



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

(21) **PI 0616666-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/09/2006  
(43) Data da Publicação: 26/12/2012  
(RPI 2190)



(51) *Int.Cl.:*  
C08G 18/09  
C08G 18/48  
C08G 18/76

(54) **Título:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE POLIISOCIANURATO POLIURETANO ELASTOMÉRICO, E, MATERIAL

(30) **Prioridade Unionista:** 13/10/2005 EP 05109528.9

(73) **Titular(es):** HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC

(72) **Inventor(es):** Eric Huygens, Gerhard Jozef Bleys, Hans Godelieve Guido Verbeke, Marc Vandervesse, Stijn Roekaerts

(74) **Procurador(es):** MOMSEN LEONARDOS & CIA

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006066874 de 29/09/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/042407 de 19/04/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA MATERIAL DE POLIISOCIANURATO POLIURETANO ELASTOMÉRICO, E, MATERIAL. A invenção refere-se a um processo para a preparação de um material de poliisocianurato poliuretano elastomérico, que compreende a reação de um poliisocianato e uma composição reativa com isocianato, em que a reação é conduzida em um índice de isocianato de 150 a 5000 e na presença de uma catalisador de trimerização, em que o poliisocianato compreende a) 80-100% em peso de difenilmetano diisocianato compreendendo pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 60% e mais preferivelmente pelo menos 85% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato e/ou uma variante do dito difenilmetano diisocianato cuja variante é líquida a 25°C e tem um valor de NCO de pelo menos 20% em peso (poliisocianato a), e b) 20-0% em peso de outro poliisocianato (poliisocianato b), com a quantidade de poliisocianato a) e poliisocianato b) sendo calculada na quantidade total deste poliisocianato a) e poliisocianato b), e em que a composição reativa com isocianato compreende a) 80-100% em peso de um poliálcool tendo uma funcionalidade nominal média de 2-6, um peso equivalente médio de 1100-5000 e uma teor de oxietileno (EO) de 50-90% em peso, e b) 20-0% em peso de um ou mais compostos reativos com isocianato, a quantidade de poliálcool a) e do composto b) sendo calculada na quantidade total de poliálcool a) e do composto b), e em o teor de bloco duto é, no máximo, 49%.

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE POLIISOCIANURATO POLIURETANO ELASTOMÉRICO, E, MATERIAL”

5 A presente invenção refere-se a um processo para preparar um material de poliisocianurato e poliuretano.

Mais especialmente, a presente invenção é relativa a um processo para preparar um material de poliisocianurato e poliuretano usando um poliéter polioliol tendo um alto teor de oxietileno e um poliisocianato tendo um alto teor de diisocianato de difenilmetano (MDI).

10 A preparação de materiais de poliuretano tendo um teor de bloco duro alto e baixo de polióis tendo um alto teor de oxietileno, poliisocianatos compreendendo pelo menos 85% em peso de 4,4-MDI ou uma variante deste e água foi discutida na WO 02/06370 e na WO 98/00450. Os materiais feitos são elastômeros de poliuretano. Além disso, foi descrita na EP  
15 608626 a produção de espumas de poliuretano com memória de forma pela reação de um poliisocianato compreendendo alta quantidade de 4,4'-MDI e um polioliol com um alto teor de oxietileno com água. A WO 02/10249 descreve um processo para a preparação de um material de poliuretano tendo um alto teor de bloco duro pela reação de um MDI, um polioliol tendo um alto teor de  
20 oxietileno e um extensor de cadeia / reticulador.

Estas citações não descrevem um processo para a fabricação de um material de poliisocianurato e poliuretano pela reação de um poliisocianato e um polioliol em um alto índice de NCO e na presença de um catalisador de trimerização.

25 Os processos para a fabricação de materiais de poliisocianurato e poliuretano, pela reação de poliisocianatos e polióis em um alto índice na presença de um catalisador de trimerização, como foi amplamente descrito. Ver, e.g., EP 922063 e WO 00/29459, WO 02/00752, EP 1173495, EP 745627, EP 587317, US 4247656, US 4129697, DE

10145458, US 4661533, US 4424288, US 4126742, GB 1433642 e EP 1428848.

A WO 05/072188 descreve um material compósito de matriz polimérica que opcionalmente pode compreender poliisocianurato formado  
5 pela reação de um poli- ou di-isocianato monomérico ou oligomérico com água.

A WO 04/111101 descreve materiais de poliisocianurato e poliuretano preparados a partir de certos poliisocianato baseados em MDI e certos polióis tendo um alto teor de oxietileno. Os materiais são preparados a  
10 partir de polióis tendo um peso equivalente relativamente baixo em uma faixa de índices de 150 a 1500 e, como consequência, o teor de bloco duro dos materiais feitos é alto e os materiais são duros e não elastoméricos.

Surpreendentemente, foi verificado que usando-se polioliol tendo um maior peso equivalente, um material é obtenível com propriedades  
15 surpreendentes.

Os materiais de acordo com a presente invenção são elastoméricos apesar do fato de que eles são feitos em um alto índice e que eles contêm certos grupos poliisocianurato. A presente invenção permite a produção de materiais elastoméricos tendo um módulo baixo, um alto  
20 alongamento, uma boa resistência à temperatura e à inflamabilidade, um curto tempo de cura e boas propriedades de liberação de molde. Em particular, os materiais podem ser vantajosamente produzidos de acordo com o processo de moldagem por injeção de reação (RIM) ou por um processo de moldagem.

Além disso, o processo é adequado para fazer materiais reforçados usando cargas como material orgânico, mineral e nano partículas,  
25 tais como partículas de negro de fumo, partículas de nano-argila e silicatos, BaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> e óxidos de metal e/ou cargas como fibras de vidro, fibras naturais, tais como fibras de linho, cânhamo e sisal, fibras sintéticas, tais como tereftalatos de polietileno, poliamidas, poliaramidas (Kevlar<sup>TM</sup>),

polietileno (Spectra™) e fibras de carbono.

Ainda outros ingredientes usados para fazer os materiais são facilmente processáveis (bom fluxo, miscibilidade e umectação) e exibem excelentes características de cura, permitindo menores tempos de remoção de  
5 molde.

Também, imediatamente após a preparação, os materiais obtidos mostram menores níveis de grupos NCO residuais em análise em infravermelho quando comparados com materiais feitos de altas quantidades de polióis tendo um alto nível de grupos oxipropileno no mesmo índice de  
10 NCO e conteúdo de bloco duro. Os materiais de acordo com a presente invenção mostram uma maior resiliências especialmente no conteúdo de bloco duro inferior. Nenhum extensor de cadeia é preciso para se conseguir estas propriedades benéficas, mas pode ser opcionalmente usado.

Portanto, a presente invenção se refere a um processo para a  
15 preparação de um material de poliisocianurato poliuretano elastomérico, que compreende a reação de um poliisocianato e uma composição reativa com isocianato, em que a reação é conduzida em um índice de isocianato de 150 a 5000 e na presença de um catalisador de trimerização, em que o poliisocianato compreende a) 80-100% em peso de difenilmetano diisocianato  
20 compreendendo pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 60% e mais preferivelmente pelo menos 85% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato e/ou uma variante do dito difenilmetano diisocianato cuja variante é líquida a 25°C e tem um valor de NCO de pelo menos 20% em peso (poliisocianato a),  
25 e b) 20-0% em peso de outro poliisocianato (poliisocianato b), com a quantidade de poliisocianato a) e poliisocianato b) sendo calculada na quantidade total deste poliisocianato a) e poliisocianato b), e em que a composição reativa com isocianato compreende a) 80-100% em peso de um poliol de poliéter tendo uma funcionalidade nominal média de 2-6, um peso equivalente médio de 1100-5000 e um teor de oxietileno (EO) de 50-90% em

10/9

peso, e b) 20-0% em peso de um ou mais compostos reativos com isocianato, a quantidade de polioliol a) e do composto b) sendo calculada na quantidade total de polioliol a) e do composto b), e em que o teor de bloco duto é, no máximo, 49%.

5 Além disso, a presente invenção se refere a materiais feitos de acordo com este processo e com materiais obteníveis de acordo com este processo.

Finalmente, a presente invenção se refere a um material de poliisocianurato e poliuretano elastomérico tendo um teor de bloco duto de 5-  
10 45% e preferivelmente de 10-39%, uma dureza Shore A de 10-99 e preferivelmente de 20-90 (DIN 53505) e um alongamento de 5-1000% e preferivelmente de 10-1000% (DIN 53504). Tais materiais são transparentes, surpreendentemente.

15 No contexto da presente invenção, os seguintes termos têm o seguinte significado:

1) índice de isocianato ou índice de NCO ou índice:

a relação de grupos NCO sobre átomos de hidrogênio reativos com isocianato presentes em uma formulação, dada como uma percentagem:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{hidrogênio ativo}]} (\%).$$

20 Em outras palavras, o índice de NCO expressa a percentagem de isocianato realmente usada em uma formulação com relação à quantidade de isocianato teoricamente requerida para reagir com a quantidade de hidrogênio reativo com isocianato usado em uma formulação.

25 Deve ser observado que o índice de isocianato, como usado aqui, é considerado do ponto de vista do processo de polimerização real de preparação do material envolvendo o ingrediente de isocianato e os ingredientes reativos com isocianato. Quaisquer grupos isocianato consumidos em uma etapa preliminar para produzir poliisocianatos modificados (incluindo tais derivados de isocianato referidos na técnica como

pré-polímeros) ou quaisquer hidrogênios ativos consumidos em uma etapa preliminar (e.g., reagidos com isocianato para produzir polióis ou poliaminas modificados(as)) não são levados em conta no cálculo do índice de isocianato. Somente os grupos isocianato livre e os hidrogênios reativos com isocianato livre (incluindo aqueles de água, se usados) presentes na etapa de polimerização real são levados em conta.

2) A expressão "átomos de hidrogênio reativos com isocianato", como usada aqui para o propósito de calcular o índice de isocianato se refere ao total de átomos de hidrogênio ativo na hidroxila e grupos amina presentes nas composições reativas; isto significa que para o propósito de calcular o índice de isocianato no processo de polimerização real, um grupo hidroxila é considerado compreender um hidrogênio reativo, um grupo amina primária é considerado compreender um hidrogênio reativo e uma molécula de água é considerada compreender dois hidrogênios ativos.

3) Sistema de reação: uma combinação de componentes em que os poliisocianatos são mantidos em um ou mais recipientes se separam dos componentes reativos com isocianato.

4) A expressão "material de poliisocianurato e poliuretano", como usada aqui, se refere a produtos celulares e não-celulares obtidos pela reação das composições reativas com isocianato e poliisocianatos na presença de catalisadores de trimerização em um alto índice, opcionalmente usando agentes de espumação, incluindo produtos celulares obtidos com água como agente de espumação reativo (envolvendo uma reação de água com grupos isocianato, produzindo ligações de uréia e dióxido de carbono e produzindo espumas de poliuréia-poliisocianurato-poliuretano) e em particular produtos celulares obtidos com agentes de sopro não-reativos.

5) O termo "funcionalidade hidroxila nominal média" (ou em "funcionalidade" curta) é usado aqui para indicar a funcionalidade média numérica (número de grupos hidroxila por molécula) do poliol ou da

composição de polioliol na hipótese de que esta seja a funcionalidade média numérica (número de átomos de hidrogênio ativo por molécula) do(s) iniciador(es) usado(s) em sua preparação embora, na prática, ela vá freqüentemente ser de alguma forma menor por causa de alguma insaturação terminal.

6) A palavra "médio" se refere a um número médio, a não ser que de outra forma indicado.

7) O termo "teor de bloco duro" se refere a 100 vezes a relação da quantidade (em pbw) de poliisocianato + materiais reativos com isocianato tendo um peso molecular de 500 ou menos (em que polióis tendo um peso molecular maior que 500 incorporado nos poliisocianatos não são levados em conta) sobre a quantidade (em pbw) de todo poliisocianato + todos os materiais reativos usados.

8) O termo "material elastomérico" se refere a materiais tendo um alongamento de pelo menos 5% (DIN 53504) e ao mesmo tempo uma dureza Shore A de no máximo 99 (DIN 53505).

Preferivelmente, o poliisocianato a) é selecionado dentre 1) um difenilmetano diisocianato compreendendo pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 60% e mais preferivelmente pelo menos 85% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato (4,4'-MDI) e as seguintes variantes preferidas de tal difenilmetano diisocianato; 2) uma carbodiimida e/ou variante modificada por uretoimina de poliisocianato 1), a variante tendo um valor de NCO de 20% em peso ou mais; 3) uma variante modificada por uretano de poliisocianato 1), com a variante tendo um valor de NCO de 20% em peso ou mais e sendo o produto de reação de um excesso de poliisocianato 1) e de um polioliol tendo uma funcionalidade hidroxila nominal média de 2-4 e um peso molecular médio de no máximo 1000; 4) um pré-polímero tendo um valor de NCO de 20% em peso ou mais e que é o produto de reação de um excesso de qualquer dos poliisocianatos mencionados acima 1-3) e de polioliol tendo uma

funcionalidade hidroxila nominal média de 2-6, um peso molecular médio de 2.000 - 12.000 e preferivelmente um valor de hidroxila de 15 a 60 mg de KOH/g, e 5) misturas de quaisquer dos poliisocianatos mencionados acima. Os poliisocianatos 1) e 2) e misturas destes são preferidos como poliisocianato a).

O poliisocianato 1) compreende pelo menos 40% em peso de 4,4'-MDI. Tais poliisocianatos são conhecidos na técnica e incluem 4,4'-MDI puro e misturas isoméricas de 4,4'-MDI e até 60% em peso de 2,4'-MDI. Deve ser notado que a quantidade de 2,2'-MDI nas misturas isoméricas é bastante em um nível de impureza e em geral não vai exceder 2% em peso, o restante sendo 4,4'-MDI e 2,4'-MDI. Os poliisocianatos são conhecidos na técnica e são comercialmente disponibilizados; por exemplo, Suprasec<sup>TM</sup> MPR da Huntsman Polyurethanes, que é um negócio da Huntsman International LCC (que é dona da marca Suprasec).

As variantes modificadas de carbodiimida e/ou uretonimina do poliisocianato 1) acima são também conhecidas na técnica e são comercialmente disponibilizadas; e.g., Suprasec 2020, da Huntsman Polyurethanes.

As variantes de modificadas de poliuretano do poliisocianato 1) acima são também conhecidas na técnica, ver, e.g., The ICI Polyurethanes Book de G. Woods 1990, 2a. edição, páginas 32-35. Os pré-polímeros mencionados acima de poliisocianato 1) tendo um valor de NCO de 20% em peso ou mais são também conhecidos na técnica. Preferivelmente, o polioli usado para a fabricação destes pré-polímeros é selecionado de polióis de poliéster e polióis de poliéter e especialmente de polióis de polioxietileno e polioxipropileno tendo uma funcionalidade de hidroxila nominal média de 2-4, um peso molecular médio de 2.500 - 8.000, e preferivelmente um valor de hidroxila de 15-60 mg KOH/g e preferivelmente um teor de oxietileno de 5-25% em peso, o qual oxietileno preferivelmente está na extremidade das

cadeias poliméricas, ou um teor de oxietileno de 50-90% em peso, o qual oxietileno preferivelmente é aleatoriamente distribuído nas cadeias poliméricas.

5 As misturas dos poliisocianatos mencionados acima podem ser usadas também. Ver, e.g., The ICI Polyurethanes Book de G. Woods 1990, 2a. edição, páginas 32-35. Um exemplo de tal poliisocianato comercialmente disponibilizado é Suprasec 2021 da Huntsman Polyurethanes.

10 O outro poliisocianato b) pode ser escolhido dentre poliisocianatos alifáticos, cicloclifáticos, aralifáticos, e, preferivelmente, aromáticos, tais como diisocianato de tolueno na forma de seus isômeros 2,4 e 2,6 e misturas destes e misturas de difenilmetano diisocianatos (MDI) e seus oligômeros tendo uma funcionalidade isocianato maior que 2 conhecidos na técnica como "bruto" ou MDI polimérico (polimetileno polifenileno poliisocianatos). Misturas de diisocianato de tolueno e polimetileno  
15 polifenileno poliisocianatos podem ser usadas.

Quando poliisocianatos forem usados, os quais têm uma funcionalidade de NCO maior que 2, a quantidade de tal poliisocianato usado é tal que a funcionalidade de NCO média do poliisocianato total usado na presente invenção seja no máximo 2,2, preferivelmente.

20 O polioliol de poliéter a) tendo um alto teor de EO é selecionado dentre aqueles tendo um teor de EO de 50-90 e preferivelmente de 60-85% em peso, calculado no peso de polioliol de poliéter. Estes poliolióis de poliéter contêm outros grupos oxialquileno como grupos oxipropileno e/ou oxibutileno. Estes poliolióis têm uma funcionalidade nominal média de 2-6 e,  
25 mais preferivelmente, 2-4 e um peso equivalente médio de 1100-5000 e preferivelmente 1200-4000 e mais preferivelmente 1800-3500. O polioliol pode ter uma distribuição aleatória dos grupos oxialquileno, uma distribuição de copolímero em bloco ou uma combinação destes. As misturas de poliolióis podem ser usadas. Os métodos para se preparar tais poliolióis são geralmente

conhecidos. Um exemplo de tais polióis é Daltocel<sup>®</sup> 555, da Huntsman.

Os outros compostos b) reativos com isocianato, que podem ser usados em uma quantidade de 0-20% em peso e preferivelmente 0-10% em peso, calculada na quantidade de polioliol a) e este composto b) pode ser selecionado dentre extensores de cadeia, reticuladores, poliaminas de poliéter, polióis diferentes de polioliol a), e água. Os extensores de cadeia reativos com isocianato, que contêm 2 átomos de hidrogênio reativos com isocianato, podem ser selecionados dentre aminas, álcoois de amina e polióis; preferivelmente, polióis são usados. Além disso, os extensores de cadeia podem ser aromáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e alifáticos; preferivelmente os alifáticos são usados. Os extensores de cadeia preferivelmente têm um peso equivalente médio menor que 150. Mais preferidos são dióis alifáticos, tais como etileno glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-2,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,3-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, dietileno glicol, dipropileno glicol e tripopileno glicol, e dióis aromáticos e produtos propoxilados e/ou etoxilados destes. Os reticuladores são compostos reativos com isocianato contendo 3-8 átomos de hidrogênio reativos com isocianato e, preferivelmente, tendo um peso equivalente médio menor que 150. Exemplos de tais reticuladores são glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, trietanolamina, polioxietileno polióis tendo uma funcionalidade nominal média de 3-8 e um peso equivalente médio menor que 150, tais como glicerol etoxilado, trimetilolpropano e pentaeritritol tendo o dito peso equivalente, e triaminas de poliéter tendo o dito peso equivalente.

As poliaminas de poliéter podem ser selecionadas dentre as poliaminas de polioxipropileno, poliaminas de polioxietileno, e poliaminas de polioxipropileno e polioxietileno, preferivelmente tendo um peso equivalente de 150-3000 (peso molecular médio numérico dividido pelo número de

16  
a

grupos amina no final da cadeia polimérica). Tais poliaminas de poliéter são conhecidas na técnica. Exemplos são Jeffamine® ED2003 e T5000 obteníveis da Huntsman.

Ainda outros compostos reativos com isocianato podem ser selecionados dentre polióis que são poliésteres, poliesteramidas, politioéteres, policarbonatos, poliacetais, poliolefinas, polisiloxanos ou poliéteres (diferente do poliol a). Os polióis de poliéster que podem ser usados incluem produtos de reação terminados em hidroxila de álcoois diídricos, tais como etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, neopentil glicol, 1,6-hexanodiol ou cicloexano dimentanol ou misturas de tais álcoois diídricos, e ácidos dicarboxílicos ou seus derivados formadores de éster, por exemplo, ácidos succínico, glutárico e adípico ou seus ésteres de dimentol, ácido secácido, anidrido ftálico, anidrido tetracloroftálico ou tereftalato de dimetil ou misturas destes. Os polióis de politioéter que podem ser usados incluem produtos obtidos pela condensação de tioglicol sozinho ou com outros glicóis, alquilenos glicóis, ácidos dicarboxílicos, formaldeído, álcoois ou ácidos aminocarboxílicos. Os polióis de policarbonato que podem ser usados incluem produtos obtidos pela reação de dióis, tais como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietileno glicol ou tetraetileno glicol com carbonatos de diaril, por exemplo, carbonato de difenil, ou com fosgênio. Os polióis de poliacetal que podem ser usados incluem aqueles preparados pela reação de glicóis, tais como dietileno glicol, trietileno glicol ou hexanodiol com formaldeído. Os poliacetais adequados podem também ser preparados pela polimerização de acetais cíclicos. Os polióis de poliolefina adequados incluem homo- ou copolímeros de butadieno terminados em hidroxila e polióis de polisiloxano adequados incluem polidimetilsiloxano dióis.

Os polióis de poliéter diferentes do poliol a) têm um teor de EO menor que 50% ou maior que 90% em peso e preferivelmente têm um peso equivalente médio de 150-4.000 e mais preferivelmente de 150-2.500 e

preferivelmente têm uma funcionalidade média de 2-4. Tais polióis incluem polióis de polioxietileno e polioxipropileno, em que as unidades de oxietileno e oxipropileno são distribuídas aleatoriamente, na forma de bloco ou em uma combinação destes, e os polióis de polioxipropileno e/ou os polióis de polioxietileno. Tais polióis são amplamente conhecidos. Exemplos são Daltocel<sup>®</sup> F428, obtível da Huntsman e polioxietileno glicóis tendo um peso molecular de 600 ou 1000.

As misturas dos outros compostos reativos com isocianato mencionados acima podem ser usadas também. Preferivelmente, os outros compostos reativos com isocianato são polióis selecionados dentre aqueles preferidos acima.

Os polióis podem compreender dispersões ou soluções de polímeros de adição ou condensação dos tipos descritos acima. Tais polióis modificados, freqüentemente referidos como "polióis de polímero" foram completamente descritos na técnica anterior e incluem produtos obtidos pela polimerização *in situ* de um ou mais monômeros de vinila, por exemplo, estireno e/ou acrilonitrila, nos polióis de poliéter acima, ou pela reação *in situ* entre um poliisocianato e um composto amino- e/ou hidroxifuncional, tal como trietanolamina, no poliálcool acima. Os polioalquilenos polióis contendo de 1 a 50% de polímero dispersado são particularmente úteis. Os tamanhos de partículas do polímero dispersado menores que 50 microns são preferidos.

Além disso, os seguintes ingredientes opcionais podem ser usados: catalisadores que melhoram a formação de ligações de uretano como catalisadores de estanho, tais como octoato de estanho e dibutilestanho dilaurato, catalisadores de amina terciária, tais como trietilenodiamina e imidazóis, tais como dimetilimidazol e outros catalisadores, tais como ésteres de maleato e ésteres de acetato; tensoativos; estabilizantes de espuma, tais como copolímeros de siloxano-oxialquileno; retardantes de chama; supressores de fumaça; estabilizantes de UV; colorantes; inibidores

microbianos; cargas orgânicas e inorgânicas, modificadores de impacto, plastificantes e agentes de liberação de molde interno. Outros agentes de liberação de molde externo podem ser usando no processo de acordo com a presente invenção.

5                   Qualquer composto que catalisa a reação de trimerização de isocianato (formação de isocianurato) pode ser usado como catalisador de trimerização no processo de acordo com a presente invenção, tal como aminas terciárias, triazinas e mais preferivelmente catalisadores de trimerização de sal de metal.

10                   Exemplos de catalisadores de trimerização de sal de metal adequados são sais de metal alcalino de ácidos carboxílicos orgânicos. Os metais alcalinos preferidos são sódio e potássio, e os ácidos carboxílicos preferidos são ácido acético e ácido 2-etil-hexanóico.

15                   Os catalisadores de trimerização da sal de metal preferidos são acetato de potássio (comercialmente disponibilizado como Polycat 46 da Air Products e Catalyst LB da Huntsman Polyurethanes) e 2-etil-hexanoato de potássio (comercialmente disponibilizado como Dabco K15 da Air Products). Dois ou mais catalisadores de trimerização de sal de metal diferentes podem ser usados no processo da presente invenção.

20                   O catalisador de trimerização de sal de metal é geralmente usado em uma quantidade de até 5% em peso, com base na composição reativa com isocianato, preferivelmente de 0,001 a 3% em peso. Pode ocorrer que o poliol usado no processo de acordo com a presente invenção ainda contém sal de metal de sua preparação, que pode agir como o catalisador de  
25 trimerização ou como parte da embalagem de catalisador de trimerização.

O material de poliuretano pode ser um material sólido ou soprado (microcelular). Os materiais microcelulares são obtidos pela condução da reação na presença de um agente de sopro, tal como hidrocarbonetos, hidrofluorcarbonetos, hidroclofluorcarbonetos, gases, tais

como N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, e compostos de geração de gás, tais como azodicarbonamida e água e misturas destes. A quantidade de agente de sopro vai depender da densidade desejada. A redução de densidade pode também ser alcançada pela incorporação de microesferas expandidas ou expansíveis, tais como Expancel<sup>®</sup> ou micro-contas de metal ou vidro ocas.

A reação para preparar o material é conduzida em um índice de NCO de 150-5000 e preferivelmente de 150-4000.

O teor de bloco duro é, no máximo, 49%, preferivelmente 5-45% e, mais preferivelmente, 10-39%.

Mais preferivelmente, os materiais feitos de acordo com o processo de acordo com a presente invenção têm um teor de bloco duro de 5-45 e preferivelmente de 10-39%, uma dureza de Shore A de 10-99 e preferivelmente de 20-90 (DIN 53505) e um alongamento de 5-1000% e preferivelmente de 10-1000% (DIN 53504).

Os materiais são preferivelmente feitos em um molde. O processo pode ser conduzido em qualquer tipo de molde conhecido na técnica. Exemplos de tais moldes são os moldes comercialmente usados para a fabricação de partes de sapato, tais como solas de sapato e partes automotivas, tais como descanso de braço, volante, pára-choque, auxiliares de mangueira e pára-lama.

Preferivelmente, a reação é conduzida em um molde fechado. Os ingredientes usados para a fabricação do material são alimentados no molde em uma temperatura desde a temperatura ambiente até 90°C, com o molde sendo mantido em uma temperatura desde a temperatura ambiente até 150°C durante o processo. O tempo de retirada do molde é relativamente curto apesar do fato de que preferivelmente nenhum composto reativo com isocianato, contendo grupos amina reativos, são usados; dependendo da quantidade de catalisador, os períodos de remoção podem ser abaixo de 10 minutos, preferivelmente menos de 5 minutos, mais preferivelmente menos de



3 minutos e mais preferivelmente menos de 1 minuto.

O processo de moldagem pode ser conduzido de acordo com o processo de moldagem de injeção de reação (RIM) e o processo de moldagem por fusão. O processo pode também ser conduzido de acordo com os processos RRIM (RIM reforçado) e SRIM (RIM estrutural).

Em geral, os ingredientes reativos com isocianato e os catalisadores podem ser pré-misturados, opcionalmente juntamente com os ingredientes opcionais, antes de serem postos em contato com o poliisocianato.

A presente invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos.

#### Exemplos 1-2

0,025% em peso de catalisador LB foi misturado com Daltocel<sup>®</sup> F555, um polioli obtenível da Huntsman tendo um peso equivalente de cerca de 2000, uma funcionalidade nominal de 3 e que é um polioli de polioxietileno e polioxipropileno tendo um teor de oxietileno de cerca de 75% em peso. Esta mistura foi misturada com 4,4'-MDI sob vácuo usando um misturador a vácuo de bancada padrão e despejada em um molde de alumínio com topo aberto de 15 x 20 cm, que foi tratado com um agente de liberação de poliuretano padrão. O molde foi mantido a 80°C. A remoção do molde ocorre após 1 hora. Os moldes foram feitos em um índice de 250 e 1250.

Os materiais tinham as seguintes propriedades:

Índice	250	1250
Relação de polioli/poliisocianato	86,5/13,5	56,2/43,8
Repique de bola, %	75	50
Shore A (DIN 53505)	62	98
Alongamento, % (DIN 53504, em uma velocidade de 500 mm/min)	16,0	5,2

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um material de poliisocianurato poliuretano elastomérico, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de um poliisocianato e uma composição reativa com isocianato, em que a reação é conduzida em um índice de isocianato de 150 a 5000 e na presença de um catalisador de trimerização, em que o poliisocianato compreende a) 80-100% em peso de difenilmetano diisocianato compreendendo pelo menos 40% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato e/ou uma variante do dito difenilmetano diisocianato, cuja variante é líquida a 25°C e tem um valor de NCO de pelo menos 20% em peso (poliisocianato a), e b) 20-0% em peso de outro poliisocianato (poliisocianato b), com a quantidade de poliisocianato a) e poliisocianato b) sendo calculada na quantidade total deste poliisocianato a) e poliisocianato b), e em que a composição reativa com isocianato compreende a) 80-100% em peso de um polioliol de poliéter tendo uma funcionalidade nominal média de 2-6, um peso equivalente médio de 1100-5000 e um teor de oxietileno (EO) de 50-90% em peso, e b) 20-0% em peso de um ou mais compostos reativos com isocianato, a quantidade de polioliol a) e do composto b) sendo calculada na quantidade total desse polioliol a) e do composto b), e em que o teor de bloco duro é, no máximo, 49%.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o índice é 150-4.000, o teor de bloco duro é 5-45% e o peso equivalente é 1.800-3.500.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o teor de oxietileno é 60-85% em peso.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o teor de oxietileno é 60-85% em peso, a quantidade de polioliol a) é 90-100% em peso e a quantidade de composto b) é 0-10% em peso.

5. Material, caracterizado pelo fato de ser feito de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

6. Material, caracterizado pelo fato de ser obtenível de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4.

5                    7. Material de poliisocianurato poliuretano elastomérico, caracterizado pelo fato de que tem um teor de bloco duro é 5-45%, uma dureza Shore A de 10-99 (DIN 53505) e um alongamento de 5-1000% e (DIN 53504).

10                    8. Material de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o teor de bloco duro é 10-39%, a dureza Shore A é 20-90 e o alongamento é 10-1000%.

RESUMO

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE POLIISOCIANURATO POLIURETANO ELASTOMÉRICO, E, MATERIAL”

5 A invenção refere-se a um processo para a preparação de um material de poliisocianurato poliuretano elastomérico, que compreende a reação de um poliisocianato e uma composição reativa com isocianato, em que a reação é conduzida em um índice de isocianato de 150 a 5000 e na presença de um catalisador de trimerização, em que o poliisocianato

10 compreende a) 80-100% em peso de difenilmetano diisocianato compreendendo pelo menos 40%, preferivelmente pelo menos 60% e mais preferivelmente pelo menos 85% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato e/ou uma variante do dito difenilmetano diisocianato cuja variante é líquida a 25°C e tem um valor de NCO de pelo menos 20% em peso (poliisocianato a),

15 e b) 20-0% em peso de outro poliisocianato (poliisocianato b), com a quantidade de poliisocianato a) e poliisocianato b) sendo calculada na quantidade total deste poliisocianato a) e poliisocianato b), e em que a composição reativa com isocianato compreende a) 80-100% em peso de um poliálcool de poliéter tendo uma funcionalidade nominal média de 2-6, um peso

20 equivalente médio de 1100-5000 e um teor de oxietileno (EO) de 50-90% em peso, e b) 20-0% em peso de um ou mais compostos reativos com isocianato, a quantidade de poliálcool a) e do composto b) sendo calculada na quantidade total de poliálcool a) e do composto b), e em que o teor de bloco duto é, no máximo, 49%.