo tal como sutiã (especialmente em taças ou asas) e roupa de baixo masculina. Os referidos artigos podem proporcionar as características desejáveis de conforto, modelagem do corpo e suporte e ainda proporcionar conforto, capacidade de respiração, permeabilidade a ar, transporte de umidade/vapor, escoamento, e combinações dos mesmos. Nos artigos de algumas modalidades da presente invenção, as camadas podem adotar formatos predeterminados e podem ser arrançadas em determinadas orientações relativas uma em relação à outra em uma configuração de um artigo moldado ou formado tal como as taças de uma construção de sutiã. As camadas dos referidos tecidos podem ser usadas seja isoladamente ou em combinação com outros materiais que são costurados, colados ou de outro modo aplicados aos tecidos.

Em algumas modalidades há um sistema para a construção de um vestuário de modelagem do corpo com capacidade de modelagem integrada proporcionada pelo tecido. O referido sistema de construção pode ser usado numa variedade de diferentes construções de vestuário tais como roupas atléticas, roupas para esporte, vestuário íntimo masculino e feminino tal como sutiãs, roupas de baixo, calcinhas, vestuários de modelagem, lingerie e meias tais como meias-calça, vestuários prontos para vestir tais como brim de jeans, camisolas, camisas confeccionadas, e calças dentre outros. A referida construção pode ser aplicada a qualquer área do corpo formável. Embora diversas vantagens das construções de tecido sejam incluídas, é

adicionalmente reconhecido que a utilidade não é limitada a vestuários, mas também encontra aplicabilidade com qualquer meio de formação ou de modelagem, incluindo acolchoamentos para móveis que são também submetidos a movimento e deslize potencial de um tecido em contato com a área formável.

De modo a adicionar suporte adicional e outras características, a composição de poliuretanoúria pode ser adicionada a diferentes áreas do artigo. Por exemplo, quando um filme é usado, o mesmo pode ou se estender através de toda a área do artigo ou a uma porção selecionada para proporcionar diferentes benefícios. Por exemplo, um sutiã pode incluir um tecido em camadas de algumas modalidades na porção de taça. Na taça do sutiã, pode ser útil se usar uma porção de filme na porção inferior da taça para suporte, na porção central da taça para recato, na porção lateral para modelagem, ou em áreas específicas para embelezamento ou decoração.

Reduzir a quantidade de filme no tecido de múltiplas camadas para ir de encontro às necessidades de um tecido pode também aumentar a permeabilidade a ar do tecido. Como é mostrado nos exemplos, as composições de poliuretanoúria derivadas a partir da dispersão aquosa descrita aqui proporciona maior permeabilidade a ar do que aquelas derivadas a partir das soluções de poliuretanoúria. Os filmes fundidos a partir das dispersões aquosas também melhor realizadas com relação a permeabilidade a ar em comparação como os filmes de poliuretano termoplástico comercialmente oferecidos (TPU) oferecido pela Bemis. Permeabilidade a ar pode também ser aumentada ao alterar o filme para tornar o mesmo poroso ou para se tornar poroso (isto é "latente" capacidade de respiração) ou ao perfurar o filme.

Outra vantagem dos filmes fundidos a partir das dispersões aquosas de algumas modalidades é com relação a sensação ou capacidade

táctil dos filmes. Os mesmos proporcionam uma sensação maciça em comparação à borracha de silicone ou dos filmes TPU comercialmente oferecidos e ainda mantém a fricção desejada para reduzir o movimento que é uma vantagem adicional para as aplicações de contato com a pele. Também
5 módulo de flexão mais baixo proporciona melhor planejamento e sensação tátil do tecido.

As composições de poliuretanoúrea proporcionam benefícios adicionais especialmente em comparação às composições termoplásticas de poliuretanoúrea comercialmente oferecidas, quando usadas na vestimenta. Os
10 referidos benefícios incluem retenção de formato, capacidade de modelagem, adesão, manutenção de uma fração dos substratos, manejo de umidade, e permeabilidade a vapor.

As composições de poliuretanoúrea podem ser adicionadas em outras construções dependendo da função desejada, que pode ser uma
15 estética visual. Os filmes de poliuretanoúrea ou dispersões podem ser adicionados a um artigo, tecido ou vestimenta a ser moldada em um design, para aderir embelezamentos tais como tecidos decorativos e *glitter*, na forma de uma marca ou logo, e combinações dos mesmos.

Dependendo do efeito desejado da composição de
20 poliuretanoúrea quando aplicadas como um filme ou dispersão a partir da dispersão aquosa descrito aqui, o peso molecular médio ponderal do polímero no filme pode variar a partir de cerca de 40.000 a cerca de 250.000, incluindo a partir de cerca de 40.000 a cerca de 150.000; a partir de cerca de 100.000 a cerca de 150.000; e cerca de 120.000 a cerca de 140.000.

25 Em algumas modalidades, a composição de poliuretanoúrea pode agir como um adesivo para fixar duas ou mais camadas de tecido ou espuma, ou para fixar uma camada de tecido à espuma. Um método adequado para realizar isto é de aplicar uma dispersão a uma camada por qualquer

método adequado. Métodos para aplicar as dispersões de algumas modalidades incluem pulverização, "kíssing", impressão, escovação, imersão, enchimento, dispensar, medição, pintura, e combinações dos mesmos. Isto pode ser seguido pela aplicação de calor e/ou pressão.

5 Outros adesivos podem ser incluídos nos artigos de múltiplas camadas de algumas modalidades da invenção. Exemplos de adesivos incluem adesivos de consolidação térmica ou termoplástico adesivos, adesivos sensíveis a pressão, adesivos de fusão a calor, e combinações dos mesmos. O adesivo pode ser usado para aderir as diferentes camadas e pode ser aplicado

10 a qualquer de tecido, espuma ou filmes de poliuretanoúria ou dispersão. Adicionalmente, as dispersões aquosas de poliuretanoúria podem também ser usadas como um adesivo para aderir mais de uma camada de qualquer tecido, espuma ou filme de poliuretanoúria como descrito em algumas modalidades.

 Como descrito acima, há uma variedade de construções de tecido

15 que são úteis para os artigos da presente invenção. Adicionalmente, a composição de poliuretano pode ser ou um filme ou uma dispersão em qualquer das referidas modalidades, adicionalmente, a composição de poliuretanoúria pode proporcionar propriedades estruturais, flexibilidade, adesão, ou qualquer combinação das referidas. A ordem de arranjo de camada

20 pode ser (1) camada de tecido, camada de espuma, camada de composição de poliuretanoúria; (2) camada de tecido, camada de espuma, camada de composição de poliuretanoúria, camada de espuma, camada de tecido; (3) camada de tecido, camada de composição de poliuretanoúria, camada de tecido; (4) camada de espuma, camada de poliuretanoúria, camada de

25 espuma; (5) camada de espuma, camada de composição de poliuretanoúria; (6) camada de tecido, camada de poliuretanoúria; ou qualquer combinação das referidas que pode ser combinada para alcançar mais camadas na construção de tecido. Um adesivo pode ser incluído para aderir qualquer das

camadas, incluindo onde a composição de poliuretanoúria é o adesivo.

Uma variedade de diferentes fibras e fios pode ser usada com os tecidos de algumas modalidades. As referidas incluem algodão, lã, acrílico, poliamida (náilon), poliéster, spandex, celulose regenerada, borracha (natural ou sintética), bambu, seda, soja ou combinações dos mesmos.

Os componentes das composições de poliuretanoúria são descritos em mais detalhes abaixo:

POLIÓIS

Componentes de poliálcool adequados como um material de partida para preparar pré-polímeros de uretano, de acordo com a invenção, são poliéter glicóis, policarbonato glicóis, e poliéster glicóis de peso molecular médio numérico de cerca de 600 a cerca de 3.500 ou cerca de 4.000.

Exemplos de poliéter polióis que podem ser usados incluem aqueles glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, a partir de polimerização de abertura de anel e/ou copolimerização de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de trimetileno, tetrahidrofurano, e 3-metiltetrahidrofurano, ou a partir da polimerização de condensação de um álcool polihídrico, preferivelmente um diol ou misturas de diol, com menos do que 12 átomos de carbono em cada molécula, tal como etileno glicol, 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 poliéter poliálcool bifuncional linear é preferido, 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 particularmente preferido na presente invenção.

Exemplos de poliéster polióis que podem ser usados incluem aqueles éster glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, produzidos por polimerização de condensação de ácidos policarboxílicos alifáticos e polióis, ou

suas misturas, de baixos pesos moleculares com não mais do 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 azeláico, ácido sebácico, ácido undecanodicarboxílico, e ácido dodecanodicarboxílico. Exemplos de polióis adequados para preparar os poliéster polióis são etileno glicol, 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 poliéster poliol bifuncional linear com uma temperatura de fusão de cerca de 5 °C a cerca de 50 °C é preferido.

Exemplos de policarbonato polióis que podem ser usados incluem aqueles carbonatos glicóis com dois ou mais grupos hidróxi, produzidos por polimerização de 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 do que 12 átomos de carbono em cada molécula. Exemplos de polióis adequados para preparar os policarbonatos polióis são dietileno glicol, 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 policarbonato poliol bifuncional linear com uma temperatura de fusão de cerca de 5 °C a cerca de 50 °C é preferido.

POLIISOCIANATOS

Exemplos de componentes poliisocianato adequados incluem diisocianatos tais como 1,6-diisocianatohexano, 1,12-diisocianatododecano, isoforona diisocianato, trimetil-hexametilenodiisocianato, 1,5-diisocianato-2-metilpentano, diisocianato-ciclohexano, metileno-bis(4-ciclohexil isocianato), tetrametil-xilenodiisocianatos, bis(isocianatometil) ciclohexanos, toluenodiisocianatos, metileno bis(4-fenil isocianato), fenilenodiisocianatos,

xilenodiisocianatos, e a mistura dos referidos diisocianatos. Por exemplo, o diisocianato pode ser um diisocianato aromático tal como fenilenodiisocianato, tolilendiisocianato (TDI), xililendiisocianato, bifenilendiisocianato, naftilendiisocianato, difenilmetanodiisocianato (MDI), e combinações dos
5 mesmos.

O componente poliisocianato, adequado como outro material de partida para a produção pré-polímeros de uretano de acordo com a invenção, pode ser uma mistura de isômero de diisocianato de difenilmetano (MDI) contendo 4,4'-metileno bis(fenil isocianato) e 2,4'- metileno bis(fenil isocianato)
10 na faixa de 4,4'-MDI a 2,4'-MDI proporção de isômeros entre cerca de 65:35 a cerca de 35:65, preferivelmente na faixa de cerca de 55:45 a cerca de 45:55 e mais preferivelmente a cerca de 50:50. Exemplos de componentes poliisocianatos adequados incluem Mondur[®] ML (Bayer), Lupranate[®] MI (BASF), e Isonate[®] 50 O₁P' (Dow Chemical).

15

DIÓIS

Compostos diol, adequados como materiais de partida adicionais para preparar pré-polímeros de uretano de acordo com a invenção, incluem pelo menos um composto diol com: (i) dois grupos hidróxi capazes de reagir com os poliisocianatos; e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz
20 de formar sal em consequência da neutralização e incapaz de reagir com os poliisocianatos (b). Exemplos típicos de compostos diol dotados de um grupo de ácido carboxílico, incluem ácido 2,2-dimetilpropiônico (DMPA), ácido 2,2-dimetilbutanóico, ácido 2,2-dimetilvalérico, e DMPA caprolactonas iniciadas tais como CAPA[®] HC 1060 (Solvay). DMPA é preferido na presente invenção.

25

AGENTES NEUTRALIZANTES

Exemplos de agentes neutralizantes adequados para converter os grupos ácidos em grupos sal incluem: aminas terciárias (tais como trietilamina, N,N-dietilmetilamina, N-metilmorfolina, N,N-diisopropiletilamina, e

trietanolamina) e hidróxidos de metal alcalino (tais como hidróxidos de lítio, sódio e potássio). Aminas primária e/ou secundária podem ser também usadas como o agente neutralizante para os grupos de ácido. Os graus de neutralização são em geral entre cerca de 60 % a cerca de 140 %, por exemplo, na faixa de cerca de 80 % a cerca de 120 % dos grupos de ácido.

EXTENSORES DE CADEIA

Os extensores de cadeia úteis com a presente invenção incluem extensores de cadeia diamina e água. Muitos exemplos de extensores de cadeia uteis são conhecidos por aqueles versados na técnica. Exemplos de extensores de cadeia diamina 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 Jeffamina® (Texaco) de peso molecular menor do que 500.

AGENTES ATIVOS DE SUPERFÍCIE

Exemplos de agentes ativos de superfície adequados (tensoativos) incluem: dispersantes ou tensoativos aniônicos, catiônicos, ou não iônicos, tais como dodecil sulfato de sódio, dioctilssulfosuccinato de sódio, dodecilbenzenosulfonato de sódio, alquilfenóis etoxilados tais como nonilfenóis etoxilados, e álcoois graxos etoxilados, brometo de lauril piridínio, poliéter fosfatos e ésteres fosfato, álcoois etoxilados modificados, e combinações dos mesmos.

AGENTES BLOQUEADORES

O agente bloqueador para grupos isocianatos pode ser ou um álcool monofuncional ou uma amina monofuncional. O agente bloqueador pode ser adicionado a qualquer tempo antes da formação do pré-polímero, durante a formação do pré-polímero, ou após a formação do pré-polímero incluindo antes

e após dispersar o pré-polímero em um meio aquoso tal como água desionizada. Em algumas modalidades, o agente bloqueador é opcional, ou pode ser excluído. Em outras modalidades, com base no peso do pré-polímero, o agente bloqueador pode ser incluído em uma quantidade a partir de cerca de 0,05 % a cerca de 10,0 %, incluindo cerca de 0,1 % a cerca de 6,0 % e cerca de 1,0 % a cerca de 4,0 %. Com base no peso da dispersão final, o agente bloqueador pode estar presente em uma quantidade a partir de cerca de 0,01 % a cerca de 6,0 %, incluindo cerca de 0,05 % a cerca de 3 %, e cerca de 0,1 % a cerca de 1,0 %.

10 A inclusão de um agente bloqueador permite o controle sobre o peso molecular médio ponderal do polímero na dispersão assim como proporcionar controle sobre a distribuição do peso molecular do polímero. A eficácia do agente bloqueador para proporcionar o referido controle depende do tipo do agente bloqueador e quando o agente bloqueador é adicionado durante a preparação da dispersão. Por exemplo, um álcool monofuncional 15 pode ser adicionado antes da formação do pré-polímero, durante ou após a formação do pré-polímero. O agente bloqueador álcool monofuncional pode também ser adicionado ao meio aquoso dentro do qual o pré-polímero é disperso, ou imediatamente em seguida da dispersão do pré-polímero dentro do meio aquoso. Entretanto, quando controle sobre o peso molecular do 20 polímero e a distribuição do peso molecular na dispersão final é desejado, o álcool monofuncional pode ser mais eficaz se adicionado e reagido como parte do pré-polímero antes do mesmo ser disperso. Se o álcool monofuncional é adicionado ao meio aquoso durante ou após dispersar o pré-polímero, sua 25 eficácia em controlar o peso molecular do polímero será reduzida em virtude da reação de extensão de cadeia competitiva.

Exemplos de álcoois monofuncionais úteis com a presente invenção incluem pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que

consiste em álcoois primários alifáticos e cicloalifáticos e álcoois secundários com 1 a 18 carbonos, fenol, fenóis substituídos, fenóis alquil etoxilados e álcoois graxos etoxilados com peso molecular menor do que cerca de 750, incluindo peso molecular menor do que 500, hidróxiaminas, aminas terciárias
5 hidróximetil e hidróxietil substituídas, compostos heterocíclicos hidróximetil e hidróxietil substituídos, e combinações dos mesmos, incluindo álcool furfurílico, álcool tetrahydrofurfurílico, N-(2-hidróxietil)succinimida, 4-(2-hidróxietil)morfolina, metanol, etanol, butanol, álcool neopentílico, hexanol, ciclohexanol, ciclohexanometanol, álcool benzílico, octanol, octadecanol, N,N-
10 dietilhidroxilamina, 2-(dietilamino)etanol, 2-dimetilaminoetanol, e 4-piperidinaetanol, e combinações dos mesmos.

Quando um composto de amina monofuncional, tal como uma dialquil amina monofuncional é usada como um agente bloqueador para grupos isocianatos, a mesma pode também ser adicionada a qualquer tempo durante a
15 preparação da dispersão, desejavelmente o agente bloqueador de amina monofuncional é adicionado ao meio de água durante ou após a dispersão de pré-polímero. Por exemplo, o agente bloqueador de amina monofuncional pode ser adicionado a mistura de água imediatamente após o pré-polímero ser disperso.

20 Exemplos de agentes bloqueadores dialquilamina monofuncionais adequados incluem; N,N-dietilamina, N-etil-N-propilamina, N,N-diisopropilamina, N-terc-butil-N-metilamina, N-terc-butil-N-benzilamina, N,N-diciclohexilamina, N-etil-N-isopropilamina, N-terc-butil-N-isopropilamina, N-isopropil-N-ciclohexilamina, N-etil-N-ciclohexilamina, N,N-dietanolamina, e
25 2,2,6,6-tetrametilpiperidina. A proporção molar do agente bloqueador amina aos grupos isocianato do pré-polímero antes da dispersão em água em geral deve variar a partir de cerca de 0,05 a cerca de 0,50, por exemplo, a partir de cerca de 0,20 a cerca de 0,40. Catalisadores podem ser usados as reações de

desbloqueio.

Opcionalmente pelo menos um componente polimérico (MW > cerca de 500), com pelo menos três ou mais grupos amino primário e/ou secundário por mole do polímero, pode ser adicionado ao meio de água após o pré-polímero ser disperso e o agente bloqueador ser adicionado. Exemplos de componentes poliméricos adequados incluem polietilenimina, poli(vinilamina), poli(alilamina), e dendrímeros de poli(amidoamina), e combinações dos mesmos.

OUTROS ADITIVOS

Exemplos adequados de anti-espumante ou agente antiespuma ou agentes de controle de espuma incluem: Additive 65 e Additive 62 (aditivos com base em silicone oferecido pela Dow Corning), Foamstar® I 300 (um óleo mineral com base em anti-espumante livre de silicone oferecido pela Cognis) e Surfynol™ DF 110L (um tensoativo não iônico de glicol acetilênico de alto peso molecular oferecido pela Air Products & Chemicals).

Exemplos de modificadores reológicos adequados incluem: uretanos etoxilados hidrofobicamente-modificados (HEUR), emulsões intumescíveis alcalinas hidrofobicamente-modificados (HASE), e hidróxi-etil celulose hidrofobicamente-modificada (HMHEC).

Outros aditivos que podem ser opcionalmente incluídos na dispersão aquosa ou no pré-polímero incluem: Antioxidantes, estabilizadores de UV, colorantes, pigmentos, agentes de reticulação, materiais de mudança de fase (isto é, Outlast®, comercialmente oferecido pela Outlast Technologies, Boulder, Colorado), antimicrobianos, minerais (isto é, cobre), aditivos de bem-estar microencapsulados (isto é, aloe vera, gel de vitamina E, aloe vera, alga marinha, nicotina, cafeína, fragrância ou aromas), nanopartículas (isto é, sílica ou carbono), carbonato de cálcio, retardantes de chama, aditivos anti-adesivos, aditivos resistentes à degradação do cloro, vitaminas, medicamentos,

fragrâncias, aditivos eletricamente condutores, e/ou agentes auxiliares de coloração. Outros aditivos que podem ser adicionados ao pré-polímero ou a dispersão aquosa compreendem promotores de adesão, agentes anti-estáticos, agentes anti-cratera, agentes anti-rastejo, brilhantadores óticos, agentes de coalescência, aditivos eletrocondutores, aditivos luminescentes, agentes de fluxo e de nivelamento, estabilizadores de congelamento-resfriamento, lubrificantes, cargas orgânicas e inorgânicas, conservantes, agentes texturizantes, aditivos termocrômicos, repelentes de inseto, e agentes umectantes.

Aditivos opcionais podem ser adicionados à dispersão aquosa antes, durante, ou após o pré-polímero ser disperso.

As dispersões aquosas de poliuretanoúria de algumas modalidades podem ser preparadas em escala comercial, por exemplo, em lotes maiores do que cerca de 500 galões ou maiores do que cerca de 1000 galões. As dispersões podem ser produzidas com ou sem a adição de um solvente orgânico. Em uma preparação em escala comercial de uma poliuretanoúria aquosa, o pré-polímero pode incluir um agente bloqueador álcool monofuncional. Dispersões estáveis podem ser preparadas com os referidos pré-polímeros na ausência de solvente adicionado. Exemplos de composições de pré-polímero (mostrados em uma base de peso percentual com base no peso da composição total de pré-polímero) são oferecidos na Tabela 1.

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO DE PRÉ-POLÍMERO

Componente pré-polímero	A	B	C	D	E	F
Poliéter glicol	71 - 76	74 - 79	76 - 80	71 - 76	74 - 79	76 - 80
Pollisocianato	20 - 25	18 - 23	16 - 21	20 - 25	18 - 23	16 - 21
Composto diol	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4	2 - 4
Agente bloqueador (álcool monofuncional)	0,2 - 0,5	0	0,05 - 0,3	0	0,1 - 0,4	0

As dispersões aquosas de poliuretanoúria de algumas modalidades podem incluir uma variedade de diferentes composições como descrito aqui anteriormente. Métodos adequados de preparação são ilustrados nos Exemplos abaixo. Composições úteis para as dispersões de algumas modalidades são determinadas na Tabela 2. Quaisquer das composições nas Tabelas 1 e 2 podem ser preparadas em escala comercial como descrito acima.

TABELA 2 - COMPOSIÇÃO DA DISPERSÃO

Componente de dispersão	A	B	C	D	E	F
Poliéter glicol	30 - 34	25 - 29	28 - 32	30 - 34	25 - 29	28 - 32
Poliisocianato	4 - 8	8 - 12	6 - 10	4 - 8	8 - 12	6 - 10
Composto Diol	0,5 - 1,0	0,9 - 1,3	0,7 - 1,2	0,5 - 1,0	0,9 - 1,3	0,7 - 1,2
Água desionizada	53 - 58	57 - 62	55 - 60	53 - 58	57 - 62	55 - 60
Agente ativo de superfície	0,05 - 1,0	1,0 - 1,5	0,08 - 1,3	0,05 - 1,0	1,0 - 1,5	0,08 - 1,3
Agente neutralizante	0,7 - 1,0	0,4 - 0,7	0,5 - 0,8	0,7 - 1,0	0,4 - 0,7	0,5 - 0,8
Agente bloqueador	0	0,2 - 0,5	0,05 - 0,2	0,1 - 0,4	0	0
Agente antiespuma	0,3 - 0,6	0,1 - 0,4	0,2 - 0,5	0,3 - 0,6	0,1 - 0,4	0,2 - 0,5
Modificador de reologia	0,1 - 0,3	0,04 - 0,2	0,08 - 1,8	0,1 - 0,3	0,04 - 0,2	0,08 - 1,8
Antioxidante	0,3 - 0,6	0,6 - 0,9	0,4 - 0,7	0,3 - 0,6	0,6 - 0,9	0,4 - 0,7

No processo de mistura de pré-polímero, o pré-polímero pode ser preparado ao misturar materiais de partida, ou seja, o polioliol, o poliisocianato e o composto diol juntos em uma etapa e ao reagir em temperaturas de cerca de 50 °C a cerca de 100 °C por tempo adequado até que todos os grupos hidróxi

sejam essencialmente consumidos e um % de NCO desejado do grupo isocianato seja alcançado. Alternativamente, o referido pré-polímero pode ser produzido em duas etapas ao primeiro reagir um polioliol com excesso de poliisocianato, seguido de reagir com um composto diol até que um % de NCO
5 final desejado do pré-polímero seja alcançado. Por exemplo, o % de NCO pode variar a partir de cerca de 1,3 a cerca de 6.5, tal como a partir de cerca de 1,8 a cerca de 2,6. Significativamente, nenhum solvente orgânico é necessário, mas pode ser adicionado ou misturado com os materiais de partida antes, durante ou após a reação. Opcionalmente, um catalisador pode ser usado para facilitar
10 a formação do pré-polímero.

Em algumas modalidades, o pré-polímero inclui um polioliol, um poliisocianato, e um diol que são combinados juntos e proporcionados nas faixas percentuais de peso a seguir, com base no peso total do pré-polímero:

cerca de 34 % a cerca de 89 % de polioliol, incluindo a partir de
15 cerca de 61 % a cerca de 80 %;

cerca de 10 % a cerca de 59 % de poliisocianato, incluindo a partir de cerca de 18 % a cerca de 35 %; e

cerca de 1,0 % a cerca de 7.0 % de composto diol, incluindo a partir de cerca de 2.0 % a cerca de 4,0 %.

20 Um álcool monofuncional pode ser incluído com o pré-polímero de modo a controlar o peso molecular médio ponderal do polímero de poliuretanoúria na dispersão completa.

O pré-polímero preparado a partir do polioliol, poliisocianato, composto diol e opcionalmente um agente bloqueador tal como a álcool monofuncional, pode ser dotado de uma viscosidade volumétrica (com ou sem
25 solvente presente) abaixo de cerca de 6.000 poises (600 Pa.s), incluindo abaixo de cerca de 4.500 poises (450 Pa.s), medido pelo método queda de esfera a 40 °C. O referido pré-polímero, contendo grupos de ácido carboxílico

junto com as cadeias de polímero (a partir do composto diol), pode ser disperso com a dispersante de alta velocidade no meio de água desionizada que inclui pelo menos um agente neutralizante, para formar um sal iônico com o ácido, pelo menos um agente ativo de superfície (dispersante ou tensoativo iônico e/ou não-iônico), e, opcionalmente, pelo menos um componente de extensão de cadeia. Alternativamente, o agente neutralizante pode ser misturado com o pré-polímero antes de ser disperso no meio de água. Pelo menos um agente antiespumante e/ou agente antiespuma e/ou pelo menos um modificador reológico pode ser adicionado ao meio de água antes, durante, ou após o pré-polímero ser disperso

Dispersões aquosas de poliuretano que se inserem no âmbito da presente invenção podem ser dotadas de uma grande variedade de teores de sólidos dependendo do uso final desejado da dispersão. Exemplos adequados de teores de sólidos para as dispersões de algumas modalidades incluem a partir de cerca de 10 % a cerca de 50 % em peso, por exemplo, a partir de cerca de 30 % a cerca de 45 % em peso.

A viscosidade das dispersões aquosas de poliuretano pode também ser variada em uma ampla faixa a partir de cerca de 10 centipoises (0,01 Pa.s) a cerca de 100.000 centipoises (100 Pa.s) dependendo do processamento e das necessidades de aplicação. Por exemplo, em uma modalidade, a viscosidade está na faixa de cerca de 500 centipoises (0,5 Pa.s) a cerca de 30.000 centipoises (30 Pa.s). A viscosidade pode ser variada ao usar uma quantidade apropriada de agente espessante, tal como a partir de cerca de 0 a cerca de 2,0 % em peso, com base no peso total da dispersão aquosa.

No processo de solvente ou processo de acetona, um solvente orgânico pode também ser usado na preparação de filmes e dispersões de algumas modalidades. O solvente orgânico pode ser usado para reduzir

viscosidade do pré-polímero através de dissolução e diluição e/ou para ajudar a dispersão de partículas sólidas do composto diol dotado de um grupo de ácido carboxílico tal como ácido 2,2-dimetilpropiónico (DMPA) para aumentar a qualidade da dispersão. Pode também servir aos objetivos de aprimorar a uniformidade do filme tal como reduzir riscos e rachaduras no processo de revestimento/formação de filme.

Os solventes selecionados para os referidos objetivos são substancialmente ou completamente não-reativos a grupos isocianatos, estáveis em água, e apresentam uma capacidade de solubilização para DMPA, o sal formado de DMPA e trietilamina, e pré-polímero. Exemplos adequados de solventes incluem N- metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, éter dimetílico de dipropileno glicol, acetato de éter n-butílico de propileno glicol, N,N-dimetilacetamida, N,N-dimetilformamida, 2-propanona (acetona) e 2-butanona (metiletilcetona ou MEK).

No processo de solvente, a quantidade de solvente adicionada ao filmes/dispersão de algumas modalidades pode variar. Quando um solvente é incluído, faixas adequadas de solvente incluem quantidades de menos do que 50 % em peso da dispersão. Quantidades menores podem também ser usadas tal como menos do que 20 % em peso da dispersão, menos do que 10 % em peso da dispersão, menos do que 5 % em peso da dispersão e menos do que 3 % em peso da dispersão.

No processo de acetona, uma quantidade maior de solvente pode ser adicionada à composição de pré-polímero antes da preparação da dispersão. Alternativamente, o pré-polímero pode ser preparado no solvente. O solvente pode também ser removido a partir da dispersão após a dispersão do pré-polímero tal como a vácuo.

Há muitas maneiras de incorporar o solvente orgânico na dispersão em diferentes estágios do processo de fabricação, por exemplo:

1) O solvente pode ser adicionado a e misturado com o pré-polímero após a polimerização ser completada antes de transferir e dispersar o pré-polímero, o pré-polímero diluído contendo os grupos de ácido carboxílico (a partir do composto diol) na estrutura principal e grupos isocianatos nas extremidades da cadeia é neutralizado e cadeia estendida enquanto o mesmo é disperso em água.

2) O solvente pode ser adicionado e misturado com outros ingredientes tais como poliol, poliisocianato e composto diol para produzir um pré-polímero na solução, e então o referido pré-polímero contendo os grupos de ácido carboxílico na estrutura principal e grupos isocianatos nas extremidades da cadeia na solução é disperso em água e ao mesmo tempo que o mesmo é neutralizado e cadeia estendida.

3) O solvente pode ser adicionado com um sal neutralizado de um composto diol e um agente neutralizante e misturado com um poliol e poliisocianato para produzir o pré-polímero antes da dispersão.

4) O solvente pode ser misturado com TEA, e então adicionado ao pré-polímero formado antes da dispersão.

5) O solvente pode ser adicionado e misturado com o poliol, seguido pela adição do composto diol e agente neutralizante, e então o poliisocianato em sequência para um pré-polímero neutralizado em solução antes de dispersão.

6) O solvente pode também ser removido a partir da dispersão, especialmente no caso do processo de acetona.

As dispersões aquosas de poliuretano de algumas modalidades são particularmente adequadas para artigos adesivos formados, que podem ser usados para objetivos de ligação de tecido, laminação, e adesão quando aplicadas com calor e pressão por um período de tempo relativamente curto. Pressões podem, por exemplo, variar a partir de cerca de pressão atmosférica

a cerca de 60 psi (0,41 MPa) e o tempo pode variar a partir de menos do que cerca de um segundo a cerca de 30 minutos de acordo com o método de ligação usado.

Os referidos artigos formados podem ser produzidos por revestimento a dispersão em um papel de liberação e secagem para remover 5 água em temperaturas abaixo cerca de 100⁰C através de processos comercialmente oferecidos para formar um filme no papel. O referido filme pode ser uma única camada ou múltiplas camadas. os filmes de múltiplas camadas podem ser formados a partir da mesma dispersão ou de dispersão 10 diferente, aderidas juntas por um processo de laminação ou processo de revestimento sequencial ou processo de revestimento direto. As folhas de filme formadas podem ser fendias em tiras de largura desejada e enroladas em bobinas para uso posterior em aplicações para formar artigos de estirar, por exemplo, tecidos têxteis. Exemplos das referidas aplicações incluem: 15 construções de vestuário sem costura ou sem pontos; sem costura e reforços; marcas e embutidos ligados a vestuários; e aumento de estiramento / recuperação localizada. A adesão de ligação pode ser desenvolvida em uma temperatura que varia a partir de cerca de 100⁰C a cerca de 200⁰C, tal como a partir de cerca de 130⁰C a cerca de 200⁰C, por exemplo, a partir de cerca de 20 140⁰C a cerca de 180⁰C, em um período de 0,1 segundos a diversos minutos, por exemplo, menos do que cerca de um minuto. Máquinas de ligação típicas são Sew Free (comercialmente oferecida pela SewSystems em Leicester, England), máquina de bainha Macpi (comercialmente oferecida pela Macpi Group em Brescia, Italy), máquina de soldagem a ar quente Framis 25 (comercialmente oferecida pela Framis Italy, s p. a. em Milano, Italy). A referida ligação é esperada ser forte e durável quando exposta a uso repetido, lavagem, e estiramento numa vestimenta de tecido têxtil.

O revestimento, dispersão, filme ou artigo formado pode ser

pigmentado ou colorido e também pode ser usado como um elemento de design.

Adicionalmente, artigos com filmes ou dispersões laminadas podem ser moldados. Por exemplo, tecido pode ser moldado sob condições
5 apropriadas para o fio duro no tecido. Também, moldagem pode ser possível a temperatura que irá moldar o artigo formado ou dispersão, mas abaixo das temperaturas adequadas para moldagem do fio duro.

Laminação pode ser realizada para firmar um artigo formado de dispersão de poliuretanoúria preparado a partir da dispersão de
10 poliuretanoúria a um tecido usando qualquer método em que calor é aplicado à superfície do laminado. Métodos de aplicação de calor incluem, por exemplo, ultrassônico, calor direto, calor indireto, e microondas. A referida laminação direta pode proporcionar uma vantagem em vista de outros métodos usados na técnica em que o artigo formado pode não só ligar a um substrato por meio de
15 uma interação mecânica, mas também por meio de uma ligação química. Por exemplo, se o substrato for dotado de quaisquer grupos funcionais de hidrogênio reativos, os grupos podem reagir com os grupos isocianato e hidroxila na dispersão ou artigo formado, deste modo proporcionando uma ligação química entre o substrato e a dispersão ou artigo formado. A referida
20 ligação química da dispersão ou artigo formado ao substrato pode proporcionar uma ligação muito mais forte. A referida ligação pode ocorrer em artigos formados secos que são curados em um substrato ou em dispersões úmidas que são secas e curadas em uma etapa. Materiais sem um hidrogênio ativo incluem tecidos de polipropileno e qualquer coisa com um fluoropolímero ou
25 uma superfície com base em silicone. Materiais com um hidrogênio ativo incluem, por exemplo, náilon, algodão, poliéster, lã, seda, celulósicos, acetatos, metais, e acrílicos. Adicionalmente, artigos tratados com ácido, plasma, ou outra forma de gravação podem ser dotados de hidrogênios ativos para

adesão. Moléculas de coloração também podem ser dotadas de hidrogênios ativos para ligação.

Métodos e meios para aplicar as composições de poliuretanoúria de algumas modalidades incluem, mas não são limitados a: revestimento a rolo (incluindo revestimento a rolo inverso); uso de uma ferramenta de metal ou lâmina de faca (por exemplo, verter a dispersão em um substrato e então fundir a dispersão em uma espessura uniforme ao espalhar a mesma através do substrato usando uma ferramenta de metal, tal como uma lâmina de faca); pulverização (por exemplo, usando um frasco de bomba de pulverização); imersão; pintura; impressão; estampagem; e impregnação do artigo. Os referidos métodos podem ser usados para aplicar a dispersão diretamente em um substrato sem a necessidade de materiais adesivos adicionais e podem ser repetidos se camadas adicionais / mais pesadas forem necessárias. As dispersões podem ser aplicadas a quaisquer tecidos de tricô, tecidos ou não tecidos produzidos a partir de materiais misturados sintéticos, naturais, ou sintético / natural para objetivo de revestimento, ligação, laminação e adesão. A água na dispersão pode ser eliminada com secagem durante o processamento (por exemplo, por meio de secagem a ar ou uso de um forno), deixando a camada de poliuretano precipitada e coalescida nos tecidos para formar uma ligação adesiva.

Onde controle adicional do tamanho de partícula é desejado, ou onde a dispersão inclui partículas maiores que não são úteis para determinadas aplicações das dispersões, as dispersões podem ser filtradas. Tipos úteis de filtros incluem filtros auto-limpantes tais como aqueles oferecidos por Russell Finex, Pineville, NC e Eaton Filtration, Elizabeth, NJ. Os referidos filtros limpam a superfície do meio de filtragem para remover os sólidos depositados durante o processo de filtragem.

Um filme de algumas modalidades pode ser fixado a um substrato

ou auto-suporte (significando que o filme mantém sua estrutura na ausência de um substrato). Os referidos filmes são formados como um resultado de fundição e secagem das dispersões. As dispersões podem ser fundidas e secas em um substrato de qualquer material adequado incluindo, mas não limitados a, têxteis; tecidos, incluindo tecidos e tricôs; não tecidos; couro (real ou sintético); papel; metal; plástico; e lona.

Pelo menos um coagulante pode opcionalmente ser usado para controlar ou para minimizar a penetração de dispersões de acordo com a invenção em um tecido ou outro artigo. Exemplos de coagulantes que podem ser usados incluem nitrato de cálcio (incluindo nitrato de cálcio tetra hidratado), cloreto de cálcio, sulfato de alumínio (hidratado), acetato de magnésio, cloreto de zinco (hidratado) e nitrato de zinco.

Um exemplo de uma ferramenta que pode ser usada para aplicar dispersões é uma lâmina de faca. A lâmina de faca pode ser produzida de metal ou de qualquer outro material adequado. A lâmina de faca pode ser dotada de um espaço de uma largura e espessura predeterminada. O espaço pode variar em espessura, por exemplo, a partir de 0,2 mils a 50 mils, tal como a espessura de 5 mils, 10 mils, 15 mils, 25 mils, 30 mils, ou 45 mils.

A espessura de filmes, soluções, e dispersões pode variar dependendo da aplicação. No caso de artigos secos formados, a espessura final pode, por exemplo, variar a partir de cerca de 0,1 mil a cerca de 250 mil, tal como a partir de cerca de 0,5 mil a cerca de 25 mil, incluindo a partir de cerca de 1 a cerca de 6 mil (um mil = um milésimo de uma polegada). Exemplos adequados adicionais de espessuras incluem cerca de 0,5 mil a cerca de 12 mil, cerca de 0,5 a cerca de 10 mil, e cerca de 1,5 mil a cerca de 9 mil.

Para dispersões aquosas, quantidades adequadas são descritas pelo peso da dispersão sobre uma área de unidade. A quantidade usada pode,

por exemplo, variar a partir de cerca de 2,5 g/m² a cerca de 6,40 kg/m², tal como a partir de cerca de 12,7 a cerca de 635 g/m², incluindo a partir de cerca de 25,4 a cerca de 152,4 g/m².

Tipos de folhas planas e fitas que pode ser revestidas com dispersões e artigos formados que se inserem no âmbito da presente invenção incluem, mas são não limitados a: tecidos têxteis, incluindo tecidos e tricôs; não tecidos; couro (real ou sintético); papel, incluindo "papéis de liberação" especialmente revestidos, papéis encerados e papeis revestidos de silicone; metal; plástico; e lona.

Artigos finais que podem ser produzidos usando as dispersões e artigos formados que se inserem no âmbito da presente invenção incluem, mas são não limitados a: vestuário, que inclui qualquer tipo de vestimenta ou artigo de tecido; luvas tricotadas; estofamento; acessórios para cabelos; lençóis; carpete e forro de carpete; correias transportadoras; aplicações médicas, tais como bandagens de estiramento; itens de cuidados pessoais, incluindo produtos de incontinência e de higiene feminina; e calçados. Artigos revestidos com dispersão ou cobertos com filme ou fita podem ser usados como artigos de supressão de som.

Tecidos não elásticos laminados a artigos formados podem ser dotados de propriedades aprimoradas de estiramento e de recuperação e de moldagem.

Artigos compreendendo artigos formados, filme, fita, ou dispersão aquosa de poliuretano podem ser moldados. Os artigos podem ser produzidos com múltiplas camadas de substrato e artigo formado, filme, fita, ou dispersão. Os artigos de múltiplas camadas também podem ser moldados. Artigos moldados e não-moldados podem ser dotados de diferentes níveis de estiramento e recuperação. Os artigos moldados podem compreender uma vestimenta de modelagem do corpo ou de suporte de corpo, tal como um sutiã.

Exemplos de vestuário ou vestuários que podem ser produzidos usando as dispersões e artigos formados que se inserem no âmbito da presente invenção, incluem, mas não são limitados a: roupas de baixo, sutiã, calcinhas, lingerie, trajes de banho, modeladores, camisolas, meias, trajes de dormir, aventais, roupas de mergulho, gravatas, esfregões, trajes espaciais, uniformes, chapéus, ligas, protetor contra suor, cintos, roupas atléticas, roupas para atividades ao ar livre, roupas de chuva, jaquetas para clima frio, calças, camisas, vestidos, lusas, tops masculinos e femininos, suéter, colete, camisetas, calções, meias, meia alta, vestidos, blusas, aventais, terno, *bisht*, túnica, véu de muçulmanos, túnicas de muçulmanos, vestimenta de muçulmanos, burca, cabo, costumes, trajes de mergulho, *kilt*, quimono, jérseis, beca, vestuário de proteção, sari, sarongue, saias, polainas, estola, paletós, camisa-de-força, toga, meia-calça, toalha, uniforme, xale, colete de mergulho, vestuários de compressão médica, bandagens, estofamento de paletó, cintas, e todos os componentes nos mesmos.

Métodos para realizar e superar os problemas comuns no revestimento a rolo inverso são descritos em Walter, *et al.*, "Solving common coating flaws in Reverse Roll Coating," AIMCAL Fall Technical Conference (26-29 de Outubro de 2003), a descrição total da qual se encontra aqui incorporada por referência.

Outro aspecto da invenção é um artigo compreendendo o artigo formado e um substrato em que o artigo formado e o substrato são fixados para formar um laminado com o que o coeficiente de fricção do laminado elástico é maior do que aquele do substrato isoladamente. Exemplos do referido são uma cinta com um revestimento ou filme compreendendo a dispersão aquosa de poliuretano que evita o deslize da vestimenta a partir de outra vestimenta tal como uma blusa ou camisa, ou alternativamente evita o deslize da cinta na pele do usuário da vestimenta.

Outro aspecto da invenção é um artigo compreendendo uma composição de poliuretanoúrea e um substrato em que o módulo do artigo formado varia ao longo do comprimento, ou alternativamente da largura, do artigo. Por exemplo, um substrato tal como tecido pode ser tratado com dois
5 pés (61 cm) de uma composição de poliuretanoúrea tal como a uma fita adesiva de uma polegada (2,5 cm) de largura. Uma camada adicional de adesivo pode ser aplicada ao pintar três segmentos de duas polegadas (5 cm) por uma polegada ao longo do comprimento de uma fita adesiva de uma polegada de largura para formar uma estrutura compósita.

10 Artigo formado, por exemplo, filmes das dispersões aquosas de poliuretanoúrea, podem ser dotados das propriedades a seguir:

- consolidação após alongamento a partir de cerca de 0 a 10 %, por exemplo, a partir de cerca de 0 a 5 %, tipicamente a partir de cerca de 0 a cerca de 3 %,

- 15 - alongamento de cerca de 400 a cerca de 800 %, e
- tenacidade de cerca de 0,5 a cerca de 3 MPa.

Laminados preparados a partir de artigos e substratos podem ser dotados das propriedades a seguir:

- resistência a retirada após 50 lavagens em que pelo menos
20 50 % da resistência é mantida a partir da mesma antes da lavagem,

- permeabilidade de ar de pelo menos cerca de 0 a cerca de 0,5 cfm, e

- permeabilidade a vapor de umidade de pelo menos cerca de 0 a cerca de 300 g/m² por 24h.

25 EXEMPLOS

TERATH AN E[®] 1800 é um éter glicólico de politetrametileno linear (PTMEG), com um peso molecular médio numérico de 1.800 (comercialmente oferecido pela INVISTA S.a. r.L, de Wichita, KS);

Pluracol[®] HP 4000D é um éter glicólico de polipropileno hidroxila terminado primário linear, com um peso molecular médio numérico de 4000 (comercialmente oferecido pela BASF, Bruxelles, Belgium);

5 Mondur[®] ML é uma mistura de isômero de diisocianato de difenilmetano (MDI) contendo 50 - 60 % de isômero 2,4'-MDI e 50 - 40 % de isômero 4,4'-MDI (comercialmente oferecido pela Bayer, Baytown, TX);

Lupranate[®] MI é uma mistura de isômero de diisocianato de difenilmetano (MDI) contendo 45 - 55 % isômero de 2,4'-MDI e 55 - 45 % de isômero de 4,4'-MDI (comercialmente oferecido pela BASF, Wyandotte,
10 Michigan);

Isonate[®] 125MDR é uma pura mistura de diisocianato de difenilmetano (MDI) contendo 98 % de isômero de 4,4'-MDI e 2 % de isômero de 2,4'-MDI (comercialmente oferecido pela Dow Company, Midland, Michigan);
e

15 DMPA é ácido 2,2-dimetilpropiónico.

As amostras de pré-polímero a seguir foram preparadas com misturas de isômeros MDI, tais como Lupranate[®] MI e Mondur[®] ML, contendo um alto nível de 2,4'-MDI.

EXEMPLO 1

20 A preparação dos pré-polímeros foi conduzida em uma caixa equipada com luvas com atmosfera de nitrogênio. Uma caldeira de reação de vidro PYREX[®] de 2.000 mL, que foi equipada com um agitador orientado a pressão de ar, um manto de aquecimento, e um termopar de medição de temperatura, foi carregado com cerca de 382,5 gramas de Terathane[®] 1800
25 glicol e cerca de 12,5 gramas de DMPA. A referida mistura foi aquecida a cerca de 50 °C com agitação, seguido pela adição de cerca de 105 gramas de LUPRANATE[®] MI diisocianato. A mistura de reação foi então aquecida a cerca de 90 °C com agitação contínua e mantida a cerca de 90 °C por cerca de 120

minutos, após cujo tempo a reação foi completada, na medida em que o % de NCO da mistura declinou a um valor estável, a correspondência ao valor calculado (objetivo % de NCO de 1,914) do pré-polímero com grupos de extremidade isocianato. A viscosidade do pré-polímero foi determinada de acordo com o método geral de ASTM D1343-69 usando um Viscosímetro de Queda de Esfera Modelo DV-8 (vendido pela Duratech Corp., Waynesboro, VA) operado a cerca de 40 °C. O teor total da fração de isocianato, em termos de o percentual em peso dos grupos NCO, do pré-polímero glicol tampado foi medido pelo método de S. Siggia, "Quantitative Organic Analysis via Functional Group", 3rd Edition, Wiley & Sons, New York, pp. 559 - 561 (1963), a descrição total do qual se encontra aqui incorporada por referência.

EXEMPLO 2

O pré-polímero livre de solvente, como preparado de acordo com os procedimentos e composição descrita no Exemplo 1, foi usado para produzir a dispersão aquosa de poliuretanoúrea da presente invenção.

Um frasco de aço inoxidável de 2.000 mL foi carregado com cerca de 700 gramas de água desionizada, cerca de 15 gramas de dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), e cerca de 10 gramas de trietilamina (TEA). A referida mistura foi então resfriada com gelo/água a cerca de 5 °C e misturada com um misturador de laboratório de alto cisalhamento com cabeça de mistura rotor/estator (Ross, Model 100LC) a cerca de 5.000 rpm por cerca de 30 segundos. O pré-polímero viscoso, preparado da maneira do Exemplo 1 e contido em um cilindro tubular de metal, foi adicionado ao fundo da cabeça de mistura na solução aquosa através de tubo flexível com pressão de ar aplicada. A temperatura do pré-polímero foi mantida entre cerca de 50 °C e cerca de 70 °C. A corrente de pré-polímero extrudada foi dispersa e cadeia estendida com água sob mistura contínua de cerca de 5.000 rpm. Em um período de cerca de 50 minutos, a quantidade total de cerca de 540 gramas

de pré-polímero foi introduzida e dispersa em água. Imediatamente após o pré-polímero ser adicionado e disperso, a mistura dispersa foi carregada com cerca de 2 gramas de Additive 65 (comercialmente oferecido pela Dow Corning®, Midland Michigan) e cerca de 6 gramas de dietilamina (DEA). A mistura de reação foi então misturada por cerca de outros 30 minutos. A dispersão aquosa livre de solvente resultante foi branca leitosa e estável. A viscosidade da dispersão foi ajustada com a adição e mistura de agente espessante Hauthane HA 900 (comercialmente oferecido pela Hauthway, Lynn, Massachusetts) a um nível de cerca de 2,0 % em peso da dispersão aquosa. A dispersão viscosa foi então filtrada através de um filtro de malha de metal Bendiz de 40 micron e armazenado a temperatura ambiente para uso de fundição de filme ou laminação. A dispersão foi dotada de níveis de sólidos de 43 % e a viscosidade de cerca de 25.000 centipoises (25 Pa.s). O filme fundido a partir da referida dispersão foi macio, pegajoso e elastomérico.

15

EXEMPLO 3

O pré-polímero livre de solvente, como preparado de acordo com os procedimentos e composição descrita no Exemplo 1, foi usado para produzir a dispersão aquosa de poliuretanoúria da presente invenção.

Um frasco de aço inoxidável de 2.000 mL foi carregado com cerca de 900 gramas de água desionizada, cerca de 15 gramas de dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), e cerca de 10 gramas de trietilamina (TEA). A referida mistura foi então resfriada com gelo/água a cerca de 5 °C e misturados com a misturador de laboratório de alto cisalhamento com cabeça de mistura rotor/estator (Ross, Model 100LC) a cerca de 5.000 rpm por cerca de 30 segundos. O pré-polímero viscoso, preparado da maneira do Exemplo 1 e contido em um cilindro tubular de metal, foi adicionado ao fundo da cabeça de mistura na solução aquosa através de tubo flexível com pressão de ar aplicada. A temperatura do pré-polímero foi mantida entre cerca de 50 °C

25

e cerca de 70 °C. A corrente de pré-polímero extrudada foi dispersa e cadeia estendida com água sob mistura contínua de cerca de 5.000 rpm. no período de cerca de 50 minutos, a total quantidade de cerca de 540 gramas de pré-polímero foi introduzida e dispersa em água. Imediatamente após o pré-polímero ser adicionado e disperso, a mistura dispersa foi carregada com cerca de 2 gramas de Additive 65 (comercialmente oferecido pela Dow Corning®, Midland Michigan) e cerca de 6 gramas de dietilamina (DEA). A mistura de reação foi então misturada por cerca de outros 30 minutos. A dispersão aquosa livre de solvente resultante foi branca leitosa e estável. A dispersão viscosa foi então filtradas através de um filtro de malha de metal Bendiz de 40 micron e armazenado a temperatura ambiente para uso de fundição de filme ou laminação. A dispersão foi dotada de níveis de sólidos de 40 % e a viscosidade de cerca de 28 centipoises (0,03 Pa.s). O filme fundido a partir da referida dispersão foi macio, pegajoso e elastomérico.

15

EXEMPLO 4

Os procedimentos de preparação foram os mesmos que para o Exemplo 2, exceto que DEA não foi adicionada na dispersão após o pré-polímero ser misturado. Inicialmente, a dispersão não pareceu ser diferente a partir do Exemplo 2. Quando fundida e seca, um filme elástico foi formado.

20

EXEMPLO 5

A um reator revestido de 35 galões foi carregado 41,25 kg de TERATH ANE® 1800 glicol (produto comercial de Invista), e misturado com 0,20 kg de 1-hexanol (produto comercial de JT. Baker), seguido pela adição de 1,35 kg de poeira Bis-MPA® (produto comercial de GEO) a 40 °C. A temperatura do reator foi elevada a 70 °C por 30 minutos, enquanto Bis- MPA® foi sendo disperso e dissolvido no glicol com vigorosa agitação. Então, 11,32 kg de LUPRANATE® MI foi carregado ao reator. A mistura de reação foi permitida reagir com agitação em temperaturas entre 89 a 99 °C por 120 minutos em

atmosfera de N₂. As amostras de pré-polímero foram obtidas para % de NCO e medições de viscosidade, que foram determinadas ser 1,739 de % de NCO pelo método de titulação e 4782 poises (478,2 Pa.s) pelo método de queda de esfera a 40 °C respectivamente. O pré-polímero foi resfriado a 85 °C, e foi então disperso na mistura a 10 °C contendo 72,09 kg de água desionizada, 1,439 kg de tensoativo NACCONOL[®] 90G (produto comercial de Stepan), 0,076 kg de DEE FO[®] 3000 (produto comercial de Munzing/Ultra Aditivos) e 0,935 kg de trietilamina. Um dispersante rotor/estator de alto cisalhamento fabricado por Charles Ross & Son Company equipado em um tanque de 55 galões foi usado para dispersão, enquanto o pré-polímero foi alimentado em múltiplas correntes ao fundo da cabeça do dispersante. A dispersão foi completada em um período de 30 minutos. Após continuada dispersão por mais 10 minutos, 0,362 kg de agente antiespumante Additive 65 (produto comercial de Dow Coming) foi adicionado e misturado na dispersão. A dispersão leitosa foi adicionalmente misturada durante a noite a uma temperatura de 25 ± 5 °C para completamente completar a reação de extensão de cadeia. A referida dispersão assim produzida (com um nível de sólidos de 39,72 % e uma viscosidade de Brookfield de 20 centipoises, 0,02 Pa.s) foi então filtrada através de um filtro auto-limpante (Model 803 de comprimento único em-linha 30400 da Russell Finex Inc.) com uma tela de 100 micron. A dispersão filtrada foi coletada em um tambor e foi misturada com 0,770 kg de antioxidante LOWINOX[®] GP-45 (produto comercial de Great Lakes) e espessada com espessante HA-900 (produto comercial de Hauthaway) a 2500 centipoises (2,5 Pa.s). A dispersão foi filtrada de novo através de uma tela de 100 micron para aplicações de revestimento. O filme de polímero revestido foi dotado de um peso molecular médio ponderal de 93.450, um peso molecular médio numérico de 31.850, e uma polidispersidade de 2,93 como medido por GPC.

EXEMPLO 6

Os mesmos procedimentos como descrito no Exemplo 5 foram usadas, exceto em que a quantidade de hexanol foi reduzida a 5,0 gramas. O filme de polímero revestido a partir da referida dispersão foi dotado de um peso molecular médio ponderal de 198.650, um peso molecular médio numérico de 53.400, e uma polidispersidade de 3,72 como medido por GPC.

Embora tenha sido descrito o que atualmente se acredita ser as modalidades preferidas da invenção, aqueles versados na técnica reconhecerão que mudanças e modificações podem ser produzidas nas mesmas sem se desviar do espírito da invenção, e se pretende incluir todas as referidas mudanças e modificações como estando inseridas no verdadeiro âmbito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão compreende um polímero que é o produto de reação de:

5 (a) pelo menos um poliol selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos e combinações dos mesmos, em que o poliol é dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000;

(b) um poliisocianato compreendendo um membro selecionado a partir do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos
10 alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos;

(c) pelo menos um composto diol compreendendo: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de
15 reagir com o poliisocianato;

(d) um agente neutralizante;

(e) um extensor de cadeia;

(f) um agente bloqueador para grupos isocianato compreendendo pelo menos um álcool mono-funcional; e

20 pelo menos um agente ativo de superfície.

2. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão é substancialmente livre de solvente adicionado.

3. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1,
25 caracterizada pelo fato de que o referido poliol é dotado de peso molecular médio numérico de 600 a 3500.

4. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido álcool mono-funcional compreende

pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em álcoois primários alifáticos e cicloalifáticos e álcoois secundários com 1 a 18 carbonos, fenol, fenóis substituídos, fenóis alquil etoxilados e álcoois graxos etoxilados com peso molecular menor do que 750, hidróxiaminas, aminas terciárias
5 hidróximetil e hidróxietil substituídas, compostos heterocíclicos hidróximetil e hidróxietil substituídos, e combinações dos mesmos.

5. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido álcool mono-funcional compreende pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em álcool
10 furfurílico, álcool tetrahidrofurfurílico, N-(2-hidróxietil)succinimida, 4-(2-hidróxietil)morfolina, metanol, etanol, butanol, álcool neopentílico, hexanol, ciclohexanol, ciclohexanometanol, álcool benzílico, octanol, octadecanol, N,N-dietilhidroxilamina, 2-(dietilamino)etanol, 2-dimetilaminoetanol, e 4-piperidinaetanol, e combinações dos mesmos.

15 6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliálcool compreende um poli(éter tetrametileno)glicol dotado de peso molecular médio numérico de 1400 a 2400.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o extensor de cadeia é selecionado a partir de
20 água, um extensor de cadeia diamina e combinações dos mesmos.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o referido poliisocianato compreende uma mistura de isômeros 4,4'- e 2,4'-metileno bis(fenil isocianato) (MDI), em que a proporção de isômeros 4,4'-MDI para 2,4'-MDI varia a partir de 65:35 a 35:65.

25 9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o diol é selecionado a partir do grupo que consiste em ácido 2,2-dimetilpropiónico (DMPA), ácido 2,2-dimetilbutanóico, ácido 2,2-dimetilvalérico, e combinações dos mesmos.

10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão compreende um polímero de poliuretanoúrea dotado de um peso molecular médio ponderal a partir de cerca de 40.000 a cerca de 250.000.

5 11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão compreende um polímero de poliuretanoúrea dotado de um peso molecular médio ponderal a partir de cerca de 40.000 a cerca de 150.000.

10 12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente neutralizante compreende pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em aminas terciárias e hidróxidos de metal alcalino; e o pelo menos um agente bloqueador é selecionado a partir do grupo que consiste em N,N-dietilamina, N-etil-N-propilamina, N,N-diisopropilamina, N-terc-butil-N-metilamina, N-terc-butil-N-benzilamina, N,N-diciclohexilamina, N-etil-N-isopropilamina, N-terc-butil-N-isopropilamina, N-isopropil-N-ciclohexilamina, N-etil-N-ciclohexilamina, N,N-dietanolamina, e 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

15 13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente ativo de superfície compreende pelo menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em dodecil sulfato de sódio, dioctilssulfosuccinato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de sódio, alquilfenóis etoxilados, brometo de lauril piridino, álcoois graxos etoxilados, fosfatos poliéter, fosfato ésteres modificados.

20 14. COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOÚREA, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão compreende um polímero que é o produto de reação de uma composição compreendendo uma composição de pré-polímero, um agente neutralizante e um extensor de cadeia; em que a referida composição de pré-

polímero é o produto de reação de uma composição compreendendo um polioliol, um poliisocianato, um diol, e um agente bloqueador.

15 15. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o referido polioliol é selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o polioliol é dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000.

10 16. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o referido polioliol é selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o polioliol é dotado de uma peso molecular médio numérico de 600 a 3500.

15 17. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o referido poliisocianato compreende um membro selecionado a partir do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos.

20 18. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o referido composto diol compreende: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com o poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato.

19. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o referido agente bloqueador para grupos isocianato compreende pelo menos um álcool mono-funcional.

25 20. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a composição de pré-polímero é dotada de uma viscosidade volumétrica a partir de 500 a 6.000 poises (50 a 600 Pa.s), medido pelo método de queda de esfera a 40 °C.

21. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a composição de pré-polímero é preparada na ausência de solvente adicionado.

22. MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) preparar uma composição de pré-polímero compreendendo o produto de reação de:

(i) pelo menos um poliol selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o poliol é dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000;

(ii) um poliisocianato compreendendo um membro selecionado a partir do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos;

(iii) pelo menos um composto diol compreendendo: (i) grupos hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato;

(b) dispersar o pré-polímero em uma composição aquosa compreendendo um agente neutralizante e um tensoativo;

(c) estender a cadeia do pré-polímero para formar a dispersão de poliuretanouréia em que o polímero de poliuretanouréia é dotado de um peso molecular médio ponderal a partir de cerca de 40.000 a cerca de 250.000; e

(d) controlar o peso molecular do polímero através do uso de um agente bloqueador para grupos isocianato.

23. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado

pelo fato de que o referido controle do peso molecular inclui controlar o peso molecular médio ponderal e controlar a distribuição do peso molecular do polímero.

24. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o referido agente bloqueador é selecionado a partir de um álcool monofuncional, uma amina monofuncional amina, e combinações dos mesmos.

25. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o referido agente bloqueador é adicionado a referida composição de pré-polímero, a referida composição aquosa ou a ambos.

26. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 22, caracterizado pelo fato de que o referido agente bloqueador é pelo menos um álcool monofuncional e o referido agente bloqueador é adicionado a referida composição de pré-polímero em um momento selecionado a partir de (a) antes da formação do referido pré-polímero, (b) após a formação do referido pré-polímero, (c) durante a formação do referido pré-polímero, e combinações dos mesmos.

27. COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E UM SUBSTRATO, caracterizada pelo fato de que a referida dispersão compreende um polímero que é o produto de reação de:

- (a) pelo menos um poliol selecionado a partir de poliéteres, poliésteres, policarbonatos, e combinações dos mesmos, em que o poliol é dotado de um peso molecular médio numérico de 600 a 4000;
- (b) um poliisocianato compreendendo um membro selecionado a partir do grupo que consiste em diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos, e combinações dos mesmos;
- (c) pelo menos um composto diol compreendendo: (i) grupos

hidróxi capazes de reagir com poliisocianato, e (ii) pelo menos um grupo de ácido carboxílico capaz de formar um sal em consequência da neutralização, em que o referido pelo menos um grupo de ácido carboxílico é incapaz de reagir com o poliisocianato;

- 5
- (d) um agente neutralizante;
 - (e) um extensor de cadeia;
 - (f) um agente bloqueador para grupos isocianato compreendendo pelo menos um álcool monofuncional; e pelo menos um agente ativo de superfície.

RESUMO

**“COMPOSIÇÕES COMPREENDENDO UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA, MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO
5 UMA DISPERSÃO AQUOSA DE POLIURETANOURÉIA E UM SUBSTRATO”**

A presente invenção está relacionada a composições de poliuretanoúria que incluem dispersões aquosas de poliuretanoúria. As dispersões podem ser preparadas com solvente ou na ausência de qualquer solvente adicionado. Filmes e outros artigos formados podem ser preparados a
10 partir das dispersões por um método de fundição e secagem e opcionalmente incluído com um substrato incluindo papel, tecido ou vestuários.