



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

**(11) PI 0702265-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 03/05/2007**

**(45) Data de Concessão: 13/08/2019**

**(54) Título:** MÉTODO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIISOCIANURATO/POLIURETANA

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/16; C08G 18/09; C08G 18/22; C08G 18/18; C08G 18/42; (...).

**(52) CPC:** C08G 18/168; C08G 18/092; C08G 18/225; C08G 18/1808; C08G 18/42; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 04/05/2006 US 11/418,287.

**(73) Titular(es):** AIR PRODUCTS AND CHEMICALS , INC..

**(72) Inventor(es):** JUAN JESUS BURDENIUC; TORSTEN PANITZSCH; JOHN ELTON DEWHURST.

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIISOCIANURATO/POLIURETANA. A presente invenção proporciona composições catalisadoras de trimerização que possuem um sal carboxilato esteticamente impedido e métodos para produzir uma espuma de poliisocianurato/poliuretana utilizando tais composições catalisadoras de trimerização.

MÉTODO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE  
POLIISOCIANURATO/POLIURETANA

A presente invenção está relacionada de modo geral a sistemas catalisadores, composições compreendendo 5 sistemas catalisadores, formulações de espuma de poliisocianurato/poliuretana (PIR/PUR), e métodos de produzir espumas de PIR/PUR.

Tipicamente, espumas de poliisocianurato/poliuretana (PIR/PUR) são feitas pela reação de um poliol e um 10 poliisocianato em presença de um catalisador. Aditivos adicionais podem estar presentes. Produtos de espuma PIR/PUR possuem excelentes estabilidade térmica e resistência à chama. Os isocianuratos mantêm suas resistência a temperaturas de cerca de 160 °C e são 15 resistentes à maioria dos solventes orgânicos, ácidos, alcalis, luz ultravioleta, e umidade.

Certos sais carboxilatos, tais como, por exemplo, certos sais carboxilato de metal alcalino, têm sido usados como catalisadores na produção de espumas PIR/PUR. O uso de 20 catalisadores sais carboxilato de metal alcalino, todavia, freqüentemente leva a problemas indesejáveis de processamento os quais são particularmente significativos nas operações contínuas de formação de espuma. Uma "etapa" diferenciada é observada, a qual está normalmente associada 25 com o início do processo de trimerização, quando medindo o perfil da velocidade de subida da espuma, ou pela marcação

da altura da espuma versus tempo. Essa etapa de "trimerização" provoca uma significativa mudança na velocidade de subida da espuma; em essência, a espuma se expande em duas velocidades diferentes durante o processo de formação da espuma. Em uma operação contínua de laminação de espuma de poliisocianurato/poliuretana, é difícil ajustar a velocidade da unidade de produção para se compatibilizar com a alteração na velocidade da subida da espuma. O resultado pode ser a supercompactação da espuma ou o retrofluxo da espuma. Essa indesejável subida rápida na altura da espuma é particularmente preocupante quando processando formulações de poliisocianurato/poliuretana a um alto índice de isocianato. Isto é, a mudança na velocidade de subida da espuma é muito mais dramática a um índice de isocianato mais elevado. Conseqüentemente, é um desafio técnico produzir produtos espumados desejados de baixa inflamabilidade, com um alto índice de isocianato, quando utilizando catalisadores sais carboxilato de metal alcalino convencionais.

Como comparado aos catalisadores baseados em sais carboxilato de metal alcalino, os catalisadores de trimerização baseados em poliisocianurato comercialmente disponíveis baseados em sais de carboxilato de hidroxialquilamônio apresentam diferentes processabilidades em operações contínuas. Eles proporcionam uma taxa mais uniforme de perfil de subida e possuem uma "etapa" de

trimerização menos significativa. Isto é, a taxa de subida da espuma é mais consistente, ainda que a um índice mais alto de isocianato. Todavia, os catalisadores de sal carboxilato de hidroxialquilamônio podem ser instáveis em temperaturas acima de cerca de 100 °C, decompondo na forma de subprodutos amina voláteis. Esse processo de decomposição produz a liberação de aminas voláteis e pode conferir um odor amina indesejável aos produtos espumados acabados. As reações de polimerização que produzem espuma PIR/PUR são altamente exotérmicas, levando muitas vezes à temperaturas de processamento de espuma acima de 100 °C. Portanto, os catalisadores de sal baseados no sal carboxilato de hidroxialquilamônio podem proporcionar processabilidade mais previsível, mas algumas vezes às custas de um produto espumado com um indesejado odor amina.

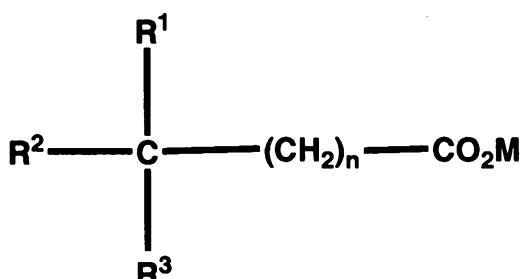
Desse modo, existe uma necessidade quanto a uma composição catalisadora e de uma formulação de espuma que possam oferecer um perfil estável de altura de espuma versus tempo para a produção de espumas PIR/PUR em operações contínuas. Também existe uma necessidade quanto a uma composição catalisadora que se desempenhe bem em formulações de espuma com um alto índice de isocianato. Ao mesmo tempo, a composição catalisadora deverá prover cura superficial equivalente ou mais rápida quando comparada aos sistemas catalisadores disponíveis, tal que os produtos espumados produzidos com a composição catalisadora possa

ter reduzida friabilidade e superfície e aperfeiçoada aderência de superfície durante a fabricação dos produtos acabados tais como painéis espumados laminados. Opcionalmente, dependendo da seleção dos componentes catalisadores, a composição catalisadora pode ser termicamente estável nas temperaturas que as espumas PIR/PUR normalmente encontram durante a fabricação, e produzam espumas que sejam substancialmente livres de aminas voláteis e/ou odores de amina.

10

#### Breve Sumário da Invenção

A presente invenção proporciona uma nova composição catalisadora para a produção de uma espuma PIR/PUR compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido possuindo a fórmula



15

onde:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , e  $\text{R}^3$  são selecionados independentemente a partir de alquila  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ , alquenila, arila ou aralquila, qualquer dos quais estão substituídos ou não substituídos;  $n$  é um inteiro de 0 a 10, inclusive; e

20

$\text{M}$  é um íon de metal alcalino ou um íon de amônio quaternário.

Em um outro aspecto, a presente invenção revela uma nova composição que compreende o produto de contato de pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido, e pelo menos um agente de sopro com a condição de que o pelo menos um agente de sopro não seja um clorofluorcarbono (CFC). Além disso, a presente invenção também revela uma nova composição compreendendo o produto de contato de pelo menos um poliisocianato, uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido, e pelo menos um agente de sopro, com a condição de que o pelo menos um agente de sopro não seja um clorofluorcarbono. Devido à descoberta de que os clorofluorcarbonos (CFCs) podem esvaziar o ozônio na estratosfera, essa classe de agentes de sopro não é desejável para uso na presente invenção.

A presente invenção também proporciona um método para preparar uma espuma de poliisocianurato/poliuretana (PIR/PUR). Esse método compreende contatar pelo menos um poliisocianato com pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, em presença de pelo menos um agente de sopro, com a condição de que o pelo menos um agente de sopro não seja um CFC, e uma quantidade efetiva de uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido.

A composição catalisadora da presente invenção oferece um substancialmente consistente subida da altura da espuma versus tempo ainda que em altos índices de isocianato e pode proporcionar uma cura superficial equivalente ou mais rápida durante a preparação das espumas PIR/PUR. Em um outro aspecto da presente invenção, a composição catalisadora pode ser termicamente estável nas temperaturas padrões de processamento da espuma, produzindo espumas PIR/PUR que são substancialmente livres de aminas voláteis e/ou odores de amina.

#### Definições

As definições apresentadas a seguir são providas a fim de auxiliar aqueles versados na técnica na compreensão da descrição detalhada da presente invenção.

15 PIR - poliisocianurato

PUR - poliuretana

Índice de isocianato - a real quantidade de poliisocianato usada dividida pela quantidade estequiométrica teórica requerida de poliisocianato 20 necessária para reagir com todo o hidrogênio ativo na mistura reacional, multiplicada por 100. Também conhecida como (Eq NCO/Eq de hidrogênio ativo) x100.

pphp - partes em peso por cem partes em peso de poliol

25 DABCO® K15 - catalisador da Air Products and Chemicals, Inc., (APCI) é uma solução a 70% de um sal

baseado em carboxilato de metal alcalino, 2-etilexanoato de potássio (também conhecido como octoato de potássio), em dietileno glicol.

DABCO TMR® - catalisador da APCI é uma solução a 5 75% de octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio em etileno glicol

Polycat® 5 - catalisador da APCI é catalisador uretana, conhecido quimicamente como pentametildielenotriamina.

10 Breve Descrição das Diversas Vistas dos Desenhos

A Figura 1 apresenta uma marcação normalizada da altura da espuma versus tempo para catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®, a um índice de 15 isocianato de cerca de 500.

A Figura 2 representa uma marcação da taxa da velocidade de subida da espuma versus tempo para catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO 20 TMR®, a um índice de isocianato de cerca de 500.

A Figura 3 apresenta uma marcação normalizada da altura da espuma versus tempo para catalisador 2 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®, a um índice de 25 isocianato de cerca de 500.

A Figura 4 apresenta uma marcação normalizada da altura da espuma versus tempo para catalisadores 3 e 4 baseados em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®, a um índice de isocianato de cerca de 500.

A Figura 5 apresenta uma marcação normalizada da altura da espuma versus tempo para catalisador 5 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®, a um índice de isocianato de cerca de 270.

A Figura 6 representa uma marcação da taxa da velocidade de subida da espuma versus tempo para catalisador 5 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®, a um índice de isocianato de cerca de 270.

A Figura 7 apresenta uma marcação normalizada da altura da espuma versus tempo para combinações do catalisador inventivo do catalisador DABCO® K15 e catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, a um índice de isocianato de cerca de 250.

A Figura 8 apresenta uma marcação da taxa da velocidade de subida da espuma versus tempo para as combinações do catalisador inventivo do catalisador DABCO® K15 e catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, a um índice de isocianato de cerca de 250.

A Figura 9 apresenta uma marcação da altura da espuma versus tempo para formulações de espuma que utilizam agentes de sopro triclorofluormetano e n-pentano.

A Figura 10 apresenta uma marcação da taxa da velocidade de subida da espuma versus tempo para formulações de espuma que utilizam agentes de sopro triclorofluormetano e n-pentano.

#### Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção está direcionada a uma nova composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Esse novo sistema catalisador pode ser usado como um sistema catalisador de trimerização poliisocianato para produzir espumas poliisocianurato/poliuretana (PIR/PUR). Além disso, a presente invenção também está direcionada a novas composições que compreendem o produto de contato de pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, pelo menos um agente de sopro, e uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Adicionalmente, a presente invenção está direcionada a composições que compreendem o produto de contato de pelo menos um poliisocianato, pelo menos um agente de sopro, e uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Essas novas composições podem ser usadas

juntamente com componentes adicionais para produzir espumas PIR/PUR.

Também, a presente invenção proporciona um método para preparar uma espuma PIR/PUR que compreende contatar 5 pelo menos um poliisocianato com pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo em presença de pelo menos um agente de sopro e uma quantidade efetiva de uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Adicionalmente, espumas PIR/PUR 10 podem ser produzidas com o novo sistema catalisador e as novas composições da presente invenção por meio de diversos métodos conhecidos na arte.

Um composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido pode ser 15 usada para trimerizar isocianatos para produzir isocianuratos. No geral, qualquer quantidade do pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido pode ser usado nas composições da presente invenção. Como usado na prática, sistemas catalisadores para espumas PIR/PUR 20 incluem tipicamente soluções de sais carboxilato em, por exemplo, um diluente tal como etileno glicol. Quando uma quantidade em peso, ou por mol, da composição catalisadora da presente invenção é discutida, a quantidade irá excluir o efeito do diluente, a menos que de outro modo 25 estabelecido. Como um exemplo, se 10 gramas de uma solução 50% de catalisador pivalato de potássio em etileno glicol

foram usadas em uma dada aplicação, a quantidade do catalisador sal de pivalato de potássio seria igual a 5 gramas. Portanto, 5 gramas daquele componente catalisador seria usado no cálculo de quaisquer relações em peso daquele componente em relação a, por exemplo, a quantidade do composto contendo hidrogênio ativo ou da quantidade do poliol.

Os requerentes revelam vários tipos de faixas da presente invenção. Estas incluem, mas não estão limitadas a, uma faixa de temperaturas; uma faixa de número de átomos; uma faixa de densidade de espuma; uma faixa de índice de isocianato; e uma faixa de pphp para o agente de sopro, água, tensoativo, retardador de chama, catalisador uretana, e composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Quando os requerentes revelam ou reivindicam uma faixa de qualquer tipo, a intenção dos requerentes é revelar ou reivindicar individualmente cada número possível que uma tal faixa possa abranger razoavelmente, bem como qualquer sub-faixas e combinações de sub-faixas abrangidas aqui. Por exemplo, quando os requerentes revelam ou reivindicam uma fração que possui um certo número de átomos de carbono, a intenção dos requerentes é revelar ou reivindicar individualmente qualquer número possível tal que uma faixa possa ser abrangida, consistente com a revelação aqui apresentada. Por exemplo, a revelação de que "R<sup>1</sup>" pode ser um grupo

alquila possuindo até 18 átomos de carbono, ou em linguagem alternativa um grupo alquila de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> como usado aqui, se refere a um grupo "R<sup>1</sup>" que pode ser selecionado independentemente a partir de um grupo alquila possuindo 1, 5 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, ou 18 átomos de carbono, bem como qualquer faixa entre esses dois números (por exemplo, grupo alquila de C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), e também incluindo quaisquer faixas de combinação entre esses dois números (por exemplo, um grupo alquila de C<sub>3</sub> a C<sub>5</sub> e de 10 C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>). Do mesmo modo, isso se aplica a todas as faixas de carbono reveladas aqui, por exemplo, faixas de C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub> para R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup>; grupos alcoxila possuindo até 10 átomos de carbono; etc.

De modo similar, um outro exemplo representativo se 15 segue quanto as partes em peso da composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido por cem partes em peso do pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo em uma composição ou uma formulação de espuma. Se o pelo menos um composto contendo 20 hidrogênio ativo é um pelo menos um poliol, as partes em peso por cem partes em peso de poliol é referida como pphp. Portanto, pela revelação de que a composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido está presente em uma quantidade de a partir de 25 cerca de 0,05 até cerca de 10 pphp, por exemplo, os requerentes pretendem mencionar que a pphp pode ser

selecionada a partir de cerca de 0,05, cerca de 0,06, cerca de 0,07, cerca de 0,08, cerca de 0,09, cerca de 0,1, cerca de 0,2, cerca de 0,3, cerca de 0,4, cerca de 0,5, cerca de 0,6, cerca de 0,7, cerca de 0,8, cerca de 0,9, cerca de 1, 5 cerca de 2, cerca de 3, cerca de 4, cerca de 5, cerca de 6, cerca de 7, cerca de 8, cerca de 9, ou cerca de 10. Do mesmo modo, todas as outras faixas reveladas aqui deverão ser interpretadas em um modo similar à esses dois exemplos.

Os requerentes se reservam ao direito de colocar 10 condições ou de excluir quaisquer componentes individuais de qualquer tal grupo, incluindo quaisquer sub-faixas ou combinações de sub-faixas dentro do grupo, que possam ser reivindicadas de acordo com uma faixa ou em qualquer modo similar, se por qualquer motivo os requerentes escolhem 15 reivindicar menos que a avaliação completa da revelação, por exemplo, para levar em conta quanto a uma referência que os requerentes possam ignorar ao momento do preenchimento do pedido. Além disso, os requerentes se reservam ao direito a colocar condições ou excluir 20 quaisquer individuais substituintes, análogos, compostos, ligantes, estruturas ou seus grupos, ou quaisquer membros de um grupo reivindicado, se por qualquer motivo os requerentes escolhem reivindicar menos que a avaliação completa da revelação, por exemplo, para levar em conta 25 quanto a uma referência que os requerentes possam ignorar ao momento do preenchimento do pedido.

Embora não requerido, um outro aspecto da presente invenção proporciona um sistema catalisador estável. Quando usado para descrever essa característica, um composto é definido como termicamente estável a uma dada temperatura quando ele não se decompõe ou libera aminas voláteis e/ou odores relacionados com amina na dada temperatura. Um catalisador sal de hidroxialquilamônio, tal como o catalisador DABCO TMR®, pode se tornar instável quando a temperatura das espumas PIR/PUR atinge acima de cerca de 10 100 °C durante o processamento da espuma. Nessas temperaturas elevadas, devido à natureza do sal amina quaternário, o catalisador DABCO TMR® pode liberar componentes amina voláteis. Composições catalisadoras da presente invenção que estão baseadas em sais de amônio quaternário são termicamente estáveis se eles não possuem ou grupo funcionais (por ex., hidroxila) ou hidrogênio no átomo de carbono na posição- $\beta$  relativamente ao nitrogênio quaternário.

Desse modo, os sais carboxilato estericamente impedidos com íons de metal alcalino, por exemplo, de lítio, sódio, potássio, e rubídio, são composições catalisadoras termicamente estáveis dentro do escopo da presente invenção.

Sais de amônio quaternário com estabilidade térmica incluem, mas não estão limitados a, pivalato de tetrametilamônio, pivalato de tetraetilamônio, pivalato de

tetrapropilamônio, pivalato de tetrabutilamônio, triacetato de tetrametilamônio, triacetato de tetraetilamônio, triacetato de tetrapropilamônio, triacetato de tetrabutilamônio, 5 neozeptanoato de tetrametilamônio, neozeptanoato de tetrapropilamônio, neozeptanoato de tetrabutilamônio, neozeptanoato de tetraetilamônio, neozeptanoato de tetrabutilamônio, neozeptanoato de tetrapropilamônio, neozeptanoato de tetrabutilamônio, 10 neodecanoato de tetrametilamônio, neodecanoato de tetrabutilamônio, neodecanoato de tetrabutilamônio, e semelhantes. Tais sais podem ser empregados individualmente ou em qualquer de suas combinações.

15 Em um aspecto da presente invenção, a composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido possui estabilidade térmica até cerca de 150 °C, onde os compostos voláteis amina ou não são emitidos ou são substancialmente não emitidos.

20 Temperaturas típicas da espuma resultantes das reações exotérmicas durante o processo das espumas PIR/PUR podem estar na faixa de cerca de 80 °C até cerca de 150 °C. Em um aspecto adicional, o sistema catalisador da presente invenção possui estabilidade térmica até cerca de 175 °C, 25 cerca de 200 °C, cerca de 220 °C, cerca de 240 °C, ou cerca de 250 °C.

Os sais carboxilato estericamente impedidos da composição catalisadora da presente invenção podem ser produzidos, por exemplo, pela reação de um ácido orgânico com um hidróxido alcalino. Em um outro aspecto da presente invenção, o sal carboxilato estericamente impedido pode ser produzido pela reação de um ácido orgânico com um hidróxido de tetralquilamônio, ou uma reação de um ácido orgânico com uma amina terciária seguido por uma reação com um composto epóxi. A última reação com um epóxi pode levar a um composto hidroxialquil quaternário (por ex., 2-hidroxipropiltrimetilamônio) que é instável em temperaturas elevadas. Todavia, tais produtos de reação podem ser empregados na presente invenção.

Embora não um requisito da presente invenção, o sistema catalisador ou as novas composições da presente invenção pode também compreender outros materiais catalíticos ou sais carboxilato em qualquer quantidade. Estes podem incluir, mas não estão limitados a, sais carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturados de metais alcalinos, sais carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturados de metais alcalino-terrosos, sais carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturados de amônio quaternário, sais carboxilato de metais alcalinos, sais carboxilato de metais alcalino-terrosos, sais carboxilato de amônio quaternário, ou qualquer de suas combinações. Exemplos ilustrativos de sais carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturados incluem,

mas não estão limitados a, acrilato de potássio, acrilato de tetrametilamônio, acrilato de tetraetilamônio, acrilato de tetrapropilamônio, acrilato de tetrabutilamônio, metacrilato de potássio, metacrilato de tetrametilamônio,

5 metacrilato de tetraetilamônio, metacrilato de tetrabutilamônio, metacrilato de tetrapropilamônio, metacrilato de tetrabutilamônio, fumarato de mono-potássio, fumarato de bis-potássio, fumarato de mono-tetrametilamônio, fumarato de bis-tetrametilamônio, fumarato de tetrametilamônio de potássio,

10 fumarato de mono-tetraetilamônio, fumarato de bis-tetraetilamônio, fumarato de tetraetilamônio de potássio, fumarato de mono-tetrapropilamônio, fumarato de bis-tetrapropilamônio, fumarato de tetrapropilamônio de potássio, fumarato de mono-tetrabutilamônio, fumarato de bis-15 bis-tetrabutilamônio, fumarato de tetrabutilamônio de potássio, maleato de mono-potássio, maleato de bis-potássio, maleato de mono-tetrametilamônio, maleato de bis-tetrametilamônio, maleato de tetrametilamônio de potássio, maleato de mono-tetraetilamônio, maleato de bis-20 tetaetilamônio, maleato de tetraetilamônio de potássio, maleato de mono-tetrapropilamônio, maleato de bis-tetrapropilamônio, maleato de tetrapropilamônio de potássio, maleato de mono-tetrabutilamônio, maleato de bis-tetrabutilamônio, maleato de tetrabutilamônio de potássio, acrilato de trimetil(2-hidroxipropil)amônio, acrilato de

25 trietil(2-hidroxietil)amônio, acrilato de tripropil(2-

hidroxietil) amônio,	acrilato	de	tributil (2-
hidroxietil) amônio,	acrilato	de	trimetil (2-
hidroxietil) amônio,	acrilato	de	trietil (2-
hidroxietil) amônio,	acrilato	de	tripropil (2-
5 hidroxietil) amônio,	acrilato	de	tributil (2-
hidroxietil) amônio,	acrilato	de	dimetilbenzil (2-
hidroxipropil) amônio,	acrilato	de	dimetilbenzil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	trimetil (2-
hidroxipropil) amônio,	metacrilato	de	trietil (2-
10 hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	tripropil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	tributil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	trimetil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	trietil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	tripropil (2-
15 hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	tributil (2-
hidroxietil) amônio,	metacrilato	de	dimetilbenzil (2-
hidroxipropil) amônio,	metacrilato	de	dimetilbenzil (2-
hidroxietil) amônio,	maleato	de	bis- (trimetil (2-
hidroxietil) amônio),	maleato	de	bis- (trietil (2-
20 hidroxietil) amônio),	maleato	de	bis- (tripropil (2-
hidroxietil) amônio),	maleato	de	bis- (tributil (2-
hidroxietil) amônio),	maleato	de	bis- (dimetilbenzil (2-
hidroxipropil) amônio),	maleato	de	bis- (dimetilbenzil (2-
hidroxietil) amônio),	fumarato	de	bis- (trimetil (2-
25 hidroxietil) amônio),	fumarato	de	bis- (trietil (2-
hidroxietil) amônio),	fumarato	de	bis- (tripropil (2-

hidroxietil)amônio), fumarato de bis-(tributil(2-hidroxietil)amônio), fumarato de bis-(dimetilbenzil(2-hidroxipropil)amônio), fumarato de bis-(dimetilbenzil(2-hidroxietil)amônio), e semelhantes, ou qualquer combinação desses.

10 Exemplos ilustrativos de sais carboxilato de metal alcalino, metal alcalino-terroso, e de amônio quaternário incluem, mas não estão limitados a, formiato de potássio, acetato de potássio, propionato de potássio, butanoato de potássio, pentanoato de potássio, hexanoato de potássio, heptanoato de potássio, octoato de potássio, 2-etilexanoato de potássio, decanoato de potássio, octoato de sódio, estearato de lítio, caprioato de sódio, octoato de lítio, solução octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, e 15 semelhantes, ou qualquer combinação desses.

Está também dentro do escopo da composição catalisadora dessa invenção incluir misturas ou combinações de mais que um sal carboxilato estericamente impedido. Adicionalmente, a composição catalisadora da presente 20 invenção pode também compreender pelo menos um catalisador uretana.

O termo "produto de contato" é usado aqui para descrever composições onde os compostos são contatados juntos em qualquer ordem, ou em qualquer modo, e por 25 qualquer duração de tempo. Por exemplo, os componentes podem ser contatados por mescla ou mistura. Além disso, o

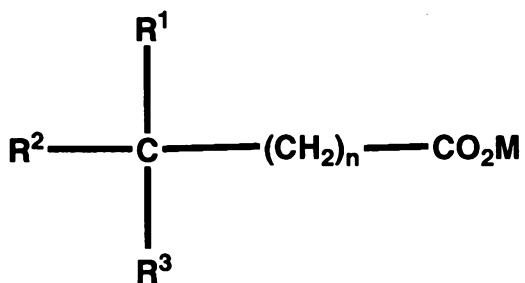
contato de qualquer componente pode ocorrer em presença ou ausência de qualquer outro componente das composições ou formulações de espuma descritas aqui. A combinação de componentes catalisadores adicionais pode ser feita por 5 meio de qualquer método conhecido por aqueles versados na técnica. Por exemplo, em um aspecto da presente invenção, as composições catalisadoras podem ser preparadas mediante combinar ou contatar o pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido com um sal carboxilato de metal 10 alcalino opcional. Isso ocorre tipicamente na forma de solução. Em um outro aspecto, a composição catalisadora pode ser preparada mediante primeiramente misturar os respectivos ácidos carboxílicos seguido pela neutralização para formar os sais correspondentes.

15 Embora as composições e métodos sejam descritos em termos de "compreender" diversos componentes ou etapas, as composições e métodos podem também "consistir essencialmente de" ou "consistir de" diversos componentes ou etapas.

20 Sais carboxilato estericamente impedidos

Composições catalisadoras da presente invenção compreendem pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. O pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido é particularmente útil para produzir espumas 25 PIR/PUR. Além disso, as composições catalisadoras dentro do

escopo da presente invenção podem compreender pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido que possui a fórmula



onde:

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e R<sup>3</sup> são selecionados independentemente a 5 partir de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, alquenila, arila ou aralquila, qualquer dos quais estão substituídos ou não substituídos; n é um inteiro de 0 a 10, inclusive; e

M é um íon de metal alcalino ou um íon de amônio quaternário.

10 A menos que de outro modo especificado, grupos alquila e alquenila descritos aqui são pretendidos incluir todos os isômeros estruturais, lineares ou ramificados, de uma dada estrutura; por exemplo, todos os enantiômeros e todos os diastereômeros estão incluídos nessa definição.

15 Como um exemplo, a menos que de outro modo especificado, o termo propila é significado incluir n-propila, e isopropila, enquanto que o termo butila é significado incluir n-butila, isobutila, t-butila, sec-butila e assim por diante. De modo similar, grupos substituídos alquila, 20 alquenila, arila e aralquila descritos aqui são pretendidos incluir análogos substituídos de uma dada estrutura. Por

exemplo, os substituintes nos grupos alquila, alquenila, arila, e aralquila podem incluir, mas não estão limitados a, haletos; grupos hidroxila; grupos amino; grupos alcoxila, alquilamino, ou dialquilamino possuindo até 10 átomos de carbono; ou suas combinações.

Exemplos não limitantes de grupos alquila que podem estar presentes no pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido incluem grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, nonila, 10 ou decila, e semelhantes. Exemplos de grupos alquenila dentro do escopo da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, grupos etenila, propenila, butenila, pentenila, hexenila, heptenila, octenila, nonenila, decenila, e semelhantes. Grupos arila e aralquila 15 (aralquila é definida como uma alquila ou arilalquila aril-substituída) incluem fenila, fenila alquil-substituída, naftila, naftila alquil-substituída, e semelhantes. Por exemplo, exemplos não limitantes de grupos arila e aralquila úteis na presente invenção incluem, mas não estão 20 limitados a grupos fenila, tolila, benzila, dimetilfenila, trimetilfenila, feniletila, fenilpropila, fenilbutila, propil-2-feniletila, e semelhantes.

Em um aspecto da presente invenção,  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  são selecionados independentemente a partir de metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, fenila, tolila, e benzila. Em um outro aspecto  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  são 25

selecionados independentemente a partir de metila, etila, propila, e butila. De acordo com um aspecto adicional da presente invenção,  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  da estrutura estericamente impedida não são átomos de hidrogênio.

5 Em um outro aspecto,  $M$  é um íon de lítio, potássio, sódio, ou rubídio. Em ainda um outro aspecto,  $M$  é um íon potássio. Íons amônio quaternário úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio, 10 tetrabutilamônio, trimetil(2-hidroxipropil)amônio, trietil(2-hidroxipropil)amônio, tripropil(2-hidroxipropil)amônio, tributil(2-hidroxipropil)amônio, trimetil(2-hidroxietil)amônio, trietil(2-hidroxietil)amônio, 15 tributil(2-hidroxietil)amônio, dimetilbenzil(2-hidroxipropil)amônio, dimetilbenzil(2-hidroxietil)amônio, e semelhantes, ou qualquer combinação desses. Em um aspecto adicional da presente invenção,  $M$  é um íon tetrametilamônio ou um íon dialilamônio.

20 O inteiro  $n$  na fórmula acima pode variar na faixa de 0 a 10, inclusive, em um aspecto da presente invenção. Em um outro aspecto,  $n$  pode variar na faixa de 0 a 5, inclusive. Em ainda um outro aspecto,  $n$  é igual a zero. Como um exemplo, quando  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  são cada um, um grupo 25 metila,  $M$  é um íon potássio, e  $n$  é igual a zero, o sal carboxilato estericamente impedido é pivalato de potássio.

Em ainda um outro aspecto da presente invenção, o pelo menos um sal estericamente impedido é um sal carboxilato de metal alcalino ou um sal carboxilato de amônio quaternário, ou uma combinação desses. Em ainda um 5 outro aspecto, os sais e ácidos carboxilato estericamente impedidos inseridos no escopo dessa invenção compreendem pelo menos uma fração carbono quaternário. Isto é, como um mínimo, um átomo de carbono contido no sal carboxilato ou estruturas de ácido carboxílico e materiais descritos aqui 10 é um carbono quaternário. Como usado aqui, um carbono quaternário é definido como um carbono que está ligado a quatro outros átomos de carbono. Essa fração carbono quaternária pode ser também ilustrada, por exemplo, pelo sal carboxilato e espécies ácidas apresentadas a seguir.

15 Sais estericamente impedidos adequados da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, pivalato de potássio, pivalato de tetrametilamônio, pivalato de 2-hidroxil-propiltrimetilamônio, pivalato de 2-hidroxipropiltrietilamônio, pivalato de tetraetilamônio, 20 pivalato de tetrapropilamônio, pivalato de tetrabutilamônio, pivalato de dimetilalilamônio, trietylacetato de potássio, trietylacetato de tetrametilamônio, trietylacetato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, trietylacetato de tetraetilamônio, 25 trietylacetato de tetrabutilamônio, trietylacetato de tetrapropilamônio, trietylacetato de tetrabutilamônio, neozeptanoato de

potássio, neozeptanoato de tetrametilamônio, neozeptanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neozeptanoato de 2-hidroxipropiltrietilamônio, neozeptanoato de tetrapropilamônio, 5 neozeptanoato de tetrabutilamônio, neooctanoato de potássio, neooctanoato de tetrametilamônio, neooctanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neooctanoato de 2-hidroxipropiltrietilamônio, neooctanoato de tetrapropilamônio, 10 neooctanoato de tetrabutilamônio, neodecanoato de potássio, neodecanoato de tetrametilamônio, neodecanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neodecanoato de 2-hidroxipropiltrietilamônio, neodecanoato de tetrapropilamônio, 15 neodecanoato de tetrabutilamônio, e semelhantes, ou qualquer combinação desses.

Em um outro aspecto da presente invenção, o pelo menos um sal estericamente impedido é um sal carboxilato de tetralquilamônio. Em ainda um outro aspecto, o pelo menos 20 um carboxilato estericamente impedido é pivalato de tetrametilamônio, pivalato de dimetildialilamônio, pivalato de potássio, neozeptanoato de potássio, neodecanoato de potássio, ou uma combinação desses. Em ainda um outro aspecto, o pelo menos um sal carboxilato estericamente 25 impedido é pivalato de potássio.

Em um aspecto adicional, o pelo menos um sal estericamente impedido é um sal de ácido carboxílico, por exemplo, um sal de metal alcalino ou sal de amônio quaternário de um ácido carboxílico estericamente impedido.

5 Ácidos carboxílicos adequados dentro do escopo da presente invenção incluem, mas não estão limitados a, piválico, trietilacético, neoexanóico, neoepantanóico, neooctanóico, neodecanóico, neododecanóico, e semelhantes, e suas misturas, ou quaisquer combinações desses.

10 Poliisocianatos

Poliisocianatos que são úteis no processo de formação de espumas PIR/PUR incluem, mas não estão limitados a, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de fenileno, diisocianato de 15 tolueno (TDI), isômeros de diisocianato difenil metano (MDI) hidratado, e diisocianato de 1,5-naftaleno. Por exemplo, 2,4-TDI, 2,6-TDI, e suas misturas, podem ser facilmente empregados na presente invenção. Outras misturas de diisocianato adequadas incluem, mas não estão limitados a, aquelas conhecidas na arte como MDI bruto, ou PAPI, as quais contêm diisocianato de 4,4'-difenilmetano juntamente com outros análogos isoméricos de poliisocianatos superiores. Em um outro aspecto dessa invenção, pré-polímeros de poliisocianatos que compreendem 20 uma mistura parcialmente pré-reagida de poliisocianatos e poliéster ou poliéster poliol são adequadas. Em ainda um

outro aspecto, o poliisocianato compreende MDI, ou consiste essencialmente de MDI ou misturas de MDI's.

O sistema catalisador, composições e o método de produzir espumas PIR/PUR da presente invenção podem ser usados para produzir muitos tipos de espuma. Esse sistema catalisador é útil, por exemplo, na formação de produtos espumados para aplicações rígidas e retardadoras de chama, o que usualmente requer um índice de isocianato mais alto. Como definido anteriormente, o índice de isocianato é a 10 quantidade real de poliisocianato usada dividida pela quantidade estequiométrica teoricamente requerida de poliisocianato necessária para reagir com a totalidade do hidrogênio ativo na mistura reacional, multiplicada por 100. Para os propósitos da presente invenção, o índice de 15 isocianato é representado pela equação: Índice de isocianato = (Eq NCO/Eq de hidrogênio ativo)×100, onde Eq NCO é o número de grupos funcionais NCO no poliisocianato, e Eq do hidrogênio ativo é o número de equivalentes átomos de hidrogênio ativo.

20 Produtos espumados que são produzidos com um índice de Isocianato de cerca de 80 a cerca de 800 estão dentro do escopo dessa invenção. De acordo com outros aspectos da presente invenção, o Índice de Isocianato é de cerca de 100 até cerca de 700, de a partir de cerca de 150 até cerca de 25 650, de a partir de cerca de 200 até cerca de 600, ou de a partir de cerca de 250 até cerca de 500.

## Polióis

Compostos contendo hidrogênio ativo para uso com os poliisocianatos mencionados na formação de espumas de poliisocianurato/poliuretana dessa invenção podem ser 5 quaisquer daqueles compostos orgânicos que possuem pelo menos dois grupos hidroxila tais como, por exemplo, polióis. Polióis que são tipicamente usados nos processos de formação de espumas PIR/PUR incluem éter de polialquíleno e poliéster polióis. O poliol éter de 10 polialquíleno inclui os polímeros de óxido de (poli)alquíleno tais como polímeros e copolímeros de óxido de (poli)etíleno e de óxido de (poli)propíleno com grupos hidroxila terminais derivados a partir de compostos poliídricos, incluindo dióis e trióis. Estes incluem, mas 15 não estão limitados a, etíleno glicol, propíleno glicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, dietíleno glicol, dipropíleno glicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, cicloexano diol, e açúcares tais como sacarose e polióis 20 semelhantes de baixo peso molecular.

Polióis de poliéster amina podem ser usados na presente invenção. Estes podem ser preparados quando uma amina tal como, por exemplo, etilenodiamina, dietilenotriamina, tolilenodiamina, difenilmetanodiamina, 25 ou trietanolamina é reagida com óxido de etíleno ou óxido de propíleno.

Em um outro aspecto da presente invenção, um único poliéter poliol de alto peso molecular, ou uma mistura de poliéter polióis de alto peso molecular, tais como misturas de diferentes materiais multifuncionais e/ou de diferentes pesos moleculares ou materiais de diferentes composições químicas podem ser usados.

Em ainda um outro aspecto da presente invenção, os poliéster polióis podem ser usados, incluindo aqueles produzidos quando um ácido dicarboxílico é reagido com um excesso de um diol. Exemplos não limitantes incluem ácido adípico ou ácido ftálico ou anidrido ftálico reagindo com etileno glicol ou propileno glicol. Em um aspecto adicional compostos contendo hidrogênio ativo tais como poliéster polióis e poliéter polióis, e suas combinações, são úteis na presente invenção.

#### Agentes de Sopro

De acordo com as composições, formulações de espuma, e métodos de produzir espumas de poliisocianurato/poliuretana dentro escopo da presente invenção, agentes de sopro adequados que podem ser usados sozinhos ou em combinação incluem, mas não estão limitados a, água, cloreto de metileno, acetona, clorofluorcarbonos (CFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs), hidroclorofluorcarbonos (HCFCs), e hidrocarbonetos. Exemplos de HCFCs incluem, mas não estão limitados a, HFC-245fa, HFC-134a, e HFC-365; exemplos ilustrativos de HCFCs incluem, mas não estão

limitados a, HCFC-141b, HCFC-22, e HCFC-123. Hidrocarbonetos representativos incluem n-pentano, isopentano, ciclopentano, e semelhantes, ou qualquer combinação desses. Em um aspecto da presente invenção, o 5 agente de sopro ou mistura de agentes de sopro compreende pelo menos um hidrocarboneto. Em um outro aspecto, o agente de sopro compreende n-pentano. Ainda em um outro aspecto da presente invenção, o agente de sopro consiste essencialmente de n-pentano ou misturas de n-pentano com um 10 ou mais agentes de sopro.

Devido à descoberta de que os clorofluorcarbonos (CFCs) podem esvaziar o ozônio na estratosfera, essa classe de agentes de sopro não é desejável para uso na presente invenção. Um clorofluorcarbono (CFC) é um alcano no qual 15 todos os átomos de hidrogênio são substituídos com átomos de cloro e flúor. Exemplos de CFCs incluem triclorofluormetano e diclorodifluormetano. Desse modo, composições de acordo com a presente invenção compreendem apenas agentes de sopro que não sejam do tipo CFC.

20 A quantidade de agente de sopro usada pode variar com base em, por exemplo, no uso pretendido e da aplicação do produto espumado e da resistência e densidade desejadas da espuma. Nas composições, formulações de espuma e métodos para preparar uma espuma de poliisocianurato/poliuretana da 25 presente invenção, o agente de sopro está presente em quantidades de a partir de cerca de 10 até cerca de 80

partes em peso por cem partes em peso do pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo. Em um outro aspecto, o agente de sopro está presente em quantidades de a partir de cerca de 12 até cerca de 60 pphp, de a partir de cerca de 5 14 até cerca de 50 pphp, ou de a partir de cerca de 16 até cerca de 40, partes em peso por cem partes em peso do composto contendo hidrogênio ativo. Se o pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo é um pelo menos um poliol, o agente de sopro está presente em quantidades de a 10 partir de cerca de 10 até cerca de 80 partes em peso por cem partes em peso de poliol (pphp), de a partir de cerca de 12 até cerca de 60 pphp, de a partir de cerca de 14 até cerca de 50 pphp, ou de a partir de cerca de 16 até cerca de 40 pphp.

15 Se água está presente na formulação, para uso como um agente de sopro ou de outro modo, a água está presente em quantidades de até cerca de 15 partes em peso por cem partes do pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo. Do mesmo modo, se o pelo menos um composto contendo 20 hidrogênio ativo é um pelo menos um poliol, a água pode variar na faixa de 0 até cerca de 15 pphp. Em um outro aspecto, a água pode variar na faixa de a partir de 0 até cerca de 10 pphp, de a partir de 0 até cerca de 8 pphp, de a partir de 0 até cerca de 6 pphp, ou de a partir de 0 até 25 cerca de 4 pphp.

## Catalisador Uretana

Os catalisadores uretana aceleram a reação para formar poliuretanas, e podem ser usados como um componente adicional dos sistemas catalisadores e composições da 5 presente invenção para produzir espuma de poliisocianurato/poliuretana. Catalisadores uretana úteis para uso aqui incluem, mas não estão limitados a, catalisadores de sais metálicos, tais como organo-estanho, e compostos amina, tais como trietilenodiamina (TEDA), N- 10 metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina (comercialmente disponível como catalisador DABCO® NMM), N-etilmorfolina (comercialmente disponível como catalisador DABCO® NEM), trietilamina (comercialmente disponível como catalisador DABCO® TETN), N,N'-dimetilpiperazina, 1,3,5- 15 tris(dimetilaminopropil)hexaidrotriazina (comercialmente disponível como o catalisador Polycat® 41), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (comercialmente disponível como catalisador DABCO TMR® 30), N-metildicicloexilamina (comercialmente disponível como o catalisador Polycat® 12), 20 pentametildipropileno triamina (comercialmente disponível como o catalisador Polycat® 77), N-metil-N'-(2-dimetilamino)-etil-piperazina, tributilamina, pentametildietilenotriamina (comercialmente disponível como o catalisador Polycat® 5), hexametiltrietilenotetramina, 25 heptametiltetraetilenopentamina, dimetilaminocicloexilamina (comercialmente disponível como o catalisador Polycat® 8),

pentametildipropileno-triamina, trietanolamina,  
 dimetiletanolamina, bis(dimetilaminoetil)éter  
 (comercialmente disponível como o catalisador DABCO® BL  
 19), tris(3-dimetilamino)propilamina (comercialmente  
 5 disponível como o catalisador Polycat® 9), 1,8-  
 diazabiciclo[5.4.0]undeceno (comercialmente disponível como  
 o catalisador DABCO® DBU) ou seus derivados ácido  
 bloqueados, e semelhantes, bem como quaisquer misturas  
 desses. Particularmente útil como um catalisador uretana  
 10 para aplicações em espumas relacionadas com a presente  
 invenção é o catalisador Polycat® 5, que é conhecido  
 quimicamente como pentametildietilenotriamina.

Para preparar uma espuma de poliisocianurato/poliuretana da presente invenção, o  
 15 catalisador uretana pode estar presente na formulação de 0  
 até cerca de 10 pphp, de 0 até cerca de 8 pphp, de 0 até  
 cerca de 6 pphp, de 0 até cerca de 4 pphp, de 0 até cerca  
 de 2 pphp, ou de 0 até cerca de 1 pphp. Em um outro  
 aspecto, o catalisador uretana está presente de 0 até cerca  
 20 de 0,8 pphp, de 0 até cerca de 0,6 pphp, de 0 até cerca de  
 0,4 pphp, de 0 até cerca de 0,2 pphp.

#### Aditivos Mistos

Dependendo das necessidades durante a fabricação da  
 espuma ou para a aplicação de uso final do produto  
 25 espumado, diversos aditivos podem ser empregados na  
 formulação da espumas PIR/PUR para modelar suas

propriedades específicas. Estas incluem, mas não estão limitadas a, estabilizantes de célula, retardadores de chama, ampliadores de cadeia, resinas epóxi, resinas acrílicas, cargas, pigmentos, ou quaisquer combinações desses. É entendido que outras misturas ou materiais que são conhecidos na arte podem ser incluídos nas formulações de espuma e estão dentro do escopo da presente invenção.

Os estabilizantes de célula incluem tensoativos tais como organopolisiloxanos. Tensoativos de silício podem estar presentes na formulação de espuma em quantidades de a partir de cerca de 0,5 até cerca de 10 pphp, de a partir de cerca de 0,6 até cerca de 9 pphp, de a partir de cerca de 0,7 até cerca de 8 pphp, de a partir de cerca de 0,8 até cerca de 7 pphp, de a partir de cerca de 0,9 até cerca de 6 pphp, de a partir de cerca de 1 até cerca de 5 pphp, de a partir de cerca de 1,1 até cerca de 4 pphp. Retardadores de chama úteis incluem compostos organofosforosos halogenados e compostos não halogenados. Um exemplo não limitante de retardadores de chama halogenados é o tricloropropilfosfato (TCPP). Por exemplo, éster de trietilfosfato (TEP) e DMMP são retardadores de chama não halogenados. Dependendo da aplicação destinada ao uso final da espuma, os retardadores de chama podem estar presentes na formulação da espuma em quantidades de 0 até cerca de 50 pphp, de 0 até cerca de 40 pphp, de 0 até cerca de 30 pphp, ou de 0 até cerca de 20 pphp. Em um outro aspecto, o retardador de chama está

presente de 0 até cerca de 15 pphp, de 0 até cerca de 10 pphp, de 0 até cerca de 7 pphp, ou de 0 até cerca de 5 pphp. Ampliadores de cadeia tais composição etileno glicol e butano diol podem ser também empregados na presente 5 invenção. Etileno glicol, por exemplo, pode também estar presente na formulação como um diluente ou solvente para os catalisadores baseados em sal carboxilato da presente invenção.

Formulação e Processo de Espuma de  
10 Poliisocianurato/Poliuretana

Um aspecto da presente invenção proporciona quanto a uma composição provê quanto a uma composição que compreende o produto de contato de pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, pelo menos um agente de sopro, e 15 uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Um outro aspecto proporciona uma composição que compreende o produto de contato de pelo menos um poliisocianato e uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. Em ambas essas duas composições, a 20 composição pode também compreender pelo menos um catalisador uretana. Do mesmo modo, as composições podem também compreender pelo menos um aditivo selecionado a partir de pelo menos um estabilizante de célula, pelo menos 25 um retardador de chama, pelo menos um ampliador de cadeia, pelo menos uma resina epóxi, pelo menos uma resina

acrílica, pelo menos uma carga, pelo menos um pigmento, ou qualquer combinação desses.

A presente invenção proporciona um método para preparar uma espuma de poliisocianurato/poliuretana (PIR/PUR) que compreende contatar pelo menos um poliisocianato com pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, em presença de pelo menos um agente de sopro e uma quantidade efetiva de uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido. De acordo com o método da presente invenção, espumas PIR/PUR podem ser produzidas possuindo uma densidade de a partir de cerca de 20 kg/m<sup>3</sup> até cerca de 250 kg/m<sup>3</sup> (cerca de 1,25 lb/ft<sup>3</sup> até cerca de 15,5 lb/ft<sup>3</sup>), ou de a partir de cerca de 24 kg/m<sup>3</sup> até cerca de 60 kg/m<sup>3</sup> (cerca de 1,5 lb/ft<sup>3</sup> até cerca de 3,75 lb/ft<sup>3</sup>).

Em um outro aspecto, o método da presente invenção oferece uma substância consistente elevação da altura da espuma versus tempo ainda que a um alto Índice de Isocianato, o que é altamente desejado para operações contínuas de fabricação de espuma. O método para preparar espumas PIR/PUR também pode proporcionar cura de superfície equivalente ou mais rápida quando comparado aos outros sistemas catalisadores comercialmente disponíveis, tal que as espumas PIR/PUR possuem aperfeiçoada aderência de superfície, útil para a produção de artigos tais como painéis laminados espumados.

Opcionalmente, em ainda um outro aspecto, o método da presente invenção pode produzir espumas PIR/PUR sem o indesejado odor amina ou substancialmente sem o indesejado odor amina. Dependendo da seleção do específico pelo menos 5 um sal carboxilato  $\alpha,\beta$ -insaturado, esse método pode proporcionar estabilidade térmica nas temperaturas as quais as espumas PIR/PUR normalmente encontram durante a fabricação, ainda para aquelas espumas formuladas com um alto Índice de Isocianato. Em um aspecto adicional, o 10 método para preparar espumas PIR/PUR possui estabilidade térmica até cerca de 150 °C, ou cerca de 175 °C, ou cerca de 200 °C, ou cerca de 220 °C, ou cerca de 240 °C, ou cerca de 250 °C. Em ainda um aspecto adicional, o método da presente invenção produz espumas PIR/PUR que é 15 substancialmente livre de aminas voláteis e/ou odores de amina.

A composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido pode estar presente na formulação da espuma em uma quantidade 20 cataliticamente eficaz. Nas formulações das espumas PIR/PUR da presente invenção, a composição catalisadora está presente em quantidades de a partir de cerca de 0,05 até cerca de 10 partes em peso por cem partes do pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, excluindo a 25 contribuição em peso do diluente do sistema catalisador. Em um outro aspecto, a composição catalisadora está presente

em quantidades de a partir de cerca de 0,4 até cerca de 9 partes, ou de a partir de cerca de 0,8 até cerca de 8 partes, em peso por cem partes em peso do pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo. Se o pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo é um pelo menos um poliol, a composição catalisadora está presente em quantidades de a partir de cerca de 0,05 até cerca de 10 partes em peso por cem partes em peso de poliol (pphp). Em um outro aspecto, a composição catalisadora está presente 10 em quantidades de a partir de cerca de 0,2 até cerca de 9,5 pphp, cerca de 0,4 até cerca de 9 pphp, cerca de 0,6 até cerca de 8,5 pphp, ou cerca de 0,8 até cerca de 8 pphp.

De acordo com um aspecto do método da presente invenção, os compostos da formulação da espuma são contatados substancialmente ao mesmo tempo. Por exemplo, pelo menos um poliisocianato, pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, pelo menos um agente de sopro e uma quantidade efetiva de uma composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente 15 impedido, são contatados juntos. Dado ao número de componentes envolvidos nas formulações PIR/PUR, existem muitas seqüências de combinação dos componentes, e aqueles versados na técnica perceberão que a variação da ordem de adição dos componentes se insere no escopo da presente 20 invenção.

Também, para cada uma das diferentes seqüências de combinação dos componentes mencionados da formulação da espuma, a formulação da espuma da presente invenção pode também compreender pelo menos um catalisador uretana. Em 5 adição, o método de produzir espumas PIR/PUR pode também compreender a presença de pelo menos um aditivo selecionado a partir de pelo menos um estabilizante de célula, pelo menos um retardador de chama, pelo menos um ampliador de cadeia, pelo menos uma resina epóxi, pelo menos uma resina 10 acrílica, pelo menos uma carga, pelo menos um pigmento, ou qualquer combinação desses. Em um aspecto da presente invenção, a totalidade dos componentes, incluindo os componentes opcionais, são contatados substancialmente ao mesmo tempo.

15 Em um outro aspecto da presente invenção, uma pré-mistura de ingredientes outros que o pelo menos um poliisocianato são contatados primeiro, seguido pela adição do pelo menos um poliisocianato. Por exemplo, o pelo menos um composto contendo hidrogênio ativo, o pelo menos um agente de sopro, e a composição catalisadora da presente 20 invenção são contatados inicialmente para formar uma pré-mistura. A pré-mistura é em seguida contatada com o pelo menos um poliisocianato para produzir espumas PIR/PUR de acordo com o método da presente invenção. Em um aspecto 25 adicional da presente invenção, o mesmo método pode ser empregado, onde a pré-mistura também compreende pelo menos

um catalisador uretana. Do mesmo modo, a pré-mistura pode também compreender pelo menos um aditivo selecionado a partir de pelo menos um estabilizante de célula, pelo menos um retardador de chama, pelo menos um ampliador de cadeia, 5 pelo menos uma resina epóxi, pelo menos uma resina acrílica, pelo menos uma carga, pelo menos um pigmento, ou qualquer combinação desses.

Um aspecto da presente invenção proporciona um método para preparar uma espuma de 10 poliisocianurato/poliuretana que compreende

(a) formar uma pré-mistura que compreende:

- (i) pelo menos um poliol;
- (ii) cerca de 10 até cerca de 80 partes em peso por cem partes do poliol (pphp) de agente de 15 sopro;
- (iii) cerca de 0,5 até cerca de 10 pphp de tensoativo silício;
- (iv) zero até cerca de 10 pphp de água;
- (v) zero até cerca de 50 pphp de retardador de 20 chama;
- (vi) zero até cerca de 10 pphp de catalisador uretana; e
- (vii) cerca de 0,05 até cerca de 10 pphp de uma composição catalisadora compreendendo pelo 25 menos um sal carboxilato estericamente impedido; e

(b) contatar a pré-mistura com pelo menos um poliisocianato a um Índice de Isocianato de a partir de cerca de 80 até cerca de 800.

#### Exemplos

5 As espumas dos exemplos 1-7 foram produzidas pela adição do catalisador da presente invenção numa pré-mistura do poliol, retardador de chama (TCPP), tensoativo, catalisador uretana (catalisador Polycat® 5), e agente de sopro (n-pentano), em um copo metálico de 951 mL (32 oz).

10 Essa composição foi misturada por cerca de 10 segundos (s) em cerca de 6.000 RPM utilizando um agitador de topo equipado com pás de agitação de diâmetro 5,1 cm (2 polegadas). Isocianato em quantidade suficiente foi em seguida acrescentado para conseguir o desejado Índice de

15 Isocianato, e a formulação foi bem misturada por cerca de 6 segundos (s) a cerca de 6.000 RPM usando o mesmo agitador. O copo de 951 mL (32 oz) foi derramado através de um furo no fundo de um copo de papel de 3804 mL (128 oz) em uma bancada. O furo foi dimensionado apropriadamente para

20 acomodar a boca do copo de 951 mL (32 oz). O volume total do recipiente de espuma foi de cerca de 4755 mL (160 oz). As espumas se aproximaram desse volume ao final da reação de formação da espuma. A altura da espuma ao longo do tempo foi registrada. O tempo da formação de gel e o tempo livre

25 de sensação pegajosa foram medidos manualmente com uma vareta de madeira e um cronômetro. O tempo de início e

tempo de subida foram determinado com equipamento automatizado para medir a taxa de subida da espuma.

Nos exemplos 1-7, diversos tipos e quantidades de catalisadores foram usados para produzir espumas PIR/PUR da presente invenção. Embora as quantidades de cada catalisador não sejam as mesmas nesses exemplos, as respectivas quantidades de catalisador foram escolhidas para proporcionarem tempos similares de formação do gel. As propriedades das espumas PIR/PUR são tipicamente comparadas em tempos equivalentes de formação de gel. Nesses exemplos, a menos que de outro modo especificado, os valores de pphp listados para os catalisadores baseados em sal carboxilato excluem o peso adicional do diluente. A Tabela I lista os componentes da formulação de espuma e seus respectivos pphp que são usados nos exemplos.

Tabela I. Formulações de Espumas nos Exemplos 1-7  
(catalisador variado)

Componente	Partes (peso)
Poliéster poliol	100
TCPP	4,7
Tensoativo	1,7
Catalisador Polycat® 5	0,15
n-pentano	17
Catalisador trímero	Variado
Índice de Isocianato	Variado (250-500)

## Exemplo Inventivo 1

Comparação de um catalisador pivalato de potássio com catalisadores padrões

Catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido hidróxido foi preparado mediante dissolver hidróxido de potássio em etíleno glicol, seguido por neutralização pela adição de uma quantidade equivalente de ácido piválico. Após neutralização, a água foi removida por destilação em vácuo. A solução resultante de aproximadamente 50% de pivalato de potássio (cerca de 2 pphp ou cerca de 2 gramas excluindo o diluente) em etíleno glicol constituiu o catalisador 1 inventivo. Foram feitas espumas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de Isocianato de cerca de 500.

O catalisador 1 foi comparado com dois padrões comerciais, o catalisador DABCO® K15 (solução 70% octoato de potássio) e o catalisador DABCO TMR® (solução 75% octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio). Aproximadamente 4,6 pphp do catalisador DABCO® K15 foram usados; excluindo diluente, isto se converte para cerca de 3,2 pphp ou cerca 3,2 gramas de octoato de potássio. Aproximadamente 4,8 pphp do catalisador DABCO TMR® foram usados; excluindo diluente, isso se converte para cerca de 3,2 pphp ou 3,2 gramas de octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio. A Tabela II mostra parâmetros de espuma tais como tempo de início,

tempo de formação do gel, altura do tempo de formação do gel (HSG), tempo de subida e tempo livre de sensação pegajosa, para o catalisador 1 inventivo e os catalisadores padrões. O tempo de formação de gel para o catalisador 1 foi de cerca de 8 segundos maior que para os catalisadores padrões. Se mais pphp do catalisador 1 fosse usado para cair o tempo de formação de gel para se compatibilizar ao dos catalisadores padrões, o tempo livre de sensação pegajosa poderia igualmente cair. Portanto, os tempos livres de sensação pegajosa para o catalisador 1, o catalisador DABCO TMR®, e o catalisador DABCO® K15 são substancialmente os mesmos, sugerindo similares tempos de cura de superfície.

A Figura 1 compara a altura da espuma versus o tempo para o catalisador 1 inventivo, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®. O catalisador DABCO® K15 e o catalisador 1 são ambos catalisadores baseados em sal carboxilato de metal alcalino estericamente impedido. A altura da espuma normalizada para o catalisador 1 tem uma inclinação mais uniforme e platô menos pronunciado como comparado àquele do catalisador DABCO® K15. Isso se traduz em uma velocidade mais consistente de altura da espuma e é um aperfeiçoamento de processamento relativamente ao catalisador DABCO® K15. O catalisador 1 pode não ter o perfil uniforme de altura da espuma versus tempo que é característico do catalisador DABCO TMR® (octoato de 2-

hidroxipropiltrimetilamônio), mas ele é um aperfeiçoamento sobre o catalisador DABCO® K15.

A Figura 2 ilustra que o catalisador 1 tem uma “etapa” de trimerização menor como comparado àquela do 5 octoato de potássio (o catalisador DABCO® K15). O catalisador DABCO® K15 tem um vale prolongado entre dois picos, indicando as diferentes velocidades de espuma associadas com a produção da espuma utilizando esse catalisador. O catalisador 1 representa um aperfeiçoamento 10 sobre o catalisador DABCO® K15 a esse respeito. Nem o catalisador DABCO® K15 nem o catalisador 1 possuem um vale curto entre os picos como o catalisador DABCO TMR®; esse vale curto é indicativo de uma etapa de trimerização menos significativa e uma velocidade de subida de espuma mais 15 consistente ao longo da produção da espuma.

O catalisador DABCO TMR®, todavia, pode ser termicamente instável em temperaturas elevadas freqüentemente encontradas durante o processamento de espumas de poliisocianurato/poliuretana, se decompondo na 20 forma de subprodutos voláteis de amina. O catalisador 1 baseado em sal carboxilato estericamente impedido tem uma estabilidade térmica acima de 150 °C e pode produzir espuma de poliisocianurato/poliuretana que é substancialmente livre de aminas voláteis e odores de amina.

## Exemplo Inventivo 2

Comparação de um catalisador pivalato de dimetildialilamônio com catalisadores padrões

Catalisador 2 baseado em sal carboxilato estericamente impedido foi preparado mediante mistura de uma solução de aproximadamente 65% de cloreto de dimetilalilamônio em água com hidróxido de sódio. O hidróxido de dimetidialilamônio resultante foi dissolvido em etíleno glicol, seguido pela neutralização pela adição de uma quantidade equivalente de ácido piválico. Após neutralização, a água foi removida por destilação à vácuo. A solução resultante de aproximadamente 50% de pivalato de dimetildialilamônio (cerca de 2,5 pphp ou cerca de 2,5 gramas, excluindo o diluente) em etíleno glicol constituiu 15 o catalisador 2 inventivo. As espumas foram feitas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de Isocianato de cerca de 500.

O Catalisador 2 inventivo foi comparado com dois padrões comerciais, o catalisador DABCO® K15 (solução 70% 20 octoato de potássio) e o catalisador DABCO TMR® (solução 75% octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio). Aproximadamente 4,6 pphp do catalisador DABCO® K15 foram usados; excluindo diluente, isto se converte para cerca de 3,2 pphp ou 3,2 gramas de octoato de potássio. 25 Aproximadamente 4,6 pphp do catalisador DABCO® K15 foram

usados; excluindo diluente, isso se converte para cerca de 3,2 pphp ou cerca de 3,2 gramas de octoato de potássio.

Como na Tabela II, num tempo de formação de gel ligeiramente maior, o catalisador 2 inventivo proporcionou 5 um tempo livre de sensação pegajosa de cerca de 61 segundos, substancialmente equivalente aos tempos livres de sensação pegajosa de ambos o catalisador DABCO® K15 ou o catalisador DABCO TMR®. O catalisador 2 produziu dessa forma um produto espuma com taxas de cura de superfície 10 similares ou ligeiramente melhores e aderência de superfície durante a fabricação dos produtos acabados tais como painéis espumados laminados.

A Figura 3 compara a altura da espuma versus tempo para o catalisador 2 inventivo, o catalisador DABCO® K15, e 15 o catalisador DABCO TMR®. A curva do catalisador 2 tem uma inclinação que é mais uniforme que aquela do catalisador DABCO TMR®. Portanto, a espuma produzida com o catalisador 2 inventivo poderá ter a elevação mais consistente da espuma ou velocidade de expansão da espuma durante o tempo 20 como comparado com o catalisador DABCO® K15. Isso é uma característica desejável para as operações contínuas de fabricação das espuma, tal como aquelas operações que incluem processos de lamination. A performance do catalisador 2 se aproxima da consistente subida da altura 25 da espuma e processabilidade associados com o catalisador DABCO TMR®, mas o catalisador 2 não possui a instabilidade

térmica e preocupações com o odor de amina do catalisador DABCO TMR®.

Exemplos Inventivos 3 e 4

Comparação de um catalisador neodecanoato de potássio e um 5 catalisador neozeptanoato de potássio com catalisadores padrões

Catalisador 3 baseado em sal carboxilato estericamente impedido foi preparado pela dissolução de hidróxido de potássio em etíleno glicol, seguido por 10 neutralização pela adição de uma quantidade equivalente de ácido neodecanóico. Após neutralização, a água foi removida por destilação em vácuo. A solução resultante de aproximadamente 71% de neodecanoato de potássio (cerca de 3,5 pphp ou cerca de 3,5 gramas, excluindo o diluente) em 15 etíleno glicol constituiu o catalisador 3 inventivo. De modo similar, o catalisador 4 baseado em sal carboxilato estericamente impedido, foi preparado mediante dissolver hidróxido de potássio em etíleno glicol, seguido por neutralização por meio da adição de uma quantidade 20 equivalente de ácido neozeptanóico. Após neutralização, a água foi removida por destilação em vácuo. A solução resultante de aproximadamente 71% de heozeptanoato de 25 potássio (cerca de 2,8 pphp ou 2,8 gramas, excluindo diluente) em etíleno glicol constituiu o catalisador 4 inventivo. Espumas usando ambos os catalisadores 3 e 4

foram feitas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de isocianato de cerca de 500.

Os catalisadores 3 e 4 foram comparados com dois padrões comerciais o catalisador DABCO® K15 (solução 70% octoato de potássio) e o catalisador DABCO TMR® (solução 75% de octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio). Aproximadamente 4,6 pphp do catalisador DABCO® K15 foram usados; excluindo o diluente, isso se converte a cerca de 3,2 pphp cerca de 3,2 gramas de octoato de potássio. 10 Aproximadamente 4,8 pphp do catalisador DABCO TMR® foram usadas; excluindo o diluente, isso se converte a cerca de 3,6 pphp ou cerca de 3,6 gramas de octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio.

A Tabela II resume os parâmetros de espuma tais como tempo de início, tempo de formação de gel, altura do tempo de formação de gel (HSG), tempo de subida e tempo livre de sensação pegajosa, para os catalisadores inventivos 3 e 4 e os catalisadores padrões. O tempo para a formação de gel para o catalisador 3 foi de cerca de 11 segundos maior que aquele para os catalisadores padrões, 15 mas mesmo se eles fossem compatibilizados, o tempo livre de sensação pegajosa não seria similar ao dos catalisadores padrões. O catalisador 3 pode ser usado para produzir espuma de poliisocianurato/poliuretana de qualidade, mas 20 ele não é cataliticamente ativo como os catalisadores padrões nesse específico índice de isocianato e formulação

de espuma. O tempo de formação de gel para o catalisador 4 foi de cerca de 6 segundos maior que aquele para os catalisadores padrões. Se mais pphp do catalisador 4 fosse usado para reduzir o tempo de formação de gel para se compatibilizar aos catalisadores padrões, o tempo livre de sensação pegajosa poderia do mesmo modo reduzir. Portanto, os tempos livres de sensação pegajosa para o catalisador 4, o catalisador DABCO TMR® e o catalisador DABCO® K15 são substancialmente os mesmos, sugerindo tempos similares de cura de superfície.

Não desejando estar limitado pela teoria, é considerado que o tempo livre da sensação pegajosa e a performance da cura de superfície do catalisador 4 relativamente ao catalisador 3 pode ser explanada pelo comprimento da cadeia carbônica anexada à fração carboxílica. O catalisador 3 (neodecanoato de potássio) possui dez átomos de carbono, enquanto que o catalisador 4 (neoeptanoato de potássio) possui um total de 7 átomos de carbono. Não pretendendo estar limitado por essa teoria, mas sob essas condições particulares de espuma de poliisocianurato/poliuretana, o efeito do atraso sobre a atividade do catalisador aparenta ser impactado pelo comprimento da cadeia carbônica.

A Figura 4 compara a altura da espuma versus tempo para os catalisadores 3 e 4 inventivo, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®. O catalisador DABCO® K15 e

os catalisadores 3 e 4 são catalisadores de sal baseado em carboxilato de metal alcalino; entretanto, os catalisadores 3 e 4 são catalisadores de sal carboxilato de metal alcalino estericamente impedidos de diferentes comprimentos de cadeia. A curva normalizada de altura da espuma para o catalisador 3 tem um platô mais pronunciado como comparado àquele do catalisador DABCO® K15. como com o tempo livre da sensação pegajosa e dados de cura da superfície, o catalisador 3 não é tão cataliticamente ativo como os catalisadores padrões nessa formulação particular de espuma. Todavia, o catalisador 4 tem uma forma e inclinação de curva muito similar àquela do catalisador DABCO® K15. Desse modo, o catalisador 4 seria esperado proporcionar características de processamento e de subida da espuma similares relativamente ao catalisador DABCO® K15. Nenhum dos catalisadores na Figura 4 possuem o perfil uniforme de altura de espuma versus tempo que é característico do catalisador DABCO TMR® (octoato de 2-hidroxipropiltrimetilâmônio). Catalisadores 3 e 4 baseados em sal carboxilato estericamente impedidos, todavia, possuem vantagens de estabilidade térmica sobre o catalisador DABCO TMR®. Os catalisadores 3 e 4 são termicamente estável acima de 150 °C e podem produzir espumas de poliisocianurato/poliuretana as quais são substancialmente livres de aminas voláteis e odores de amina.

Tabela II. Comparaçao dos catalisadores inventivos 1-3 aos catalisadores padrões

Catalisador	Tempo de inicio	Tempo de formação do gel	HSG	Tempo de subida	Tempo livre de sensação pegajosa
	[S]	[S]	[%]	[S]	[S]
<sup>a</sup> 4,6 pphp DABCO® K15	13	44	90	61	61
<sup>b</sup> 4,8 pphp DABCO TMR®	20	44	83	50	60
<sup>c</sup> 2 pphp Catalisador 1	22	52	83	70	69
<sup>c</sup> 2,5 pphp Catalisador 2	18	48	86	65	61
<sup>c</sup> 3,5 pphp Catalisador 3	14	55	80	85	100
<sup>c</sup> 2,8 pphp Catalisador 4	15	50	88	66	67

Notas:

<sup>a</sup>4,6 pphp catalisador DABCO® K15 incluindo diluente se 5 converte a cerca de 3,2 pphp de catalisador baseado em sal

octoato de potássio excluindo o diluente.

<sup>b</sup>4,8 pphp catalisador DABCO TMR® incluindo diluente se converte a cerca de 3,6 pphp de catalisador baseado em octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio excluindo o diluente.

<sup>c</sup>Catalisador 1-4 valores pphp excluem o diluente.

## Exemplo Inventivo 5

# Comparação de catalisador pivalato de tetrametilamônio com catalisadores padrões

10 Catalisador 5 baseado em sal carboxilato estericamente impedido foi preparado pela mistura de uma solução aproximadamente 25% de hidróxido de tetrametilamônio em metanol com etileno glicol, seguido pela neutralização pela adição de uma quantidade equivalente de ácido piválico. Após neutralização, o metanol e a água foram removidos por destilação em vácuo. A solução resultante de aproximadamente 50% de pivalato de tetrametilamônio (cerca de 1,25 pphp ou cerca de 1,25 gramas, excluindo o diluente) em etileno glicol constituiu o catalisador 5 inventivo. Espumas foram feitas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de isocianato de cerca de 270.

O catalisador 5 foi comparado com duas soluções catalisadoras comerciais padrões, o catalisador DABCO® K15 (solução 70% octoato de potássio) e o catalisador DABCO TMR® (solução 75% de octoato de 2-

hidroxipropiltrimetilamônio). Aproximadamente 2,1 pphp do catalisador DABCO® K15 foram usados; excluindo o diluente, isso se converte a cerca de 1,5 pphp ou cerca de 1,5 gramas de octoato de potássio. Aproximadamente 2,9 pphp do catalisador DABCO TMR® foram usados; excluindo o diluente, isso se converte a cerca de 2,2 pphp ou cerca de 2,2 gramas de octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio.

Como mostrado na Tabela III, a um tempo similar de formação de gel, o catalisador 5 inventivo teve um tempo livre de sensação pegajosa de cerca de 67 segundos, muito mais curto que aquele conseguido com um ou outro do catalisador DABCO® K15 ou catalisador DABCO TMR®. Como tal, o catalisador 5 poderia produzir espuma com uma cura de superfície mais rápida, menos friabilidade de superfície, e por conseguinte, melhor performance de adesão em estruturas espumadas laminadas, como comparado a um ou outro do catalisador DABCO® K15 ou o catalisador DABCO TMR®.

A Figura 5 compara a altura da espuma versus tempo para o catalisador 5 inventivo, o catalisador DABCO® K15, e o catalisador DABCO TMR®. A curva para o catalisador 5 tem uma inclinação que é mais uniforme que uma ou outra daquela do catalisador DABCO® K15 ou do catalisador DABCO TMR®. Portanto, a espuma produzida com o catalisador 5 inventivo teria a mais consistente subida da espuma ou velocidade de expansão da espuma ao longo do tempo. Isto é uma característica útil para as operações contínuas de espuma

de poliisocianurato/poliuretana, tais como aquelas envolvendo processos de laminação.

As proximidades da ausência de uma "etapa" de trimerização com o catalisador 5 inventivo é ilustrada 5 também por ambos o vale curto e o vale raso entre os dois picos na Figura 6. O catalisador 5 oferece uma velocidade de subida da espuma substancialmente consistente durante um longo intervalo de tempo. Essa característica é altamente desejada nas operações de produção de espuma de 10 poliisocianurato/poliuretana.

Tabela III. Comparação da espuma do catalisador 5 aos catalisadores padrões

Catalisador	Tempo de início	Tempo de formação do gel	HSG	Tempo de subida	Tempo livre de sensação pegajosa
	[S]	[S]	[%]	[S]	[S]
<sup>a</sup> 2,1 pphp DABCO® K15	14	54	91	72	108
<sup>b</sup> 2,9 pphp DABCO TMR®	16	49	91	65	77
<sup>c</sup> 1,25 pphp Catalisador 5	20	50	83	70	67

Notas:

<sup>a</sup>2,1 pphp catalisador DABCO® K15 incluindo diluente se converte a cerca de 1,5 pphp de catalisador baseado em sal octoato de potássio excluindo o diluente.

<sup>b</sup>2,9 pphp catalisador DABCO TMR® incluindo diluente se converte a cerca de 2,2 pphp de catalisador baseado em octoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio excluindo o diluente.

<sup>c</sup>Catalisador 5 valor pphp exclui o diluente.

#### Exemplo inventivo 6

10 Comparação das composições catalisadoras inventivas que compreendem um sal carboxilato estericamente impedido e um sal carboxilato de metal alcalino opcional (octoato de potássio) com o catalisador octoato de potássio DABCO® K15 padrão

15 Composições catalisadoras inventivos foram preparados pela mistura de uma solução de pivalato de potássio (um sal carboxilato de metal alcalino em relações variadas em peso. O sal carboxilato de metal alcalino foi octoato de potássio, comercialmente disponível em solução 20 como o catalisador DABCO® K15. Espumas foram feitas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de isocianato de cerca de 250 e uma carga de catalisador de cerca de 4,5% em peso da pré-mistura total. A pré-mistura total inclui os componentes da formulação de espuma da Tabela I outros que 25 o isocianato.

Uma relação em peso de K15/catalisador 1 de cerca de 3:1 incluindo diluente se converte a cerca de 4,2:1 excluindo o diluente. De modo similar, uma relação em peso de K15/catalisador 1 de cerca de 1:1 incluindo diluente se converte a cerca de 1,4:1 excluindo diluente.

A Figura 7 compara a altura da espuma versus tempo para duas diferentes relações em peso, incluindo o diluente, do catalisador DABCO® K15 para catalisador 1, e aquela do catalisador 1 usado a 100% e o catalisador DABCO® K15 usado a 100%. Como a quantidade do catalisador 1 (pivalato de potássio) aumentou relativamente em relação à quantidade do catalisador DABCO® K15 octoato de potássio), um perfil mais uniforme da altura da espuma versus tempo resultou. Especificamente, à medida que a quantidade do catalisador 1 aumentou, as curvas altura versus tempo tinham inclinações mais uniformes e platôs menos pronunciados. A curva para o catalisador 1 (100% pivalato de potássio) na Figura 7 tem a mais consistente subida de espuma ao longo do tempo, o que é desejável para operações contínuas de espumas PIR/PUR.

A Figura 8 ilustra que a adição de catalisador 1 (pivalato de potássio) em relação ao catalisador DABCO® K15 reduz a profundidade e o comprimento do vale entre os picos, indicando velocidades mais consistentes de subida da espuma. O catalisador 1, como comparado ao catalisador DABCO® K15, tem essencialmente um pico. O pico normalmente

associado com a "etapa" de trimerização se funde com o pico maior. Esse perfil cinético desejado é comumente observado na espuma PUR, mas não é geralmente encontrado nas espumas PIR/PUR.

5

#### Exemplo Inventivo 7

Comparação da friabilidade de superfície de espumas PIR/PUR produzidas usando sais inventivos baseados em carboxilato estericamente impedidos com espuma produzida a partir de formulação padrão de sal carboxilato misto

10

O catalisador 6 comparativo foi preparado pela mistura de cerca de 4,8 pphp do catalisador DABCO® K15 (solução 70% octoato de potássio) com 1,0 pphp do catalisador Polycat® 46 (solução 30% acetato de potássio).

Excluindo o diluente, o catalisador 6 inclui cerca de 3,4

15 pphp de octoato de potássio e cerca de 0,3 pphp de acetato de potássio. Catalisador 6 comparativo é uma formulação de catalisador padrão usada na produção comercial de espumas PIR/PUR. O catalisador 7 inventivo compreende cerca de 5,8

pphp de uma solução a 50% de pivalato de tetrametilâmônio

20 (excluindo diluente, cerca de 2,9 pphp). A solução pivalato

de tetrametilâmônio foi produzida como descrito

anteriormente no Exemplo 5 inventivo. O catalisador 8

inventivo compreendeu de cerca de 5,8 pphp de uma solução a

50% de pivalato de potássio (excluindo diluente, cerca de

25 2,9 pphp). A solução de pivalato de potássio foi produzida

como descrito anteriormente no Exemplo 1 inventivo. As

espumas foram produzidas usando a formulação padrão na Tabela I a um índice de isocianato de cerca de 250.

As espumas resultantes produzidas com cada catalisador foram testadas quanto à friabilidade de acordo com ASTM C421, que é resumida geralmente como a seguir. O método de friabilidade da superfície determina a perda de massa de uma espuma realizada na forma de bloco como um resultado de uma combinação de abrasão e impacto produzido por um mecanismo de tombamento em laboratório. A temperatura de teste é controlada a cerca de 22,8 °C (73 °F) e umidade relativa de cerca de 50%. Doze (12) cubos de cerca de  $\frac{3}{4}$ " de largura do material espumado são pesados inicialmente e em seguida colocados em uma caixa de madeira de carvalho de dimensões específicas, a qual é em seguida preenchida com vinte e quatro (24) cubos de carvalho de cerca de  $\frac{3}{4}$ " de largura. A tampa da caixa é fixada, e a caixa é girada em cerca de 60 revoluções por minuto por um número ajustado de revoluções (por ex., total de 600 revoluções, e total de 1200 revoluções, etc.). Ao final do teste, os conteúdos da espuma são esvaziados por sobre uma tela de aproximadamente  $3/8$ " onde os cubos são submetidos a uma leve pancada para remover qualquer poeira ou partículas pequenas. Os doze (12) de espuma são em seguida pesados novamente. A perda de massa é definida mediante tomar a diferença da massa original e a massa final, dividir essa

diferença pela massa original, e multiplicar por 100 para chegar a uma porcentagem da perda de massa.

A perda de massa sob ASTM C421 está correlacionada com a friabilidade da superfície da espuma. Quando a perda de massa é alta, a rede de entrelaçamento polimerizada e reticulada da espuma na superfície da espuma é fraca. Isto é, a superfície é muito friável. Pequenas partículas de espuma na superfície se quebram facilmente, levando a uma adesão deficiente ou fraca nas estruturas laminadas.

10 Reciprocamente, quando perda de massa é baixa, a superfície da espuma é menos friável. Essas espumas possuem uma forte rede de superfície (reticulada) e seriam bem adequadas para aplicações tais como laminationes, onde a forte aderência a um outro substrato pode ser exigida.

15 A Tabela IV é uma comparação da friabilidade da superfície de espumas produzidas usando catalisadores baseados em sal carboxilato estericamente impedidos (catalisadores 7 e 8 inventivos) com uma espuma produzida usando uma formulação padrão de catalisador industrial

20 (exemplo 6 comparativo). A perda percentual de massa é mostrada em cerca de 600 e cerca de 1200 revoluções (rev). A espuma feita a partir do catalisador 6 comparativo tinha deficiente performance de friabilidade. Essa espuma tinha significativa perda de massa, acima de 28% a 1200 revoluções, indicando uma superfície da espuma fraca e friável. Espumas feitas a partir de catalisador 7 e 8

baseados em sal carboxilato estericamente impedido tiveram perda de massa significativamente menores, e desse modo, possuem uma sub mais forte e menos friável. Conseqüentemente, onde é necessária forte aderência de 5 superfície, a performance pode ser aperfeiçoada nas espumas laminadas usando catalisadores baseados em sal carboxilato estericamente impedidos.

Tabela IV. Comparaçāo da friabilidade de superfície de espumas produzidas usando catalisadores 6-8

Catalisador	Dados de friabilidade	
	% de perda de massa	
	600 Rev	1200 Rev
6	15,9	28,5
7	4,7	11,3
8	2,2	9,4

10

#### Exemplo Inventivo 8

Comparação de um agente de sopro hidrocarboneto com um agente de sopro triclorofluormetano

A Tabela V lista a composição de uma formação 9 de espuma comparativa, que pode ser usada para produzir 15 espumas PIR/PUR. A Tabela VI lista a composição de uma formulação 10 de espuma inventiva. As composições nessas Tabelas são listadas em porcentagens em peso. O catalisador trímero usado é o catalisador 1 inventivo, pivalato de

potássio, que foi produzido como descrito anteriormente no exemplo 1 inventivo.

A formulação 9 comparativa de espuma utilizou triclorofluormetano como o agente de sopro. 5 Triclorofluormetano é um clorofluorcarbono (CFC). As espumas foram produzidas usando a formulação 9 de espuma na Tabela V com o agente de sopro triclorofluormetano; o índice de isocianato foi de aproximadamente 340. A formulação 10 inventiva de espuma na Tabela VI foi 10 selecionada para proporcionar altura de espuma e volume de espuma substancialmente equivalentes àqueles da formulação 9 de espuma, mas com um agente de sopro hidrocarboneto, n-pentano. Para comparação em altura de espuma e volume de espuma substancialmente equivalentes, as espumas produzidas 15 utilizando a formulação 10 de espuma utilizou um índice de isocianato ligeiramente mais baixo de cerca de 280.

A Figura 9 compara a altura da espuma versus tempo para a formulação 9 comparativa de espuma - com o agente de sopro triclorofluormetano - e a formulação 10 inventiva de 20 espuma, que utilizou n-pentano como o agente de sopro. Como ilustrado na Figura 9, o agente de sopro triclorofluormetano resulta em uma subida muito mais rápida na altura da espuma como comparado ao n-pentano.

A presença de dois picos distintos na Figura 10 25 ilustra que a taxa da velocidade de subida da espuma produzida utilizando o agente de sopro triclorofluormetano

não é constante. A espuma se expande em taxas drasticamente diferentes durante o tempo. Isso é particularmente desvantajoso para as linhas de produção contínuas de espuma, onde a velocidade da linha não pode ser ajustada 5 para compensar quanto às drásticas alterações na taxa da subida da espuma. Em contraste, a espuma produzida usando agente de sopro n-pentano proporcionou uma velocidade de subida da espuma substancialmente uniforme durante um significativo período de tempo. Isso é ilustrado na Figura 10 com a linha substancialmente horizontal na taxa constante de subida da espuma de cerca de 10 mm/s durante o intervalo de tempo de a partir de cerca de 25 até cerca de 45 segundos. Essa combinação do catalisador 1 inventivo (um sal carboxilato estericamente impedido, pivalato de 15 potássio) e um agente de sopro hidrocarboneto (n-pentano) proporciona uma velocidade substancialmente consistente de subida de espuma durante um intervalo de tempo prolongado, uma característica altamente desejável para operações de fabricação de espumas PIR/PUR comerciais.

20 A formulação 10 de espuma usando agente de sopro n-pentano também incluiu água e o catalisador Polycat® 5 (Tabela VI). Um teste subsequente de formação de espuma foi realizado para determinar se esses materiais possam ter impactado os resultados ilustrados nas Figuras 9 ou 10. 25 Quando água e o catalisador Polycat® 5 foram removidos, não houve alteração significativa na forma das curvas nas

Figuras 9 e 10. As curvas com o agente de sopro n-pentano simplesmente de deslocaram para a direita ligeiramente (isto é, um aumento no tempo de início).

Tabela V. Composição da Formulação 9 comparativa de espuma

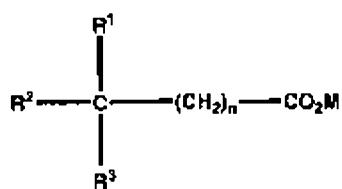
Componente	Porcentagem em peso (%)
Poliéster poliol	24
TCPP	6,3
Tensoativo	1,0
Triclorofluormetano	12,6
Catalisador 1	1,3
MDI	54

5 Tabela VI. Composição da Formulação 10 comparativa de espuma

Componente	Porcentagem em peso (%)
Poliéster poliol	30,1
TCPP	5
Tensoativo	0,6
Catalisador Polycat® 5	0,05
n-pentano	12,6
Água	0,15
Catalisador 1	0,9
MDI	55,2

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma espuma de poliisocianurato/poliuretana, caracterizado por compreender contatar pelo menos um poliisocianurato com pelo menos um poliol a um índice de isocianato de a partir de 150 até 650, na presença de pelo menos um agente de sopro e uma quantidade efetiva de uma composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido possuindo a fórmula:



onde  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , e  $\text{R}^3$  são selecionados independentemente a partir de alquila  $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ , alquenila, arila ou aralquila, qualquer dos quais estão substituídos ou não substituídos, sendo que  $n$  é um inteiro de 0 a 10, inclusive; e sendo que  $\text{M}$  é um íon de metal alcalino ou um íon de amônio quaternário, com a condição de que o pelo menos um agente de sopro não seja um clorofluorcarbono, a espuma possuindo uma densidade de a partir de 20 a 250  $\text{kg/m}^3$ .

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente compreender a presença de pelo menos um catalisador uretana.
3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição catalisadora que compreende o pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido estar presente em uma quantidade de a partir de 0,05 até 10 partes em peso por cem partes do pelo menos um poliol.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, e R<sup>3</sup> serem selecionados independentemente a partir de metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, heptila, octila, fenila, tolila, e benzila.
5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por M ser um íon de lítio, potássio, sódio ou rubídio.
6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por M ser tetrametilamônio, tetraetilamônio, tetrapropilamônio, tetrabutilamônio, trimetil(2-hidroxipropil)amônio, trietil(2-hidroxipropil)amônio, tripropil(2-hidroxipropil)amônio, tributil(2-hidroxipropil)amônio, trimetil(2-hidroxietil)amônio, trietil(2-hidroxietil)amônio, tripropil(2-hidroxietil)amônio, tributil(2-hidroxietil)amônio, dimetilbenzil(2-hidroxipropil)amônio, dimetilbenzil(2-hidroxietil)amônio.
7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o inteiro n poder variar na faixa de 0 a 5, inclusive.
8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido ser pivalato de potássio, pivalato de tetrametilamônio, pivalato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, pivalato de 2-hidroxipropiltetraetilamônio, pivalato de tetraetilamônio, pivalato de tetrapropilamônio, pivalato de tetrabutilamônio, pivalato de dimetilalilamônio, trietilacetato de potássio, trietilacetato de tetrametilamônio, trietilacetato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, trietilacetato de tetraetilamônio, trietilacetato de tetrapropilamônio, trietilacetato de tetrabutilamônio, neozeptanoato de potássio, neozeptanoato de tetrametilamônio, neozeptanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neozeptanoato de 2-hidroxipropiltetraetilamônio, neozeptanoato de tetraetilamônio, neozeptanoato de tetrapropilamônio,

neozeptanoato de tetrabutilamônio, neooctanoato de potássio, neooctanoato de tetrametilamônio, neooctanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neooctanoato de 2-hidroxipropiltetramônio, neooctanoato de tetraetilamônio, neooctanoato de tetrapropilamônio, neooctanoato de tetrabutilamônio, neodecanoato de potássio, neodecanoato de tetrametilamônio, neodecanoato de 2-hidroxipropiltrimetilamônio, neodecanoato de 2-hidroxipropiltetramônio, neodecanoato de tetraetilamônio, neodecanoato de tetrapropilamônio, neodecanoato de tetrabutilamônio, ou qualquer combinação desses.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido ser pivalato de tetrametilamônio, pivalato de dimetildialilamônio, pivalato de potássio, neozeptanoato de potássio, neodecanoato de potássio, ou qualquer combinação desses.
10. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido ser um sal de ácido piválico, ácido trietylacético, ácido neoexanóico, ácido neozeptanóico, ácido neooctanóico, ácido neodecanóico, ácido neoundecanóico, ácido neododecanóico, ou qualquer combinação desses.
11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um agente de sopro ser água, cloreto de metileno, acetona, um hidrocarboneto, ou qualquer combinação desses.
12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um agente de sopro ser n-pentano, isopentano, ciclopentano, ou qualquer combinação desses.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos um poliol ser pelo menos um poliéter poliol, pelo menos um poliéster poliol, ou qualquer combinação desses.

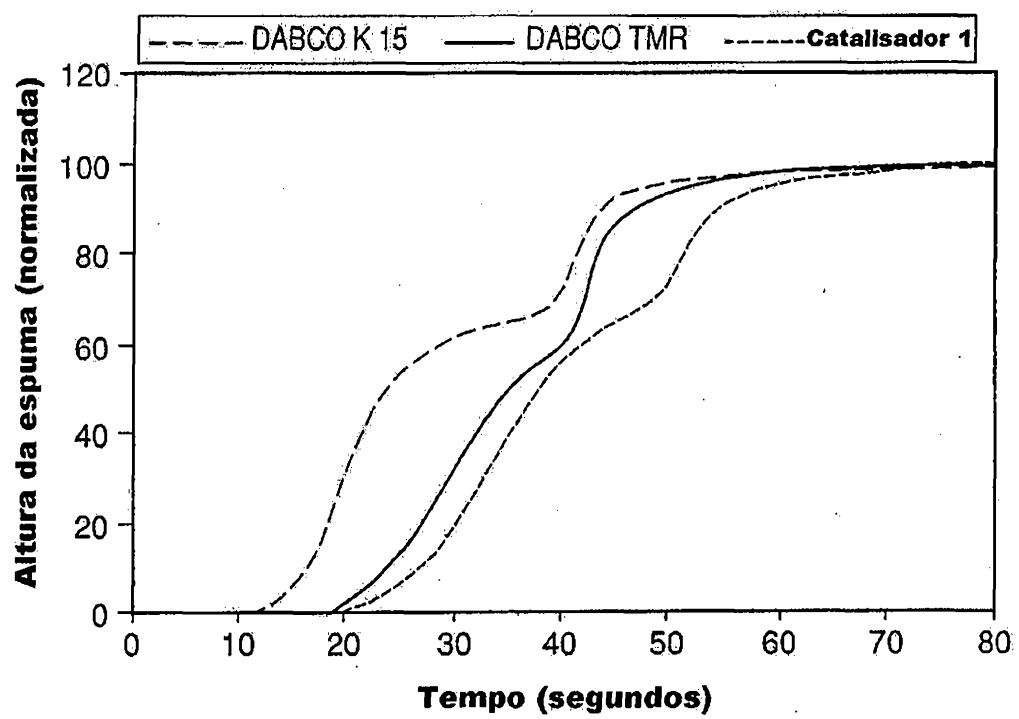
14. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente compreender pelo menos um sal carboxilato  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado de metal alcalino, pelo menos um sal carboxilato de metal alcalino, pelo menos um sal carboxilato  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado de metal alcalino-terroso, pelo menos um sal carboxilato de metal alcalino-terroso, pelo menos um sal carboxilato  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado de amônio quaternário, ou pelo menos um sal carboxilato de amônio quaternário, ou qualquer combinação desses.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição catalisadora que compreende pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido ser termicamente estável a uma temperatura de até 150 °C.

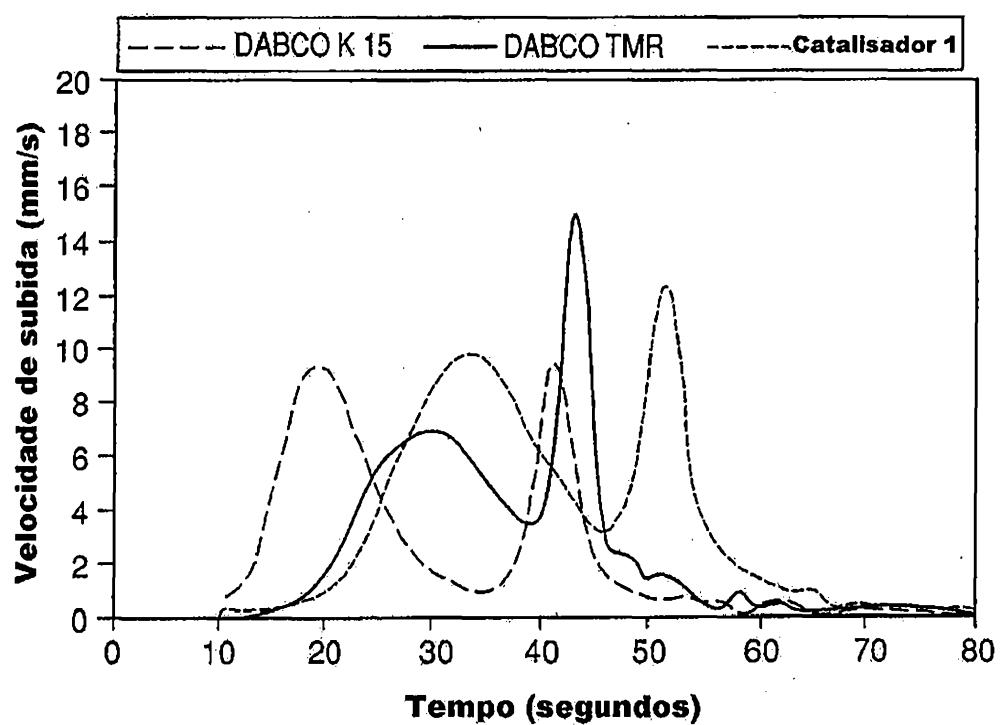
16. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender:

- (a) Formar uma pré-mistura que compreende:
- (i) Pelo menos um poliol;
  - (ii) De 10 até 80 partes em peso por cem partes do poliol (pphp) de agente de sopro;
  - (iii) De 0,5 até 10pphp de tensoativo silício;
  - (iv) Zero até 10 pphp de água;
  - (v) Zero até 50pphp de retardador de chama;
  - (vi) Zero até 10 pphp de catalisador uretana; e
  - (vii) 0,05 até 10 pphp da dita composição catalisadora compreendendo pelo menos um sal carboxilato estericamente impedido; e

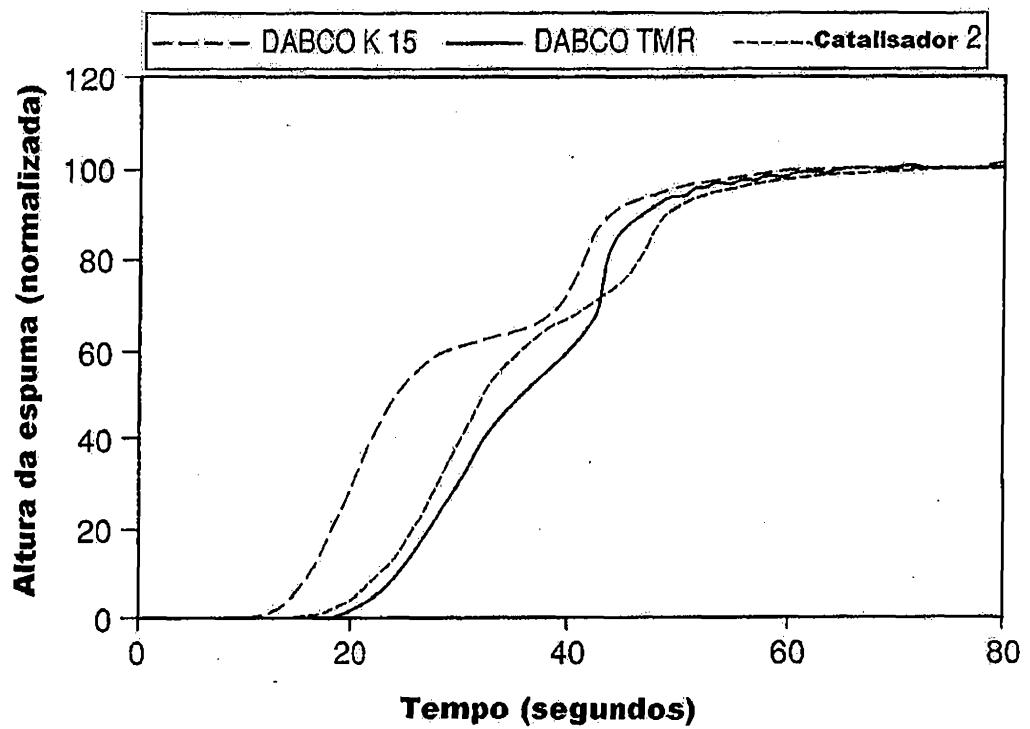
- (b) Contatar a pré-mistura com pelo menos um poliisocianato a um índice de Isocianato de 150 até 650.

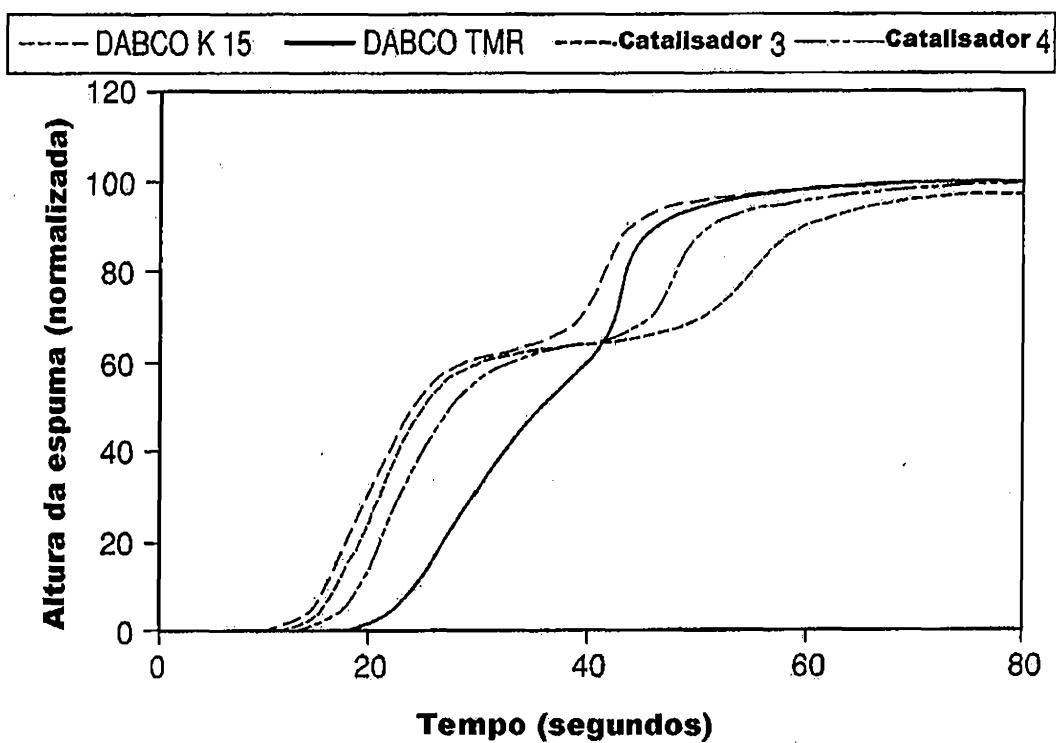


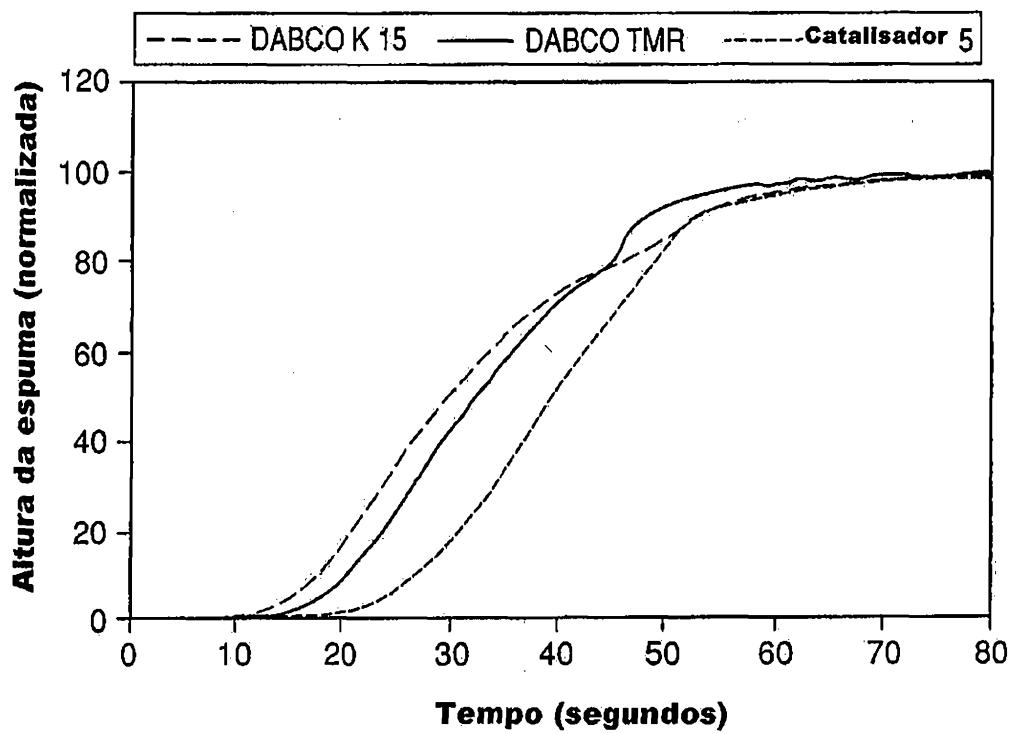
**FIGURA 1**

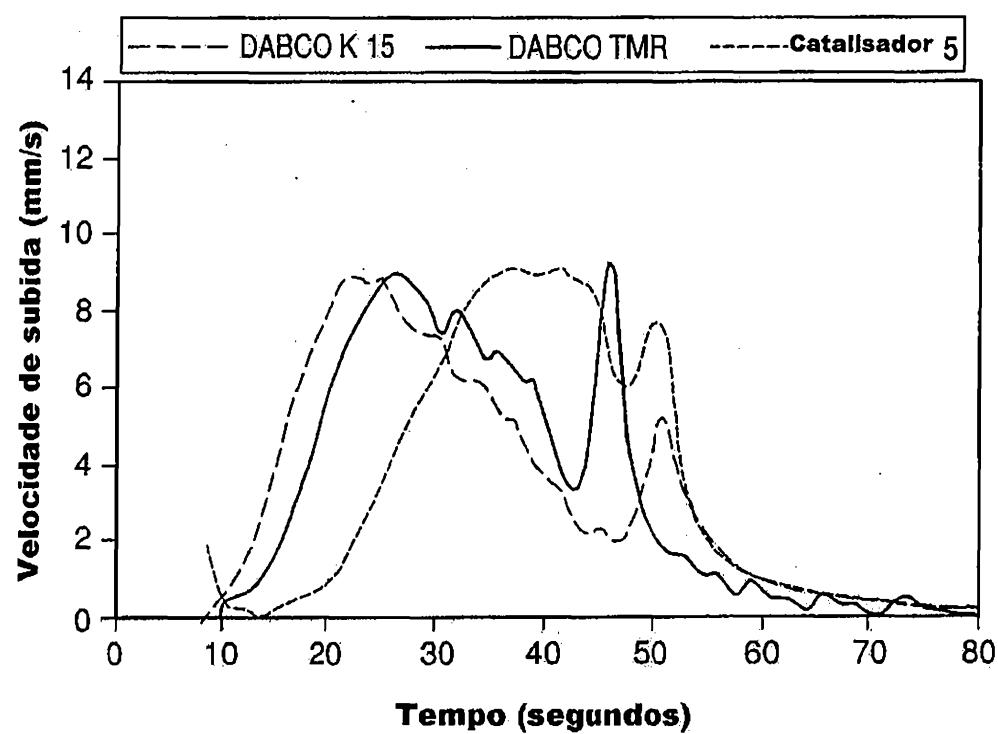


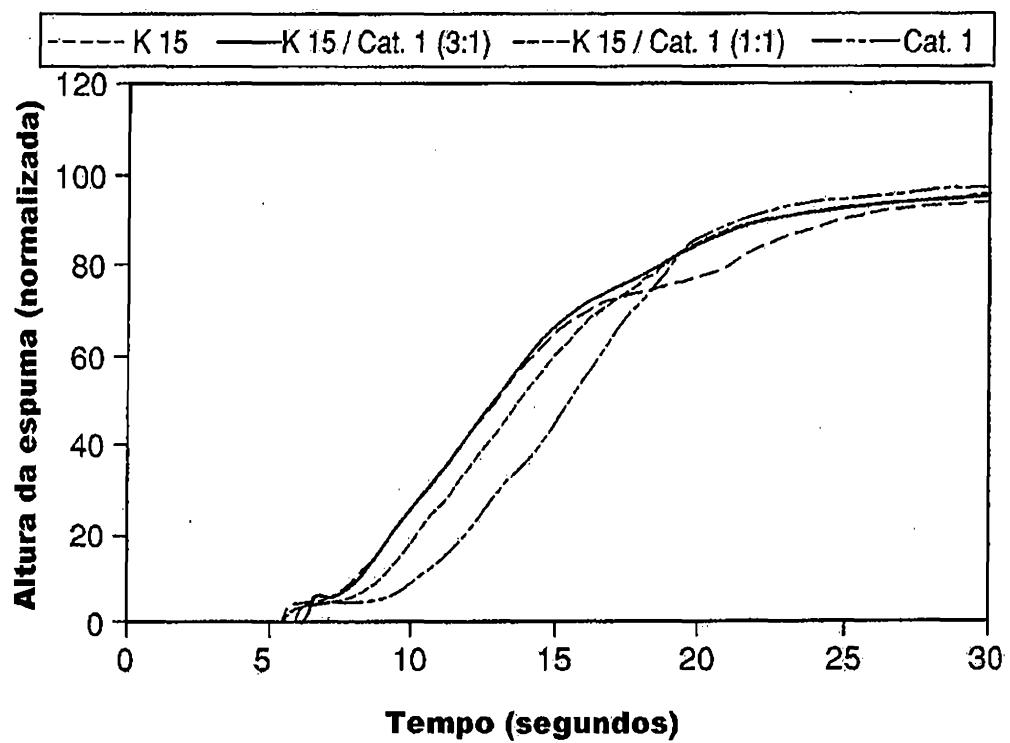
**FIGURA 2**

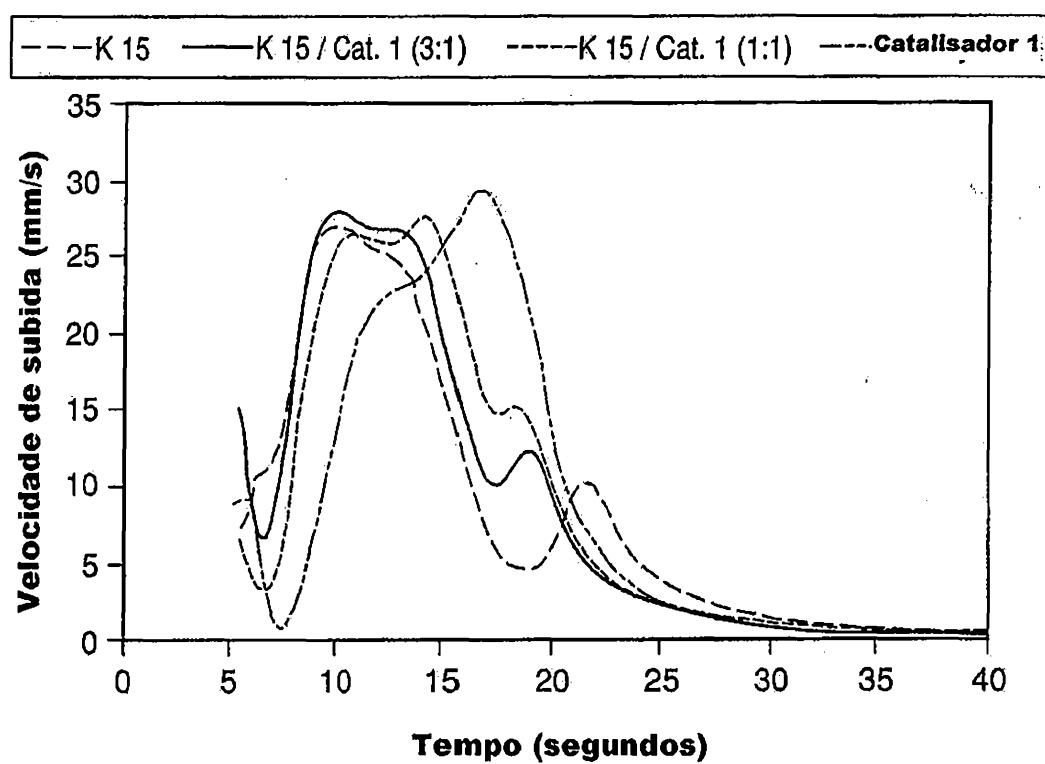
**FIGURA 3**

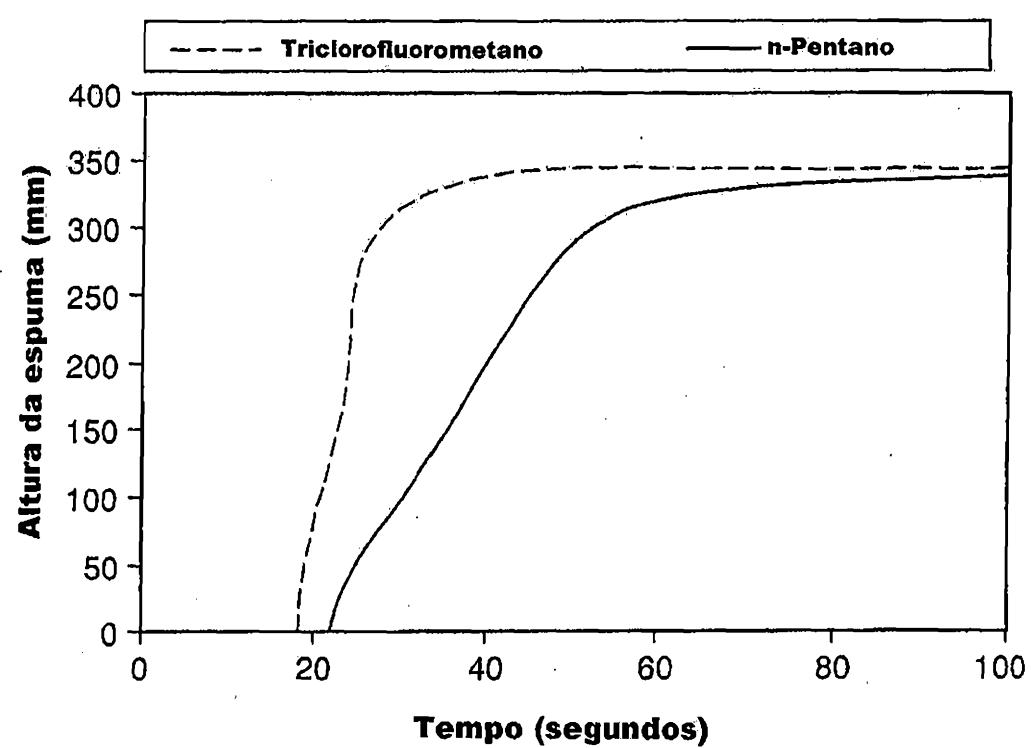
**FIGURA 4**

**FIGURA 5**

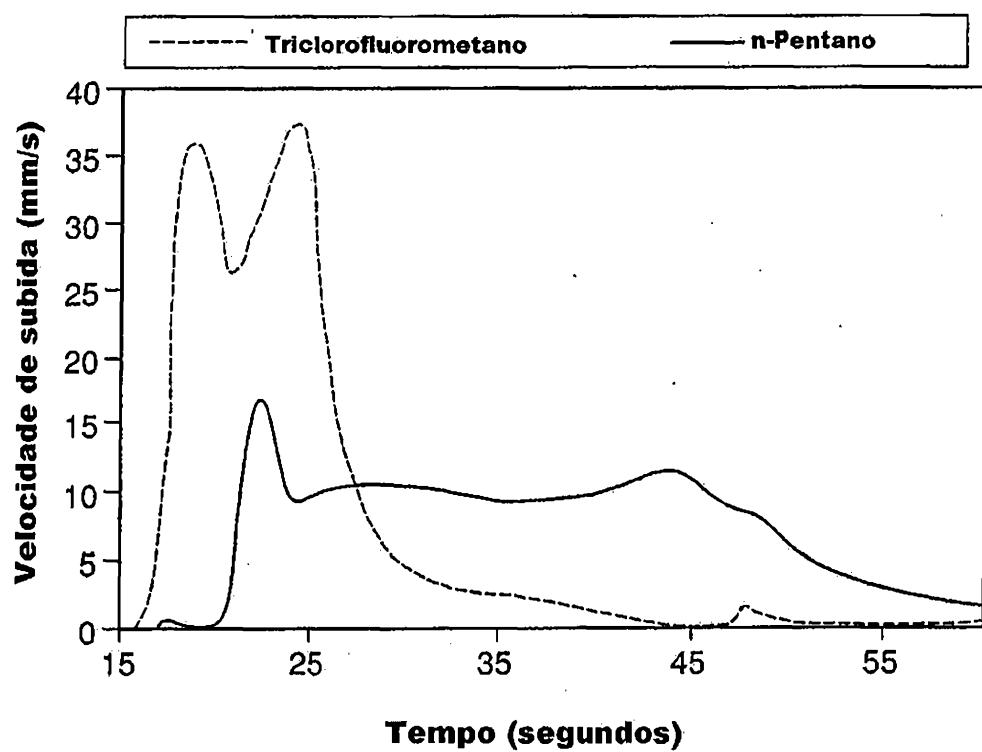
**FIGURA 6**

**FIGURA 7**

**FIGURA 8**



**FIGURA 9**

**FIGURA 10**