

INFLUÊNCIA DO TIPO DE DIISOCIANATO E TIPO DE POLIOL NAS PROPRIEDADES DE DISPERSÕES AQUOSAS DE POLIURETANO

V. M. S. de OLIVEIRA¹, R. LIGABUE² e R. ROCHA²

¹Universidade Federal Do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

²Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais

E-mail para contato: vitmso@hotmail.com

RESUMO – A crescente preocupação com o meio ambiente tem despertado interesse em dispersões aquosas de poliuretano (PUDs), utilizadas em revestimentos, adesivos e selantes, por substituir compostos orgânicos voláteis por água em sua composição. Os parâmetros reacionais alteram as propriedades das PUDs, tais como massa molar, viscosidade e tamanho de partícula. O presente trabalho pretende verificar como a natureza do diisocianato e do polioliol influenciam essas propriedades. Para tanto, foram utilizados dois diisocianatos: tetrametilxileno diisocianato (TMXDI) e isoforona diisocianato (IPDI) e diferentes poliolióis. As PUDs foram sintetizadas pelo processo do pré-polímero e caracterizadas. O espectro de infravermelho deste material apresentou banda de carbonila e bandas características do grupo uretano (NH-COO). O filme polimérico das PUDs sintetizadas possuem massa molar ponderal média em torno de 20000–100000 g/mol. A viscosidade obtida das PUDs possui valores entre 5500–100000 mPa.s enquanto o tamanho de partícula médio está entre 72–227 nm.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de dispersões aquosas de poliuretano (PUDs, do inglês *polyurethane dispersions*) tem sido motivado pelas novas exigências ambientais que visam reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs, do inglês, *volatile organic compounds*) (Cakić *et al.*, 2010, Garcia-Pacios *et al.*, 2013 e Patel *et al.*, 2010). Esses produtos apresentam muitas vantagens frente aos produtos convencionais base solvente, como por exemplo, a baixa viscosidade e boa aplicabilidade, segundo Cakić *et al.* (2010), podendo serem empregados em formulações de adesivos, revestimentos (Garcia-Pacios *et al.*, 2013) e tintas base água (Fang *et al.*, 2014).

Os poliuretanos (PUs) são produzidos pela reação de policondensação de um isocianato (di ou polifuncional) com um polioliol (polímeros de diversas funções com grupos hidroxila terminais) e outros reagentes como extensores de cadeia e catalisadores. Para que um polímero PU seja disperso em água é necessário inserir, em sua cadeia polimérica, grupos hidrofílicos, que atuam como emulsificante interno. Em água, o efeito estabilizador dos sítios iônicos é devido à formação de diminutas esferas

que contém um núcleo de segmentos agregados hidrofóbicos em uma camada fronteira carregando os grupos iônicos. O resultado é um surpreendente hidrosol ou dispersão aquosa, segundo Pérez-Limiñana (2005).

Para a síntese de PUDs, uma razão NCO/OH maior que 1,5 é normalmente utilizada, resultando em um pré-polímero com grupos NCO terminais e posteriormente é realizada a extensão de cadeia formando grupos uretano. De acordo com Cakić et al. (2010) extensores de cadeia de baixa massa molar (MM) hidroxilados ou terminados em amins fornecem importante função na morfologia de fibras poliuretanas, elastômeros, adesivos entre outros. As propriedades de PUDs termoplásticas são geralmente determinadas pela interação entre os segmentos rígidos e flexíveis e pela interação entre os grupos iônicos. Os segmentos flexíveis (i.e. cadeia do polioliol) fornecem flexibilidade ao poliuretano, enquanto os segmentos rígidos (formado pela reação entre o isocianato e o extensor de cadeia) são duros e mais polares e possuem menor massa molecular (Garcia-Pacios *et al.*, 2013).

Este trabalho objetivou avaliar a influência dos precursores, diisocianato e polioliol, nas propriedades da PUD, tais como, massa molar, viscosidade, tamanho de partícula e distribuição de tamanho de partícula de PUDs.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de síntese de dispersões aquosas de poliuretano (PUDs) foram realizadas em um reator de vidro, equipado com agitação mecânica, controle de temperatura, condensador de refluxo e entrada de gás inerte (N₂). Em todas as reações se utilizou excesso de diisocianato (razão equimolar NCO/OH 1,7), 5 % de emulsificante interno, 90 % de extensão de cadeia e 120 % de neutralização. Todos os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

Para avaliar a influência do tipo de diisocianato e tipo de polioliol nas propriedades de PUDs, foram sintetizadas cinco PUDs, conforme indica a Tabela 1. Foram utilizados dois diisocianatos, o isofozona diisocianato (IPDI, da Bayer, pureza 99,5 %, funcionalidade 2) e o *meta*-tetrametilxileno diisocianato (TMXDI, da Cytec, pureza 98,1 %, funcionalidade 2) e quatro tipos de polióis, todos poliésteres, cujas características são também mostradas na Tabela 1.

| Dispersões | Poliol | MM do polioliol (g/mol) | Funcionalidade do polioliol | Diisocianato |
|------------|----------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------|
| PUD 1 | Poliéster linear A | 1000 | 2 | TMXDI |
| PUD 2 | Poliéster linear B | 500 | 2 | TMXDI |
| PUD 3 | Poliéster linear C | 2760 | 2,5 | TMXDI |
| PUD 4 | Poliéster ramificado | 2000 | 2 | TMXDI |
| PUD 5 | Poliéster linear A | 1000 | 2 | IPDI |

Obs.: MM = massamolar. Proveniências dos polióis poliésteres: A, Degussa; B, King; C, sintetizado e o ramificado, Uniquema.

2.1. Síntese de PUD

Em uma reação típica, utilizando o processo do pré-polímero, o reator foi carregado com o poliálcool poliéster, o emulsificante interno, ácido dimetilol propiônico, DMPA (Rudnik; funcionalidade = 2) e o catalisador dibutil dilaurato de estanho, DBTDL (Miracema-Nuodex Ind.) sob atmosfera inerte.

Atingindo-se a temperatura desejada (80 °C para TMXDI e 60°C para IPDI), foi adicionado lentamente o diisocianato, através de um funil de adição. Após, a temperatura foi elevada até 110 °C e procedeu-se a reação fazendo-se o controle do residual de NCO através da titulação com *n*-dibutilamina (Subramani, 2004 e Moss, 1997). A reação foi considerada completa quando o teor de NCO residual foi estabilizado. Em seguida, com a temperatura reduzida para valores abaixo de 40 °C, adicionou-se 5 – 10 % em massa de acetona para reduzir a viscosidade do meio e, após foi realizada a etapa de neutralização através da adição de trietilamina, TEA. Posteriormente, seguiu-se a etapa da dispersão e extensão de cadeia, que consiste em pesar, em um béquer de 1000 mL, água deionizada e o extensor de cadeia etilenodiamina, EDA (Vetec; pureza = 98 %), e a essa solução, sob agitação vigorosa (800 – 1500 rpm), com um funil de adição foi adicionado o pré-polímero, à temperatura próxima da ambiente.

Após a dispersão, os solventes orgânicos foram retirados com o auxílio de um rotovapor ou com uma linha de vácuo até a obtenção do teor de sólidos calculado para a quantidade de água adicionada (teor de sólidos de ~ 40 %).

2.2. Técnicas de caracterização

As PUDs sintetizadas foram caracterizadas por análise de teor de sólidos, ou não voláteis (NV), que consiste em pesar uma pequena amostra antes e depois de colocadas na estufa a 105 °C por 24 h; medidas de pH, realizadas a 20 °C em um equipamento QUIMIS modelo 400 A, com eletrodo combinado; viscosidade Brookfield, utilizando um viscosímetro Brookfield DV-II Prime, a 20° C, utilizando spindles SC4-21, SC4-21 e SC4-29 e com velocidade de rotação de 50 rpm; tamanho de partícula médio e distribuição de tamanho de partícula, realizadas em um Dispersion Analyser LUMiSizer, a 25 °C, utilizando célula quadrática de vidro de 10 mm x 10 mm, as análises desses resultados foram obtidos com o auxílio do *software* SEPView. Os filmes das PUDs sintetizadas foram solubilizados em tetraidrofurano (THF) e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV) em um equipamento Perkin Elmer Instruments Spectrum One FT-IR Spectrometer Hair Sampling Accessory, no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹, com o acessório de refletância total atenuada (ATR) utilizando uma célula de seleno de zinco; e cromatografia de permeação em gel (GPC) utilizando um cromatógrafo da Waters Instruments equipado com bomba isocrática 1515 (eluente: THF, fluxo: 1 mL/min, set de colunas Styragel (temperatura das colunas: 40 °C) e detector de índice de refração 2414 (temperatura do detector: 35 °C). Esses filmes foram preparados em uma placa de vidro, aplicados com um extensômetro de 100 µm e secos ao ar por uma semana.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Espectroscopia vibracional no infravermelho

As PUDs sintetizadas foram caracterizadas através da técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), sendo as atribuições das bandas realizadas em comparação aos valores das frequências características para os grupos presentes na molécula, de acordo com a literatura (Silverstein, 1994). A Figura 1 apresenta os espectros de IV típicos de filmes de PUDs sintetizadas com o polioli poliéster A e TMXDI (a) e IPDI (b), respectivamente e na Tabela 2 são apresentadas as atribuições das bandas características para os filmes das respectivas PUDs.

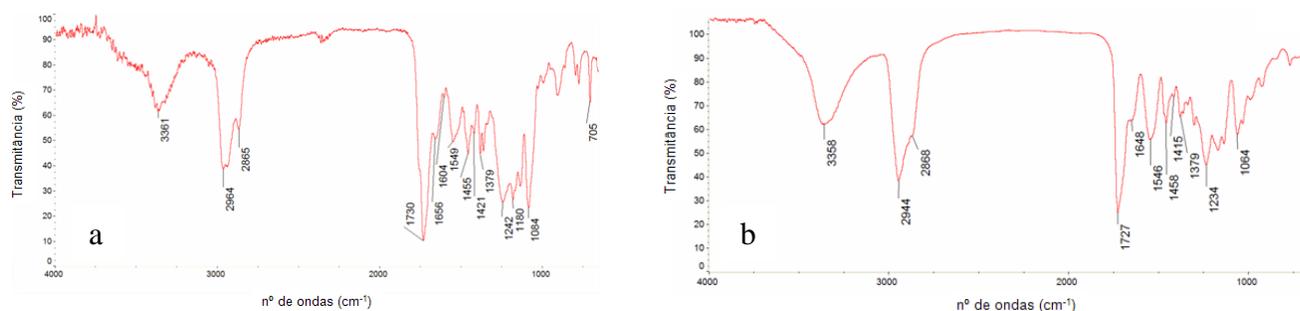


Figura 1. (a) Espectro de IV do filme da PUD 1, sintetizadas com o polioli poliéster linear A e TMXDI e (b) Espectro de IV do filme da PUD 5, sintetizada com o polioli poliéster linear A e IPDI.

Tabela 2. Atribuição das bandas no espectro de IV das PUDs 1 e 5.

| PUD 1 n° de ondas (cm ⁻¹) | PUD 5 n° de ondas (cm ⁻¹) | Atribuição |
|--|--|--|
| 3361 | 3358 | ν_s NH (uretano) |
| 2964 e 2865 | 2944 e 2868 | ν_{as} CH ₃ e ν_s CH ₃ |
| 1730 | 1727 | ν C=O (uretano + éster) |
| 1656 | 1648 | ν_{as} COO ⁻ (DMPA) + ν C=O (uréia) |
| 1604 | - | ν C=C (anel aromático) |
| 1549 | 1546 | ν CN + δ NH (uretano) |
| 1455 | 1458 | δ_{as} CH ₃ |
| 1421 | 1415 | ν_s COO ⁻ (DMPA) |
| 1379 | 1379 | δ_s CH ₃ |
| 1242 | 1234 | ν CO-O (éster/uretano) |
| 1180 | - | ν C-O-C (éster) |
| 1084 | 1084 | ν_s N-CO-O + ν C-O-C |
| 705 | - | ω =C-H (TMXDI) |

Os espectros de IV, mostrados nas Figuras 1, referentes aos filmes de PUDs obtidos do poliéster linear A e os diisocianatos TMXDI (a) e IPDI (b), apresentam banda característica da ligação N–H de uretano em 3361 cm^{-1} (para TMXDI) e 3358 cm^{-1} (para IPDI). A banda característica do grupo NCO livre residual em torno de 2115 cm^{-1} não é encontrada nos dois espectros, confirmando a reação total entre os grupos NCO do diisocianato com o polioli e com o extensor de cadeia, o que é desejado, já que NCO livre é tóxico e a existência de NCO livre pode gerar reações secundárias indesejáveis (por exemplo, com a água gerando ácido carbâmico que se decompõe para dar como produto final uréia e biureto, segundo Chattopaddhyay (2007)). Nas regiões de 2964 cm^{-1} e 2865 cm^{-1} , na Figura 1a, e 2944 cm^{-1} e 2868 cm^{-1} , na Figura 1b, observam-se as bandas características de estiramento assimétrico e simétrico de CH_3 , respectivamente. Um alargamento na banda atribuída ao estiramento C=O (uretano) (1730 cm^{-1}) é observado no espectro apresentado na Figura 1a, em função da sobreposição com a banda de estiramento C=O de grupo éster. No espectro apresentado na Figura 1b essa banda deslocou-se para 1727 cm^{-1} . Outra banda característica pode ser observada em 1656 cm^{-1} (Figura 1a) e 1648 cm^{-1} (Figura 1b) referente ao estiramento assimétrico COO^- proveniente do DMPA e estiramento C=O devido à uréia. Em 1421 cm^{-1} (Figura 1a) e 1415 cm^{-1} (Figura 1b) aparece uma banda de baixa intensidade característica do estiramento simétrico COO^- do DMPA. As bandas características das ligações (CO–O) e (C–O–C) de poliéster ocorrem em 1242 cm^{-1} e 1180 cm^{-1} , respectivamente, na Figura 1a. Na Figura 1b, a banda de estiramento em 1234 cm^{-1} pode ser atribuída à ligação (CO–O) de uretano. Na região de 1084 cm^{-1} (Figura 1a) e 1064 cm^{-1} (Figura 1b) tem-se uma banda de média intensidade característica do grupo N–CO–O de uretano (Otts, 2005). Em 1604 e 705 cm^{-1} (Figura 1a) aparecem duas bandas de baixa intensidade características, respectivamente, ao estiramento da ligação C=C e a deformação fora do plano da ligação C=C–H de anel aromático. Essas duas últimas bandas não são evidentes na Figura 1b, já que na PUD sintetizadas com IPDI não existe anel aromático.

3.2. Teor de sólidos, pH, massa molar, tamanho de partícula e viscosidade

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises de teor de sólidos, pH, cromatografia de permeação em gel (GPC), que fornece a massa molar numérica média (Mn), a massa molar ponderal média (Mw) e o índice de polidispersão (IP), tamanho de partícula (T.P.) e viscosidade das PUDs sintetizadas.

Tabela 3. Resultados das análises.

| Dispersão | NV (%) | pH | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | I.P. | T.P. (nm) | Viscosidade (mPa.s) |
|-----------|--------|----|---------------|---------------|------|--------------|------------------------|
| PUD 1 | 45 | 8 | 23065 | 44228 | 1,92 | 227 | 19500 |
| PUD 2 | 42 | 8 | 12490 | 22706 | 1,82 | 99 | 18800 |
| PUD 3 | 38 | 9 | 32243 | 73480 | 2,28 | 212 | 84000 |
| PUD 4 | 44 | * | 17714 | 35638 | 2,01 | 163 | >100000 |
| PUD 5 | 35 | 9 | 36670 | 103756 | 2,83 | 72 | 5500 |

NV: não voláteis, I.P.: índice de polidispersão, T.P.: tamanho de partícula. *Análise não realizada devido à alta viscosidade.

As dispersões sintetizadas apresentaram teor de sólidos (não voláteis) entre 35 e 45 %. O teor de sólidos influencia muito a viscosidade da dispersão. De acordo com a literatura, o aumento da viscosidade nas dispersões PU pode ser explicado, em parte, pelo alto teor de sólidos, onde para valores $\geq 42\%$ a viscosidade aumenta fortemente. Este fato pode ser explicado pelo comportamento típico de formação de estrutura fractal ou gel, que é atribuída à forte interação entre as partículas, levando a um empacotamento das mesmas (Nanda, 2006 e Madbouly, 2005). Além do teor de sólidos, parâmetros como tamanho de partícula médio e massa molar do polioliol utilizado na síntese de PUDs também apresentam influência em sua viscosidade. Os pHs das dispersões ficaram em torno de 8 e 9, dentro da faixa descrita na literatura para formar uma dispersão estável (Koutsky, 1970). Esses pHs são levemente alcalinos devido a adição de excesso de TEA na etapa da neutralização dos grupos iônicos.

Tipo de polioliol: Dentre as PUDs sintetizadas com TMXDI, o polímero PU de maior massa molar (MM) foi obtido com o polioliol poliéster linear C, de MM = 2760 g/mol (PUD 3) mostrando, como era de se esperar, que quanto maior a MM do polioliol utilizado maior será a MM do polímero PU formado.

Os valores de viscosidade destas PUDs aumentam com o aumento da massa molar do polioliol, como consequência de um aumento na MM do PU formado (Tabela 3). Para a PUD 3, onde se utilizou o polioliol poliéster linear C (MM = 2760 g/mol) a alta viscosidade encontrada deve ser devido à formação de partículas grosseiras, pois, geralmente, há uma ampla e heterogênea distribuição de tamanho de partícula médio (alta polidispersidade) em termos de volume na dispersão. Isto pode explicar a viscosidade excessiva do pré-polímero durante a etapa de dispersão, onde a dispersão do pré-polímero se torna mais difícil produzindo partículas alongadas (Pérez-Liminãna, 2005). Este fato é confirmado pelo alto valor de tamanho de partícula médio encontrado para esta PUD. Outro fator que auxilia no aumento da MM do polímero PU na PUD 3 é a funcionalidade maior do poliéster linear C (2,5), possibilitando a formação de uma rede polimérica de mais alta massa molar, o que é confirmado pelo valor do Mw desta PUD (73480 g/mol), bastante superior ao valor de Mw das demais PUDs, sintetizadas com TMXDI e diferentes poliols.

A PUD 4, sintetizada com o polioliol poliéster ramificado (MM = 2000 g/mol), apresentou um Mw menor (35638 g/mol) que as PUDs sintetizadas com poliésteres lineares, como a PUD 1 (44228 g/mol), sintetizada com polioliol de MM = 1000 g/mol. Entretanto, o tamanho de partícula diminuiu e a viscosidade aumentou bruscamente na PUD 4. Este fato pode ser explicado através de dois efeitos relacionados com a estrutura do polioliol: (a) quanto menor o tamanho de partícula, maior a viscosidade de PUDs; (b) as ramificações do poliéster podem influenciar negativamente no crescimento da cadeia e na movimentação dessas cadeias, dificultando o fluxo, ou seja, aumentando a viscosidade, conforme dados descritos na literatura (Subramani, 2004 e Nanda, 2006). O índice de polidispersão (I.P.) é bastante próximo em todas as PUDs, o que significa que o fato de diferentes MM ou se estes são lineares ou ramificados não altera significativamente a relação Mw e Mn.

Tipo de diisocianato: A PUD 5, sintetizada com o diisocianato IPDI, apresentou valor de massa molar ponderal média significativamente maior (103756 g/mol) que todas as outras dispersões (22706 – 73480 g/mol), sintetizadas com TMXDI, confirmando a maior reatividade do IPDI. Grupos receptores de elétrons ligados ao grupamento NCO aumentam a reatividade dos diisocianatos e os

doadores a reduzem, por isso diisocianatos aromáticos são mais reativos do que os alifáticos (Oliveira, 2008). O TMXDI não é considerado diisocianato aromático, pois os grupos NCO não estão diretamente ligados ao anel. Substituintes volumosos próximos do sítio de reação diminuem a velocidade da reação. Assim, os grupos NCO do IPDI que são ligados a átomos de carbono primário e secundário possuem reatividades diferentes de acordo com Vilar (2005). O TMXDI é um diisocianato terciário e, devido ao impedimento estérico dos grupos NCO ligados ao átomo de carbono, possui baixa reatividade, notavelmente com a água, o que possibilita seu emprego em sistemas reativos dispersos em água (Vilar, 2005). A PUD 5, sintetizada com IPDI, apresentou o menor tamanho de partícula (72 nm), sendo indicada para aplicações onde se requer profunda penetração no substrato. Tamanhos de partícula maiores são preferíveis para facilitar a secagem rápida, como é o caso da PUD 1 (227 nm).

Os resultados de tamanho de partícula médio das PUDs sintetizadas com TMXDI e diferentes polióis estão dados, também na Tabela 3, porém os valores apresentados são valores médios. Uma informação também importante é a distribuição do tamanho de partícula. É notável a ampla e heterogênea distribuição de tamanho de partícula médio em todas as PUDs sintetizadas, o que influencia significativamente na viscosidade da dispersão produzida. Este fato é confirmado na literatura, que apresenta uma maior heterogeneidade na distribuição de partículas em termos de volume, e essa maior dispersão pode ser devida a excessiva viscosidade do pré-polímero durante a etapa de dispersão na produção da partícula iônica, produzindo partículas com formas mais alongadas, as quais são responsáveis pelas diferentes medidas de tamanho de partícula (Pérez-Limiñana, 2005).

4. CONCLUSÃO

A PUD 5, sintetizada com o diisocianato IPDI apresentou maior massa molar ponderal média (103756 g/mol), devido a maior reatividade do IPDI quando comparado com o diisocianato TMXDI. Além disso, a PUD 5 apresentou o menor valor de tamanho de partícula e, contrário ao esperado, uma viscosidade relativamente baixa, o que pode ser atribuído ao menor teor de sólidos dessa PUD (35 %). As PUDs sintetizadas com TMXDI possuem massa molar ponderal média em torno de 35000-73000 g/mol. Os valores de massa molar foram, em geral, maiores para polímeros PU produzidos a partir de polióis de maior massa molar, levando a uma maior cadeia de segmentos flexíveis no polímero disperso e menores quando utilizado poliálcool de menor massa molar ou ramificado.

5. REFERÊNCIAS

- CAKIĆ, S. M.; RISTIĆ, I. S.; DJORDJEVIĆ, D. M.; STAMENKOVIĆ, J. V.; STOJILJKOVIĆ, D. T. Effect of the chain extender and selective catalyst on thermooxidative stability of aqueous polyurethane dispersions. *Progress in Organic Coating*, v. 67, p. 274-280, 2010.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polymer Science*, v. 32, p. 352-418, 2007.
- FANG, C.; ZHOU, X.; YU, Q.; LIU, S.; GUO, D.; YU, R.; HU, J. Synthesis and characterization of low crystalline waterborne polyurethane for potential application in water-based ink binder. *Progress in Organic Coatings*, v. 77, p. 61-71, 2014.

- GARCÍA-PACIOS, V.; JOFRE-RECHE, J. A.; COSTA, V.; COLERA, M.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonates of 1,6-hexanediol of different molecular weights. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p.1484-1493, 2013.
- KOUTSKY, J. A.; HIEN, N. V.; COOPER, S. L. Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers. *Polymer Letters*, v. 8, p 353-359, 1970.
- MADBOULY, S. A. et al. Rheological behavior of aqueous polyurethane dispersions: Effects of solid content, degree of neutralization, chain extension, and temperature. *Macromolecules*, v. 38, p. 4014-4023, 2005.
- NANDA, A.; WICKS, D. The influence of the ionic concentration, concentration of the polymer, degree of neutralization and chain extension on aqueous polyurethane dispersions prepared by the acetone process. *Polymer*, v. 47, p. 1805-1811, 2006.
- OLIVEIRA, V. M. S. Síntese e caracterização de dispersões aquosas de poliuretano. Porto Alegre, 2008. 109 p. *Dissertação de Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais*. Faculdade de Engenharia, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.
- OTTS, D.; URBAN, M. Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water. *Polymer*, v. 46, p. 2699-2709, 2005.
- PATEL, A.; PATEL, C.; PATEL, M.G.; PATEL, M.; DIGHE, A. Fatty acid modified polyurethane dispersion for surface coatings: Effect of fatty acid content and ionic content. *Progress in Organic Coatings*, v. 67, p. 255-263, 2010.
- PÉREZ-LIMIÑANA, M. A. et al. Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, v. 25, p. 507-517, 2005.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. Rio de Janeiro: Guanabara, 1994.
- SUBRAMANI, S.; CHEONG, I. W.; KIM, J. H. Chain extension of water-borne polyurethanes from methyl ethyl ketoxime/ ϵ -caprolactam-blocked aromatic isocyanates. *Progress in organic coatings*, v. 51, p. 329-338, 2004.
- VILAR, W. *Química e tecnologia dos poliuretanos*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2005. 400 p.