



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

**(11) BR 112016012085-0 B1**



**(22) Data do Depósito:** 19/11/2014

**(45) Data de Concessão:** 28/12/2021

**(54) Título:** PROCESSO PARA PREPARAR POLIURETANOS

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/58.

**(30) Prioridade Unionista:** 29/11/2013 EP 13195137.8.

**(73) Titular(es):** BASF SE.

**(72) Inventor(es):** MARKUS SCHÜTTE; BEREND ELING; JULIA GOESCHEL.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2014074983 de 19/11/2014

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/078740 de 04/06/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 27/05/2016

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PREPARAR POLIURETANOS, POLIURETANO E USO DE UM POLIURETANO. A presente invenção diz respeito a um processo para preparar poliuretanos ao se misturar a) poliisocianato, b) uma mistura obténível ao se introduzir um sal de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso em um composto compreendendo grupos uretano, c) compostos compreendendo um ou mais grupos epóxido e, opcionalmente, d) polioli, e) extensores de cadeia e f) agentes de enchimento e aditivos adicionais para formar uma mistura de reação e reagir completamente a mistura para fornecer o poliuretano, onde a quantidade de íons de metal alcalino ou de metal alcalinoterroso por grupos uretano equivalentes no composto (b) é de 0,0001 a 3,5. A presente invenção diz respeito, adicionalmente, a um poliuretano obténível por tal processo e ao uso de tal poliuretano para produzir componentes de carroceria para veículos.

**“PROCESSO PARA PREPARAR POLIURETANOS”**

[001] A presente invenção diz respeito a um processo para preparar poliuretanos ao se misturar a) poliisocianato, b) uma mistura obtível ao se introduzir um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto compreendendo grupos uretano, c) compostos compreendendo um ou mais grupos epóxido e, opcionalmente, d) poliol, e) extensores de cadeia e f) agentes de enchimento e aditivos adicionais para formar uma mistura de reação e reagir completamente a mistura para fornecer o poliuretano, onde a quantia de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo uretano no composto (b) é de 0,0001 a 3,5. A presente invenção diz respeito, adicionalmente, a um poliuretano obtido por tal processo e ao uso de tal poliuretano para produzir componentes de carroceria para veículos.

[002] Particularmente para a produção de compósitos de fibra de grande área de superfície, um sistema polimérico é exigido, como sistema de matriz, que exiba um longo tempo de abertura em conjunção com viscosidade constantemente baixa, de modo que os meios de reforço, tais como fibras de vidro ou de carbono ou esteiras de fibra, sejam totalmente umedecidos antes de o sistema polimérico curar para fornecer o polímero acabado. Ao mesmo tempo, entretanto, também há uma exigência de que os sistemas poliméricos devem curar muito rapidamente para formar o polímero, permitindo, conseqüentemente, tempos de ciclo mais rápidos e, deste modo, aumentar a rentabilidade. Em geral, o longo tempo aberto é atingido apenas por sistemas de epóxido ou sistemas de poliéter, mas estes sistemas geralmente exigem longos tempos de cura.

[003] Uma possibilidade para estender o tempo aberto, em conjunção com cura rápida por parte de sistemas de poliuretano, é o uso de inibidores ácidos. Por exemplo, EP 2257580 descreve o uso de inibidor ácido tipo amina em sistemas de poliuretano para produzir componentes de tipo sanduíche. Inibidores ácidos, entretanto, estende o tempo de trabalho apenas

por minutos. O requisito, por outro lado, é para uma vida de processamento de até várias horas.

[004] WO 10121898 descreve um componente de poliisocianato consistindo em partes de um pré-polímero de ureia (-NH-CO-NH-) que é bidentado em termos do ânion e que foi misturado com cloreto de lítio. Quando este componente é misturado com um segundo componente que compreende diglicidil éter e poliol, e quando esta mistura é aquecida a 80-90 °C, há uma rápida reação que leva à cura de volume do material.

[005] WO 12103965 descreve um sistema à base de epóxi que se baseia na mesma catálise conforme descrito em WO 10121898. Neste caso, os grupos necessários para a catálise são definidos aqui por meio de dois átomos de H localizados sobre o nitrogênio como grupo carboxamida (-CO-NH<sub>2</sub>), que é bidentado nos termos do ânion, com LiCl.

[006] WO 13098034 compreende uma mistura reativa que além de haleto de lítio exige um grupo que é bidentado -(-CO-NH-CO-)- nos termos do cátion. O componente de ureia descrito neste relatório descritivo também pode compreender grupos de biureto polidentado (-NH-CO-NH-CO-NH-).

[007] WO 13143841 descreve um catalisador de trimerização consistindo em sais de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em combinação com grupos carboxamida que são bidentados em relação ao ânion e que têm a estrutura -CO-NH<sub>2</sub>, ou em combinação com grupos -(-CO-NH-CO-)-, cujo comportamento é bidentado nos termos do cátion.

[008] Desvantagens dos sistemas descritos em WO 10121898, WO 12103965, WO 13098034 e WO 13143841 são que os catalisadores inibidores de ureia, carboxilato ou biureto devem ser adicionados em quantidades relativamente grandes a fim de exercer atividade suficiente, e que materiais relativamente frágeis são obtidos.

[009] Era um objetivo da presente invenção, portanto, prover um

sistema de poliuretano, que tem um longo tempo aberto, pode ser curado em poucos minutos e exibe elevada eficiência da catálise em comparação com WO 10121898, WO 12103965, WO 13098034 e WO 13143841. Este sistema de poliuretano deve permitir a produção de poliuretanos com um amplo intervalo de diferentes propriedades mecânicas.

[010] O objetivo da invenção foi atingido por meio de um sistema de poliuretano compreendendo a) poliisocianato, b) uma mistura obténível ao se introduzir um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto compreendendo grupos uretano, c) compostos compreendendo um ou mais grupos epóxido e, opcionalmente, d) polioliol, e) extensores de cadeia e f) agentes de enchimento e aditivos adicionais, onde a quantia de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo uretano no composto (b) é de 0,0001 a 1. A presente invenção diz respeito, adicionalmente, a um processo para preparar poliuretanos, em que os componentes de um sistema de poliuretano da invenção são misturados para formar uma mistura de reação que é totalmente reagida ao fornecer o poliuretano.

[011] Descobriu-se que componentes (b) devem estar presentes em uma pequena quantia que não sejam os complexos bidentados ou polidentados do estado da técnica. Aqui, em contraste aos sistemas descritos em WO 10121898, WO 12103965, WO 13098034 e WO 13143841, exclusivamente grupos uretano monodentados da forma  $R-NH-CO-R$  são usados em relação o ânion de sal e o cátion de sal, com R sendo diferente de hidrogênio. Isto leva a uma eficiência aumentada por um fator de 10, com base na concentração do catalisador, ou a uma eficácia aumentada por um fator de 3, em relação ao tempo aberto a 130 °C. Uma possível explicação para isso pode ser que os complexos bidentados ou polidentados do estado da técnica são capazes de ligar os compostos de sal de forma relativamente forte por meio de interações eletrostáticas.

[012] Poliisocianatos (a) incluem todos os isocianatos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos conhecidos para a preparação de poliuretanos. Preferencialmente, eles têm uma funcionalidade média de menos de 2,5. Exemplos são diisocianato de 2,2'-, 2,4'- e 4,4'-difenilmetano, as misturas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos e homólogos mais altamente policíclicos de diisocianato de difenilmetano (polimérico MDI), diisocianato de isoforona (IPDI) ou seus oligômeros, diisocianato de 2,4- ou 2,6-tolileno (TDI), ou misturas destes, diisocianato de tetrametileno ou seus oligômeros, diisocianato de hexametileno (HDI) ou seus oligômeros, diisocianato de naftileno (NDI) e misturas destes.

[013] Como poliisocianatos (a), é dada preferência ao uso de diisocianato de difenilmetano monomérico, como, por exemplo, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano ou misturas destes. Diisocianato de difenilmetano também pode ser usado aqui como uma mistura com seus derivados. Nesse caso, diisocianato de difenilmetano pode, mais preferencialmente, compreender até 10% em peso, mais preferencialmente até 5% em peso, de diisocianato de difenilmetano modificado por carbodiimida, uretodiona ou uretonimina, especialmente diisocianato de difenilmetano modificado por carbodiimida.

[014] Poliisocianatos (a) também podem ser usados na forma de pré-polímeros de poliisocianato. Estes polímeros são obteníveis pela reação descrita acima de poliisocianatos (constituente (a-1)) em excesso, por exemplo, a temperaturas de 30 a 100 °C, preferencialmente a cerca de 80 °C, com polióis (constituente (a-2)) para fornecer o pré-polímero. O teor de NCO de pré-polímeros de poliisocianato da invenção é preferencialmente de 5% a 32% em peso de NCO, mais preferencialmente de 15% a 28% em peso de NCO.

[015] Polióis (a-2) são conhecidos pelos versados na técnica e são descritos, por exemplo, em "Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane", Carl Hanser-

Verlag, 3ª edição, 1993, seção 3.1. Por conseguinte, como polióis é possível, por exemplo, usar poliéter ou poliesteróis, tais como os polióis descritos abaixo (d). Como polióis (a-2), é dada preferência ao uso de polióis contendo grupos OH secundários, tais como óxido de polipropileno, por exemplo. Estes polióis (a-2) preferencialmente possuem uma funcionalidade de 2 a 6, mais preferencialmente de 2 a 4 e mais particularmente de 2 a 3. Com preferência particular, os polióis (a-2) compreendem poliesteróis compreendendo substâncias hidrofóbicas, conforme descrito em (b).

[016] É adicionalmente possível, opcionalmente, que extensores de cadeia (a-3) sejam adicionados à reação para fornecer o pré-polímero de poliisocianato. Extensores de cadeia (a-3) adequados para o pré-polímero são álcoois dihídricos ou trihídricos, como, por exemplo, dipropilenoglicol e/ou propilenoglicol, ou os adutos de dipropilenoglicol e/ou propilenoglicol com óxidos de alquilenos, preferencialmente dipropilenoglicol. Extensores de cadeia adequados também são descritos (e).

[017] Tais pré-polímeros de poliisocianato são descritos, por exemplo, em US 3883571, WO 02/10250 e US 4229347.

[018] Particularmente preferencial para uso como poliisocianato (a) é diisocianato de difenilmetano ou um pré-polímero de poliisocianato com base em diisocianato de 4,4'-difenilmetano monomérico ou misturas de diisocianato de 4,4'-difenilmetano com seus derivados e óxido de polipropileno com uma funcionalidade de 2 a 4 e também, opcionalmente, dipropilenoglicol ou monomérico.

[019] É empregado como componente (b) uma mistura obtível ao se introduzir um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto compreendendo grupos uretano.

[020] É empregado como sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso aqui é um composto que acelera a reação entre isocianatos (a), os

compostos (c) compreendendo um ou mais grupos epóxido e, opcionalmente, polióis (d). Estes compostos incluem, em particular, sais de sódio, lítio, magnésio e potássio, e compostos de amônio, preferencialmente de lítio ou de magnésio, com quaisquer ânions desejados, preferencialmente com ânions de ácidos orgânicos, tais como carboxilatos e mais preferencialmente de ácidos inorgânicos, tais como nitratos, haletos, sulfatos, sulfitos e fosfatos e ainda mais preferencialmente com ânions de ácidos monopróticos, tais como nitratos ou halogenetos e especialmente nitratos, cloretos, brometos ou iodetos. É dada preferência particular ao uso de cloreto de lítio, brometo de lítio e dicloreto de magnésio, e especialmente ao cloreto de lítio. Sais de metal alcalino ou de metal alcalino terroso da invenção podem ser usados individualmente ou como misturas.

[021] Preferencialmente, além dos sais de metal alcalino ou de metal alcalino terroso, não há nenhum composto adicional usado que acelere a reação de isocianatos com grupos reativos a isocianato.

[022] Composto compreendendo grupos uretano deve significar quaisquer compostos desejados que estejam na forma sólida ou líquida a 20 °C e que compreendem pelo menos um uretano grupo  $R-NH-CO-R'$ , em que R é diferente de hidrogênio e/ou outro diferente de  $COR''$ . O composto compreendendo grupos uretano no componente (b) aqui é obtível preferencialmente pela reação de um segundo poliisocianato com um composto com pelo menos um grupo OH. São preferenciais neste contexto compostos que são líquidos a 50 °C, mais preferencialmente aqueles líquido à temperatura ambiente. Para as finalidades da presente invenção, uma substância ou componente "líquido" aqui é um que, na temperatura expressa, tenha uma viscosidade de não mais de 10 Pas. Quando a temperatura não é expressa, o dado é baseado em 20 °C. A medição é feita de acordo com ASTM D445-11. Os compostos compreendendo grupos uretano preferencialmente têm pelo menos

dois grupos uretano. A massa molecular dos compostos compreendendo grupos uretano aqui está preferencialmente no intervalo de 200 a 15 000 g/mol, mais preferencialmente de 300 a 10.000 g/mol e mais particularmente de 500 a 1300 g/mol. Compostos compreendendo grupos uretano podem ser obtidos, por exemplo, pela reação de isocianatos (a1) mencionados acima como segundo isocianato com compostos com pelo menos um átomo de hidrogênio reativo a isocianato, tais como álcoois, monoálcoois, por exemplo, tais como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol ou monoóis propoxilados ou etoxilados de cadeia mais longa, tais como éter monometílico de poli(óxido de etileno), tais como os produtos monofuncionais de Pluriol® a partir de BASF, por exemplo, dialcoóis, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, butanodiol, hexanodiol e/ou produtos de reação de ditos isocianatos com os polióis (d) e/ou extensores de cadeia (e) descritos abaixo - individualmente ou em misturas. Para preparar os compostos contendo grupos uretano, tanto isocianatos quanto polióis podem ser usados em um excesso estequiométrico. Onde monoálcoois são usados, grupos isocianato e grupos OH também podem ser usados em uma proporção estequiométrica. Onde os compostos contendo grupos uretano tem dois ou mais grupos isocianato por molécula, eles podem completa ou parcialmente substituir os poliisocianatos (a). A reação ocorre habitualmente em temperaturas entre 20 e 120 °C, como, por exemplo, a 80 °C. O segundo isocianato, usado para preparar o composto compreendendo grupos uretano, é preferencialmente um isômero ou homólogo de diisocianato de difenilmetano. Mais preferencialmente, o segundo isocianato é diisocianato de difenilmetano monomérico, como, por exemplo, diisocianato de 2,2'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-difenilmetano ou quaisquer misturas destes. Diisocianato de difenilmetano pode ser usado aqui, adicionalmente, como uma mistura com seus derivados. Neste caso, é possível para diisocianato de difenilmetano



compreender mais preferencialmente até 10% em peso, mais preferencialmente até 5% em peso, de diisocianato de difenilmetano modificado por carbodiimida, uretodiona ou uretonimina, mais particularmente diisocianato de difenilmetano modificado por carbodiimida. Em uma modalidade preferencial particular, o primeiro isocianato (a) e o segundo isocianato para preparar os compostos contendo grupos uretano são idênticos.

[023] Os compostos contendo grupos uretano também podem ser obtidos por meio de vias alternativas de reação, como, por exemplo, ao se reagir um carbonato com uma monoamina para formar um grupo uretano. Para esta reação, por exemplo, um carbonato de propileno em um leve excesso (1,1 eq.) é reagido com uma monoamina, como, por exemplo, um Jeffamine M 600, a 100 °C. O uretano resultante pode, igualmente, ser usado como composto compreendendo grupo uretano.

[024] As misturas compreendendo o sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e um composto compreendendo grupos uretano podem ser obtidas, por exemplo, ao se misturar o sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso no composto compreendendo grupos uretano, à temperatura ambiente ou a temperatura elevada, por exemplo. Para esta finalidade, é possível usar qualquer misturador, sendo um exemplo um agitador simples. O sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso neste caso pode ser usado como substância pura ou na forma de uma solução, sendo um exemplo uma solução em álcoois mono ou polifuncionais, tais como metanol, etanol ou extensores de cadeia (e) ou água. Em uma modalidade particularmente preferencial, isocianato à base de pré-polímero é misturado diretamente com o sal dissolvido. Adequação para esta finalidade é possuída, por exemplo, por pré-polímeros de isocianato com um teor de NCO de 15% a 30%, com base mais particularmente em diisocianato de difenilmetano e em um polioli poliéter. Isocianatos deste tipo estão disponíveis comercialmente, por exemplo, a partir

de BASF sob o nome comercial Lupranat® MP 102.

[025] Em uma modalidade particularmente preferencial da presente invenção, o sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso é dissolvido em um composto com átomos de hidrogênio reativos a isocianato e esta solução é então misturada, opcionalmente, a temperatura elevada, com o isocianato.

[026] É dada preferência particular para preparar compostos contendo grupos uretano usando um monool, com uma massa molecular de 30 para 15 000 g/mol, preferencialmente de 100 a 900 g/mol e, em uma versão particularmente preferencial, de 400 a 600 g/mol.

[027] A quantia de íons de metal alcalinos ou de metal alcalino terroso por grupo uretano no composto (b) é de 0,0001 a 3,5, preferencialmente de 0,01 a 1,0, mais preferencialmente de 0,05 a 0,9 e mais particularmente de 0,1 a 0,8, com base, em cada caso, no número de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e grupos uretano (por equivalente de grupos uretano).

[028] A quantia de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo isocianato no primeiro poliisocianato (a) e, se estiver presente, no composto complexo (b) é preferencialmente de 0,0001 a 0,3, mais preferencialmente de 0,0005 a 0,02 e mais particularmente de 0,001 a 0,01 equivalente com base, em cada caso, no número de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e grupos uretano.

[029] Entre o sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso na mistura (b), preferencialmente a 25 °C, há uma interação termicamente reversível com os compostos contendo grupo uretano como componente (b), enquanto a temperaturas superiores a 50 °C, preferencialmente de 60 a 200 °C e mais particularmente a partir de 80 a 200 °C, o composto cataliticamente ativo está na forma livre. No sentido da invenção, uma interação termicamente reversível é assumida aqui quando o tempo aberto da mistura de reação a 25 °C

é maior por um fator de 5, mais preferencialmente por um fator de pelo menos 10 e mais particularmente por um fator de pelo menos 20, do que a 130 °C. Este tempo aberto é definido como o tempo dentro do qual a viscosidade da mistura de reação em temperatura constante aumenta a uma medida de tal modo que a força de agitação exigida exceda a força de agitação fornecida do Gel Timer da Shyodu, tipo 100, versão 2012. Para esta finalidade, uma porção de 200 g de mistura de reação foi preparada, foi misturada em um Speedmixer a 1950 rpm por 1 minuto e 130 g da mistura foram agitados à temperatura ambiente ou temperatura de reação elevada em um forno, em um béquer plástico PP com um diâmetro de 7 cm, usando um Gel Timer da Shyodu, tipo 100, versão 2012 e um agitador de fio associado a 20 rpm, até a viscosidade e, conseqüentemente, a força de agitação exigida para a mistura reativa excedeu a força de agitação do gel timer.

[030] Como composto (c) compreendendo um ou mais grupos epóxido, é possível usar todos os compostos contendo epóxido que habitualmente são usados para preparar de resinas de epóxi. O composto (c) compreendendo grupos epóxido é preferencialmente líquido a 25 °C. Aqui também é possível usar misturas de tais compostos, estas misturas sendo, preferencialmente, igualmente líquidas a 25 °C.

[031] São exemplos de tais compostos contendo grupos epóxido e capazes de ser usados para as finalidades da invenção:

I) Poliglicidil e poli([beta]-metilglicidil) ésteres, obteníveis ao se reagir um composto com pelo menos dois grupos carboxil na molécula e, em cada caso, epicloridrina e [beta]-metilepicloridrina. Esta reação é vantajosamente catalisada pela presença de bases.

[032] Ácidos policarboxílicos alifáticos podem ser usados, por exemplo, como composto com pelo menos dois grupos carboxil. Exemplos de tais ácidos policarboxílicos alifáticos são ácido oxálico, ácido succínico, ácido

glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico e ácido linoleico dimerizado ou trimerizado. Além disso, também é possível usar ácidos alifáticos cíclicos, tais como o ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico ou ácido 4-metilhexahidroftálico. Ácidos carboxílicos aromáticos também, tais como o ácido ftálico, ácido isoftálico ou ácido tereftálico e também quaisquer misturas desejadas destes ácidos carboxílicos, podem ser usados.

II) Poliglicidil ou poli([beta]-metilglicidil) éteres, obteníveis pela reação de um composto com pelo menos dois grupos de álcool hidroxílico e/ou grupos hidroxila fenólicos com epicloridrina ou [beta]-metilepicloridrina sob condições alcalinas ou na presença de um catalisador ácido e tratamento posterior com uma base.

[033] Os glicidil éteres deste tipo são derivados, por exemplo, a partir de álcoois lineares, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol ou poli(oxietileno)glicóis superiores, propano-1,2-diol ou poli(oxipropileno) glicóis, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, polo(oxitetrametileno)glicol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol ou sorbitol e a partir de poliepicloridrinhas.

[034] Mais glicidil éteres deste tipo são obteníveis a partir de álcoois cicloalifáticos, tais como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxíciclohexil)metano ou 2,2-bis(4-hidroxíciclohexil)propano, ou a partir de álcoois que levem grupos aromáticos e/ou outros grupos funcionais, tais como N,N-bis(2-hidroxietil)anilina ou p,p'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano.

[035] Os glicidil éteres também podem ser baseados em fenóis monocíclicos, tais como p-terc-butilfenol, resorcinol ou hidroquinona, ou em fenóis policíclicos, tais como bis (4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenil, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetraquis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano ou 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

[036] Compostos adicionais que contêm grupos hidroxil e que são adequados para preparar os glicidil éteres são novolacs, obteníveis ao se condensar aldeídos, tais como formaldeído, acetaldeído, cloroaldeído ou furfural, com fenóis ou bisfenóis, que podem ser não substituídos ou substituídos, como, por exemplo, por átomos de cloro ou grupos alquil de C1 a C9, tais como fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenol ou 4-terc-butilfenol.

III) Compostos de poli(n-glicidil), obteníveis por desidrocloração de produtos da reação de epiclorigrina com aminas que contêm pelo menos dois átomos de hidrogênio ligados a amina. Exemplos de tais aminas são anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano, m-xililenodiamina ou bis(4-metilaminofenil)metano. Os compostos de poli(N-glicidil) também incluem isocianuratos de triglicidil, derivados de N,N'-diglicidil de cicloalquilenoureias, tais como etilenoureia ou 1,3-propilenoureia e derivados de diglicidil de hidantoínas, tais como 5,5-dimetilhidantoína.

IV) Compostos de poli(s-glicidil), tais como derivados de di-s-glicidil que são obteníveis de ditióis, como, por exemplo, etano-1,2-ditiol ou éter de bis(4-mercaptometilfenil).

V) Resinas de epóxi cicloalifáticas, tais como éter de bis(2,3-epoxíciclopentil), glicidil éter de 2,3-epoxíciclopentil, 1,2-bis(2,3-epoxíciclopentiloxi)etano ou 3,4-epoxíciclohexilmetil-3',4'-epoxíciclohexanocarboxilato.

VI) Resinas de epóxi monofuncionais, tais como glicidil éter de (2-etilhexil), glicidil éter isopropílico, glicidil éter butílico ou glicidil éter cresílico.

[037] Dentro dos limites da invenção é igualmente possível usar resinas de epóxi em que o grupo 1,2-epóxi é ligado a heteroátomos ou grupos funcionais diferentes. Estes compostos incluem derivado de N,N,O-triglicidil de 4-aminofenol, os glicidil éter/glicidil ésteres de ácido salicílico, N-glicidil-N'-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína e 2-glicidiloxi,1,3-bis(5,5-dimetil-1-

glicidilhidantoin-3-il)propano.

[038] São particularmente preferenciais como componente (c) os compostos de classes (I) e (II), especialmente aqueles de classe (II).

[039] O composto (c) compreendendo um ou mais grupos epóxido é usado preferencialmente em uma quantia de tal modo que a proporção equivalente de grupo epóxido para grupo isocianato dos poliisocianatos (a) e também, opcionalmente, grupos isocianato presentes no composto complexo (b) é de 0,1 a 2,0, preferencialmente de 0,2 a 1,8 e mais preferencialmente de 0,3 a 1,0. Uma alta fração de epóxido aqui leva a uma exotermicidade maior e, conseqüentemente, em geral, para cura mais rápida à temperatura elevada e vice-versa.

[040] A quantia de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo epóxi é preferencialmente superior a 0,00001 e mais preferencialmente é de 0,00005 a 0,3, com base, em cada caso, no número de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e grupos epóxi.

[041] Como polióis (d) é possível para as finalidades desta invenção usar compostos com pelo menos dois grupos reativos a isocianato e com uma massa molecular de pelo menos 350, preferencialmente pelo menos 400 g/mol e mais preferencialmente pelo menos 500 g/mol. Grupos reativos a isocianato presentes podem ser grupos, tais como grupos OH-, SH-, NH- e CH- de ácidos. Os polióis preferencialmente têm essencialmente grupos OH, mais preferencialmente, exclusivamente, grupos OH, como grupos reativos a isocianato. Em uma modalidade preferencial os polióis têm pelo menos 40%, preferencialmente pelo menos 60%, mais preferencialmente pelo menos 80% e mais particularmente pelo menos 95% de grupos OH secundários, com base no número de grupos reativos a isocianato.

[042] Como polióis (d) é possível, por exemplo, usar poliéteres, polióis de policarbonato ou poliésteres que são conhecidos na química de

poliuretano. Os polióis preferencialmente empregados são polieteróis e/ou poliesteróis com pesos moleculares médios dentre 350 e 12 000, preferencialmente 400 para 6000, mais particularmente de 500 a menos de 3000 e preferencialmente com uma funcionalidade nominal média de 2 a 6, preferencialmente de 2 a 3. Os pesos moleculares médios aqui são obtidos de forma habitual por meio de determinação do índice de OH de acordo com DIN 53240 e cálculo posterior de acordo com a fórmula  $M_n = F_n \cdot 1000 \cdot 56,1 / \text{índice de OH}$ , com a funcionalidade usada sendo a funcionalidade nominal.

[043] O uso do polioliol (d) é opcional. É dada preferência ao uso de polioliol (d). Nesse caso, a fração de polioliol (d), com base no peso total dos componentes (c), (d) e (e), é preferencialmente de 10% a 90% em peso, mais preferencialmente de 40% a 85% em peso e mais particularmente de 60% a 80% em peso.

[044] São comumente usados polieteróis e/ou poliesteróis tendo de 2 a 8 átomos de hidrogênio reativos a isocianato. O índice de OH destes compostos situa-se de forma habitual no intervalo de 30 a 850 mg de KOH/g, preferencialmente na região de 50 e 600 mg de KOH/g.

[045] Os polieteróis são obtidos por métodos conhecidos, como, por exemplo, por polimerização aniônica de óxidos de alquilenos com adição de pelo menos uma molécula de partida que contém de 2 a 8, preferencialmente de 2 a 6, e mais preferencialmente de 2 a 4 átomos de hidrogênio reativos na forma ligada, na presença de catalisadores. Catalisadores usados podem ser hidróxidos de metal alcalino, tais como hidróxido de sódio ou potássio ou alcóxidos de metal alcalino, tais como metóxido de sódio, etóxido de sódio ou potássio ou isopropóxido de potássio, ou, no caso de polimerização catiônica, ácidos de Lewis, tais como pentacloreto de antimônio, trifluoreto de boro eterato ou branqueamento podem ser usados como catalisadores. Como catalisadores, é possível, adicionalmente, usar compostos de cianeto de metal duplo também,

referidos como catalisadores DMC. Para polieteróis com índices de hidroxí > 200 mg de KOH/g, o catalisador usado também pode ser uma amina terciária, tal como imidazol, por exemplo. Tais polióis são descritos em WO 2011/107367.

[046] Como óxidos de alquilenos, é dada preferência ao uso de um ou mais compostos tendo de 2 a 4 átomos de carbono no radical alquilenos, tal como tetrahidrofurano, óxido de 1,2-propileno ou óxido de 1,2- e/ou 2,3-butileno, em cada caso isoladamente ou na forma de misturas e preferencialmente óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno e/ou óxido de 2,3-butileno, mais particularmente óxido de 1,2-propileno.

[047] Exemplos de moléculas de partida contempladas incluem etilenoglicol, dietilenoglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, derivados de açúcar, tais como sacarose, derivados de hexitol, tais como sorbitol, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, benzilamina, anilina, toluidina, toluenodiamina, naftilamina, etilenodiamina, dietilenotriamina, 4,4'-metilenodianilina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina e também outros álcoois di- ou polihídricos ou aminas mono- ou polifuncionais.

[048] Os álcoois de poliéster usados são preparados geralmente pela condensação de álcoois polifuncionais tendo de 1 a 12 átomos de carbono, tais como etilenoglicol, dietilenoglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerol ou pentaeritritol, com ácidos carboxílicos polifuncionais tendo de 2 a 12 átomos de carbono, sendo exemplos o ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico e os isômeros de ácidos naftalinodicarboxílicos ou os anidridos destes.

[049] Como materiais de partida adicionais na preparação dos poliésteres, é possível usar substâncias hidrofóbicas. As substâncias hidrofóbicas são substâncias insolúveis em água que compreendem um radical



orgânico apolar e também possuem pelo menos um grupo reativo, selecionado a partir de hidroxila, ácido carboxílico, éster carboxílico ou misturas destes. O peso equivalente dos materiais hidrofóbicos está preferencialmente entre 130 e 1000 g/mol. Pode ser feito uso, por exemplo, de ácidos graxos, tais como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico ou ácido linoleico e também gorduras e óleos, tais como, por exemplo, óleo de rícino, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de soja, óleo de coco, azeite de oliva ou tall oil, por exemplo. Onde poliésteres compreendem substâncias hidrofóbicas, a fração das substâncias hidrofóbicas entre o teor de monômero total do álcool de poliéster é preferencialmente de 1% a 30% em mol, mais preferencialmente de 4% a 15% em mol.

[050] Os poliesteróis usados preferencialmente têm uma funcionalidade de 1,5 a 5, mais preferencialmente 1,8 a 3,5.

[051] Para a preparação de misturas de reação particularmente hidrofóbicas, como, por exemplo, se a intenção é impedir que água sendo condensada durante o longo tempo aberto, ou se o poliuretano da invenção deve ser particularmente estável para a hidrólise, o poliol usado também pode compreender um composto hidrofóbico funcionalizado com hidroxila, tal como um composto funcionalizado com hidroxila a partir de química de gordura.

[052] Uma série de compostos de hidroxila funcional a partir de química de gordura são conhecidos que podem ser usados. Exemplos são óleo de rícino, óleos modificados por hidroxila, tais como óleo de semente de uva, óleo de cominho preto, óleo de semente de abóbora, óleo de semente de borragem, óleo de soja, óleo de gérmen de trigo, óleo de colza, óleo de semente de girassol, óleo de amendoim, óleo de semente de alperce, óleo de pistache, óleo de amêndoa, azeite de oliva, óleo de macadâmia, óleo de abacate, óleo de espinheiro mar, óleo de gergelim, óleo de avelã, óleo de primula, óleo de rosa selvagem, óleo de cânhamo, óleo de açafraão-bastardo, óleo de noz, ésteres de

ácido graxo modificado com hidroxila com base em ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vacênico, ácido petroselínico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervônico, ácido linoleico, ácido linolênico, ácido estearidônico, ácido araquidônico, ácido timnodônico, ácido clupanodônico e ácido cervônico. Aqui, é dada preferência ao uso de óleo de rícino e seus produtos de reação com óxidos de alquilenos ou resinas de cetona-formaldeído. Estes compostos são vendidos, por exemplo, por Bayer AG sob a designação Desmophen® 1150.

[053] Um grupo adicional de polióis de química de gordura usados com preferência podem ser obtidos através da abertura de anel de ésteres de ácido graxo epoxidado com reação simultânea de álcoois e, opcionalmente, reações de transesterificação adicionais posteriormente. A incorporação de grupos hidroxil em óleos e gorduras é realizada principalmente pela epoxidação da ligação dupla olefínica presente nestes produtos, seguida pela reação de grupos epóxido resultantes com o álcool mono- ou polihídrico. Isto produz, a partir do anel epóxido, um grupo hidroxila ou, no caso dos álcoois polifuncionais, uma estrutura com um número maior de grupos OH. Uma vez que óleos e gorduras são, geralmente, ésteres de glicerol, reações de transesterificação paralelas prosseguem adicionalmente durante as reações expressas acima. Os compostos deste modo obtidos preferencialmente têm uma massa molecular no intervalo entre 500 e 1500 g/mol. Produtos deste tipo estão disponíveis, por exemplo, a partir de BASF sob a designação de produto Sovermole®.

[054] Uma modalidade particularmente preferencial da invenção usa óleo de rícino como poliálcool (d), mais preferencialmente, exclusivamente óleo de rícino.

[055] Polióis híbridos de polieterol/poliésterol, assim como, conforme descrito em WO 2013/127647 e WO 2013/110512, podem ser usados como polióis.

[056] A fim de modificar as propriedades mecânicas, tais como a dureza, a adição de extensores de cadeia, agentes de reticulação ou ainda, opcionalmente, misturas destes pode provar-se vantajosa. Na preparação de um compósito da invenção, é possível usar um extensor de cadeia (e). Ao mesmo tempo, entretanto, também é possível fazer sem o extensor de cadeia (e).

[057] Onde extensores de cadeia de baixa massa molecular e/ou agentes de reticulação (e) são usados, é possível usar extensores de cadeia que são conhecidos no contexto da produção de poliuretano. Estes são preferencialmente compostos de baixa massa molecular com pelo menos dois grupos reativos a isocianato e usados massas moleculares inferiores a 500 g/mol, mais preferencialmente de 60 a menos de 400 g/mol e mais particularmente de 60 a menos de 350 g/mol. Exemplos dessas taxas de teor irão incluir dióis alifáticos, cicloalifáticos e/ou aralifáticos ou aromáticos tendo de 2 a 14, preferencialmente de 2 a 10 átomos de carbono, tais como etilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol e bis(2-hidroxietil)hidroquinona, 1,2-, 1,3-, 1,4-dihidroxiciclohexano, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, trióis, tais como 1,2,4-, 1,3,5-trihidroxiciclohexano, glicerol e trimetilolpropano, e óxidos de polialquilenos contendo hidroxila de baixa massa molecular que se baseiam em óxido de etileno e/ou em óxido de 1,2-propileno e nos dióis mencionados acima e/ou trióis como moléculas de partida. Extensores de cadeia de baixa massa molecular e/ou agentes de reticulação adicionalmente possíveis são especificados, por exemplo, em "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edição 1993, seções 3.2 e 3.3.2. Com preferência, nenhum extensor de cadeia é usado.

[058] Como agentes de enchimento e aditivos (f) adicionais, é possível usar agentes de enchimento habituais e outros adjuvantes, tais como aditivos para a adsorção de água, retardadores de chama, inibidores de hidrólise,

antioxidantes e agentes de liberação internos. Tais substâncias são demonstradas, por exemplo, em "Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3ª edição, 1993, secções 3.4.4 e 3.4.6 a 3.4.11.

[059] Agentes de enchimento, especialmente agentes de enchimento com atividade de reforço, são os agentes de enchimento orgânicos e inorgânicos habituais, agentes de reforço, etc., que são conhecidos por si só. Exemplos individuais incluem: agentes de enchimento inorgânicos, tais como minerais silicáticos, exemplos sendo quartzos finamente moídos, filossilicatos, tais como antigorita, serpentina, hornblendas, anfibólios, crisotila e talco; óxidos metálicos, tais como caulim, óxidos de alumínio, óxidos de titânio e óxido de ferro, sais de metal, tais como o giz, espato pesado e pigmentos inorgânicos, tais como sulfeto de cádmio, sulfeto de zinco e também vidros e outros. É dada preferência ao uso de caulim (argila da china), quartzos finamente moídos, silicato de alumínio e co-precipitados de sulfato de bário e silicato de alumínio e também minerais naturais e sintéticos na forma de fibra, tais como wollastonita, fibras de metal e fibras de vidro de vários comprimentos, que podem, opcionalmente, ter sido dimensionadas. Exemplos de agentes de enchimento orgânicos contemplados incluem: carvão, melamina, resina, resinas de ciclopentadienil e polímeros de enxerto e também fibras de celulose, fibras de poliamida, fibras de poliácrlonitrila, fibras de poliuretano e fibras de poliéster baseadas em ésteres dicarboxílicos aromáticos e/ou alifáticos e, especialmente, fibras de carbono.

[060] São preferenciais para uso como agentes de enchimento aqueles com um diâmetro médio de partícula de 0,1 a 500, mais preferencialmente de 1 a 100 e mais particularmente de 1 a 10  $\mu$ m. Diâmetro, neste contexto, no caso de partículas não esféricas, refere-se a sua extensão ao longo do eixo mais curto no espaço. No caso de partículas não esféricas, fibras, por exemplo, tais como fibras de vidro, a extensão ao longo de seu eixo mais

longo no espaço é preferencialmente inferior a 500  $\mu$ m, mais preferencialmente inferior a 300  $\mu$ m. Fibras de vidro ou quartzos finamente moídos são preferenciais para uso como agentes de enchimento. Além disso, também é possível o uso de agentes de enchimento reticulados, exemplos sendo esteiras de tecidos entrelaçados, tais como esteiras de fibra de vidro, esteiras de fibra de carbono ou esteiras de fibra natural como agentes de enchimento. Estes agentes de enchimento são identificados como agentes de reforço no contexto da invenção.

[061] Os agentes de enchimento inorgânicos e orgânicos podem ser usados individualmente ou como misturas e são incorporados na mistura de reação vantajosamente em quantias de 0,5% a 30% em peso, preferencialmente de 1% a 20% em peso, com base no peso dos componentes (a) a (e).

[062] Aditivos para adsorção de água usados são preferencialmente aluminossilicatos, selecionados a partir do grupo de aluminossilicatos de sódio, aluminossilicatos de potássio, aluminossilicatos de cálcio, aluminossilicatos de cério, aluminossilicatos de bário, aluminossilicatos de magnésio, aluminossilicatos de estrôncio, aluminofosfatos de sódio, aluminofosfatos de potássio, aluminofosfatos de cálcio e misturas destes. São particularmente preferenciais misturas de aluminossilicatos de sódio, potássio e cálcio usados em óleo de rícino como substância transportadora.

[063] O aditivo para absorção de água preferencialmente tem um tamanho de partícula médio não superior a 200  $\mu$ m, mais preferencialmente não superior a 150  $\mu$ m e mais particularmente não superior a 100  $\mu$ m. O tamanho de poro do aditivo da invenção para absorção de água é preferencialmente de 2 a 5 angstroms. Assim como os aditivos inorgânicos para a adsorção de água, também é possível usar aditivos orgânicos conhecidos para a adsorção de água, tais como ortoformatos, triisopropilortoformato, por exemplo.

[064] Se um aditivo para absorção de água for adicionado, ele é

adicionado preferencialmente em quantias superiores a uma parte em peso, mais preferencialmente no intervalo de 1,2 a 2 partes em peso, com base no peso total do sistema de poliisocianurato.

[065] Espumas de poliuretano devem ser produzidas, mas, em vez de sequestradores de água, também é possível usar agentes de expansão químicos e/ou físicos que são habituais na química de poliuretano. Entende-se que agentes de expansão químicos são compostos que reagem com isocianato para formar produtos gasosos, tais como água ou ácido fórmico, por exemplo. Entende-se que agentes de expansão físicos são compostos que estão presentes em solução ou emulsão nos ingredientes de produção de poliuretano e que se vaporizam sob as condições de formação de poliuretano. Estes são, por exemplo, hidrocarbonetos, hidrocarbonetos halogenados e outros compostos, tais como alcanos perfluorados, por exemplo, tais como perfluorohexano, hidrofluoroclorofluorocarbonetos e éteres, ésteres, cetonas, acetais ou misturas destes, sendo exemplos hidrocarbonetos (ciclo)alifáticos tendo de 4 a 8 átomos de carbono, ou hidrofluorocarbonetos, tal como Solkane<sup>®</sup> 365 mfc a partir de Solvay Fluorides LLC. Preferencialmente nenhum agente de expansão é adicionado.

[066] Como retardadores de chama é possível, em geral, usar os retardadores de chama conhecidos no estado da técnica. Exemplos de retardadores de chama adequados são ésteres bromados (Ixlol B 251), álcoois bromados, tais como álcool de dibromoneopentil, álcool de tribromoneopentil e PHT-4-diol e também fosfatos clorados, tais como, por exemplo, tris(2-cloroetil) fosfato, tris(2-cloroisopropil) fosfato (TCPP), tris(1,3-dicloroisopropil) fosfato, tris(2,3-dibromopropil) fosfato e difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno ou misturas destes.

[067] Além dos fosfatos substituídos com halogênio já expressos, pode ser feito uso de retardadores da chama inorgânicos, tais como o fósforo

vermelho, preparações compreendendo fósforo vermelho, grafite expansível, hidrato de óxido de alumínio, trióxido de antimônio, óxido de arsênico, polifosfato de amônio e sulfato de cálcio ou derivados de ácido cianúrico, tais como melamina, ou misturas de pelo menos dois retardadores de chama, tais como polifosfatos de amônio e melamina e também, opcionalmente, amido ou resultando nas espumas de poliuretano rígidas, produzidas em conformidade com a invenção, retardador de chama.

[068] Com retardadores de chama livres de halogênio líquidos adicionais, é possível usar dietil etanofosfonato (DEEP), trietilfosfonato (TEP), dimetil propilfosfonato (DMPP) ou difenil cresil fosfato (DPK) e outros.

[069] Os retardadores de chama são usados para as finalidades da presente invenção preferencialmente em uma quantia de 0% a 60% em peso, mais preferencialmente de 5% a 50% em peso, mais particularmente de 5% a 40% em peso, com base no peso total dos componentes (b) a (e).

[070] Como agentes de liberação internos, é possível usar todos os agentes de liberação habituais na produção de poliuretano, sendo exemplos sais metálicos, tais como estearato de zinco, em solução de diamina e derivados de ácido succínico de poliisobutileno.

[071] Um sistema de poliuretano da invenção preferencialmente tem menos de 0,5% em peso, mais preferencialmente menos de 0,3% em peso de água, com base no peso total de componentes (b) a (e).

[072] Os poliuretanos da invenção são preparados ao se misturar componentes (a) a (c) e, opcionalmente, (d) a (f) para fornecer uma mistura de reação e realizar reação completa da mistura de reação para fornecer um poliuretano. Para as finalidades da invenção, a mistura dos componentes (a) a (f) é referida como mistura de reação em conversões inferiores a 90%, com base nos grupos isocianato. Componentes individuais já podem ter sido pré-misturados. Deste modo, por exemplo, poliisocianatos (a) e a mistura obténível

ao se introduzir um sal metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto (b) compreendendo grupos uretano podem ser pré-misturados, desde que o componente (b) não tenha nenhum grupo reativo a isocianato. De forma similar, componentes (c), (d), (e), e (f) podem ser pré-misturados. O componente (b) não deve conter nenhum grupo isocianato, o componente (b) também pode ser adicionado a esta mistura.

[073] Misturas de reação da invenção tem um longo tempo aberto a 25 °C, de mais de 60 minutos, por exemplo, preferencialmente de mais de 90 minutos e mais preferencialmente de mais de 120 minutos. Este tempo aberto é determinada conforme descrito acima por meio do aumento na viscosidade. No aumento da temperatura a temperaturas superiores a 70 °C, preferencialmente superiores a 80 a 200 °C e muito preferencialmente de 90 a 150 °C, a mistura de reação da invenção cura rapidamente, em menos de 50 minutos, por exemplo, preferencialmente em menos de 30 minutos, mais preferencialmente em menos de 10 minutos e mais particularmente em menos de 5 minutos. Para as finalidades da invenção a cura de uma mistura de reação da invenção é entendida como o aumento na viscosidade inicial a 10 vezes a viscosidade inicial. Aqui, a diferença entre o tempo aberto a 25 °C e o tempo aberto a 130 °C é preferencialmente pelo menos 40 minutos, mais preferencialmente pelo menos uma hora e muito preferencialmente pelo menos 2 horas.

[074] O índice de isocianato para um método da invenção pode ser variado dentro de intervalos amplos, de 40 a 10.000, por exemplo, preferencialmente de 50 a 10.000. Particularmente para produtos relativamente macios, por exemplo, o índice pode estar no intervalo de 90 a 400, preferencialmente de 95 a 300 e, em particular, para aqueles dos produtos rígidos está acima de 400, tal como de 401 a 2000, mais preferencialmente de 450 a 1500 e mais particularmente de 450 a 1000. Desta forma, as propriedades de materiais podem ser influenciadas. O índice de isocianato para as finalidades



da presente invenção é a proporção estequiométrica de grupos isocianato para grupos reativos a isocianato, multiplicada por 100. Grupos reativos a isocianato são todos os grupos reativos a isocianato presentes na mistura de reação, incluindo aqueles dentre agentes de expansão químicos e compostos com grupos epóxido, mas não o próprio grupo isocianato.

[075] Com o processo da invenção, preferencialmente, um material compacto é obtido, significando que nenhum agente de expansão seja adicionado. Pequenas quantias de agente de expansão, como, por exemplo, pequenas quantias de água, que passam por condensação na mistura de reação ou os componentes de partida durante o processamento, por meio de umidade atmosférica, não estão incluídas aqui. Um poliuretano compacto é um poliuretano que é substancialmente livre de inclusões de gás. A densidade de um poliuretano compacto é preferencialmente superior a  $0,8 \text{ g/cm}^3$ , mais preferencialmente superior a  $0,9 \text{ g/cm}^3$  e mais particularmente superior a  $1,0 \text{ g/cm}^3$ .

[076] Os poliuretanos da invenção podem ser usados para todos os tipos de poliuretano em cuja preparação de um longo tempo aberto e rápida cura da mistura de reação são vantajosos. É selecionado aqui um índice de isocianato superior a 150, mais preferencialmente superior a 400, quando os poliuretanos resultantes devem ter a estabilidade de temperatura e retardação de chama particulares. Os poliuretanos da invenção têm uma temperatura de transição vítrea particularmente alta. Poliuretanos transparentes também podem ser produzidos. O processo da invenção é usado preferencialmente para produzir componentes compósitos de fibra. Para esta finalidade, fibras habituais, tais como fibras de vidro ou fibras de carbono, mais particularmente esteiras de fibra, são umedecidas com a mistura de reação. A mistura de reação da invenção também pode ser usada para produzir materiais compósitos de tipo favo de mel, tais como elementos de porta na construção de automóvel. A mistura de reação

pode, adicionalmente, ser empregada em processos de infusão a vácuo para produzir componentes estruturais de tipo sanduíche, tais como painéis automotivos exteriores ou aletas para instalações de energia eólica. Exemplos dos usos adicionais incluem pultrusão, técnicas de enrolamento de fibra e todas as aplicações onde um longo tempo aberto e cura rápida do componente polimérico são vantajosos. Estes artigos podem ser produzidos por métodos habituais em moldes habituais, preferencialmente moldes aquecíveis.

[077] Com preferência, além do sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso usado no componente (b), não há nenhum composto usado no processo da invenção que acelera a reação de isocianato-poliol e, em particular, nenhum dos catalisadores de poliuretano habituais com base em compostos com grupos amina terciária é usado. Os poliuretanos da invenção são notáveis por excelentes propriedades mecânicas, que podem variar dentro de limites amplos.

[078] Um assunto adicional da presente invenção é o poliuretano obtenível por um processo da invenção e o uso de um poliuretano da invenção para produzir uma multiplicidade de materiais compósitos, como, por exemplo, na moldagem por transferência de resina (RTM), moldagem por injeção de resina (RIM) ou moldagem por injeção de reação estrutural (SRIM), a fim de produzir, por exemplo, componentes de carroceria para veículos, armações de porta ou janela ou componentes reforçados de tipo favo de mel; infusão de resina assistida a vácuo a fim, por exemplo, produzir componentes estruturais de veículos ou instalações de energia eólica; no enrolamento de filamento a fim de, por exemplo, produzir recipientes ou tanques estáveis à pressão; em fundição rotacional a fim de produzir, por exemplo, tubulações e revestimentos de tubulação; e em pultrusão, a fim de, por exemplo, produzir perfis de porta e janela, componentes reforçados com fibra para veículos, instalações de energia eólica, antenas ou condutores elétricos e hastes de reforço para concreto. O poliuretano da invenção pode adicionalmente ser usado para produzir de

prepregs para, por exemplo, composto de moldagem de lâmina (SMC) ou composto de moldagem a granel (BMC). Os compósitos com o poliuretano produzidos de acordo com a invenção podem, adicionalmente, ser empregados, por exemplo, para alta taxa de produção de peça de peças para veículos, componentes para trens, ar e viagens espaciais, aplicações marítimas, instalações de energia eólica, componentes estruturais, adesivos, embalagens, materiais de encapsulação e isoladores. O poliuretano da invenção também pode ser usado sem reforço de fibra como material de fundição puro, como, por exemplo, como adesivo ou revestimento para revestimentos de tubulação, por exemplo. O poliuretano produzido por um processo da invenção é usado preferencialmente para produzir componentes de carroceria para veículos, tais como para-choques, para-lamas ou partes de cobertura.

[079] A presente invenção é ilustrada abaixo tendo exemplos como referência.

[080] Materiais de partida:

Poliol 1        óleo de rícino;

Poliol 2        óxido de polipropileno iniciado com glicerol, funcionalidade = 3, OHN = 400 mg de KOH/g;

Poliol 3        poliéster com base em ácido adípico, funcionalidade = 2, OHN = 56 mg de KOH/g;

GDE 1        triglicidil éter de trimetilolpropano;

GDE 2        éter diglicidil à base de bisfenol A, por exemplo, Araldite GY 250 a partir de Huntsman;

ZM1    ortoformato de triisopropila;

ZM 2    produto da reação consistindo em etanol e Iso 1;

ZM3    produto da reação consistindo em Iso 1 com um óxido de polietileno monofuncional com um peso molecular médio de 500 g/mol, obteníveis sob o nome comercial "Pluriol® A 500 E" a partir de BASF;

Kat 1 mistura de LiCl e ZM3, 0,50 eq. LiCl com base no número de ligações de uretano em ZM 3;

Kat 2 mistura de LiBr e ZM 2, 0,65 eq. LiBr com base no número de ligações de uretano em ZM2;

Kat 3 mistura de  $MgCl_2$  e ZM 2, 0,65 eq.  $MgCl_2$  com base no número de ligações de uretano em ZM2;

Kat 4 LiCl saturado em solução na concentração de etanol aritmeticamente de 0,67 mol/L de acordo com as Tabelas Críticas Knovel (2ª Edição)

Kat 5 mistura não inventiva de LiCl e pré-polímero de ureia, obtida pela reação do Jeffamin M600 e Iso 1 e também 0,50 eq. LiCl, com base no número de ligações de ureia no pré-polímero conforme descrito, por conseguinte, em WO10121898.;;

Iso 1 diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI) modificado por carbodiimida, por exemplo, "Lupranat MM 103" a partir de BASF, teor de NCO de 29,5%;

Iso 2 diisocianato de difenilmetano (MDI) com homólogos mais altamente policíclicos, por exemplo, "Lupranat® M20" a partir de BASF, teor de NCO de 31,5%;

Iso 3 pré-polímero obtenível ao se reagir diisocianato de difenilmetano, homólogos mais altamente policíclicos de diisocianato de difenilmetano e um polieterol, funcionalidade de 2,4, teor de NCO de 28,5% (Lupranat® MP 105 a partir de BASF).

[081] Preparação de ZM 2 e 3: Carregou-se um frasco de vidro com monool e o isocianato foi adicionado com agitação vigorosa com um agitador magnético. Por toda a síntese, a temperatura foi monitorada por um sensor de temperatura. Aquecimento então ocorre a 70 °C até que a reação iniciou. Se a reação se aqueceu, um banho de gelo foi usado para resfriar; se a

reação foi bastante lenta, a temperatura foi elevada acima de 90 °C e continuou-se a agitação por 30 minutos. Após o término da reação, a mistura de reação foi resfriada à temperatura ambiente. Dependendo da massa molecular do monool usado, o produto era um sólido ou um óleo viscoso.

[082] Preparação de Kat 1-3: Os respectivos ZM 2 ou 3 foi misturado com a quantia correspondente de LiCl na solução em etanol, e esta mistura foi aquecida a 70 °C e agitada nessa temperatura por 30 minutos. A mistura de reação foi posteriormente resfriada e etanol em excesso foi retirado em um evaporador rotativo. Dependendo da massa molecular do ZM usado, o produto era um sólido ou um óleo viscoso.

[083] Em conformidade com a tabela 1, os componentes especificados 1 e 2 nas proporções em peso especificadas foram misturados à temperatura ambiente em um Speedmixer a 1950 rpm por 1 minuto. Então a mistura total com índice 700 foi misturada a partir de componentes 1 e 2 à temperatura ambiente e agitados em um Speedmixer a 1950 rpm por 1 minuto. Depois que o tempo de gel foi determinado utilizando o Gel Timer da Shyodu, tipo 100, versão 2012 a 25 °C e a 130 °C.

**TABELA 1**

Componente 1				Componente 2				Tempo aberto	
Poliol 1	GDE 1	Kat 1	Iso 1	Iso 1	Kat 1	GDE 1	Índice	RT	130 °C
16,31	3,84	-	-	79,45	0,4	-	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	-	-	79,45	0,4	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	-	-	79,45	0,4	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	-	-	79,45	0,4	-	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	0,4	-	79,45	-	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	-	79,45	-	0,4	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	0,4	-	79,45	-	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	-	79,45	-	0,4	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	0,4	-	79,45	-	-	700	várias horas	< 10 min
16,31	-	0,4	79,45	-	-	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	0,4	-	79,45	-	-	700	várias horas	< 10 min

Componente 1				Componente 2				Tempo aberto	
Poliol 1	GDE 1	Kat 1	Iso 1	Iso 1	Kat 1	GDE 1	Índice	RT	130 °C
16,31	-	0,4	79,45	-	-	3,84	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	0,4	79,45	-	-	-	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	-	79,45	-	0,4	-	700	várias horas	< 10 min
16,31	3,84	0,4	79,45	-	-	-	700	várias horas	< 10 min

[084] A tabela 1 mostra que a sequência de mistura da adição da mistura (b) da invenção, obtenível ao se introduzir sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto compreendendo grupos uretano, pode ocorrer tanto no componente 1 quanto no componente 2 sem influenciar a reação latente.

[085] De acordo com a tabela 2, os componentes expressos foram misturados à temperatura ambiente nas proporções em peso expressas em um Speedmixer a 1950 rpm por 1 minuto. O tempo de gel foi então determinado usando o Gel Timer da Shyodu, tipo 100, versão 2012. A menos que indicado o contrário, os dados referem-se às partes em peso. A "diferença de tempo aberto" indica o tempo da diferença entre os tempos abertos à temperatura ambiente e a 130 °C.

**TABELA 2**

	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Comparativo 4	Comparativo 5	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Poliol 1	77,0	77,0	77,0	100,0	77,0	77,0	77,0	77,0
Poliol 2								
Poliol 3								
GDE 1	20,0	20,0	20,0		20,0	20,0	20,0	20,0
GDE 2								
ZM1	3,0	3,0	3,0		3,0	3,0	3,0	3,0
Kat 1						0,5		
Σ A comp.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,5	100,0	100,0
ZM 2		5,0						

	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3	Comparativo 4	Comparativo 5	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Kat 1				0,5			0,5	0,5
Kat 2								
Kat 3								
Kat 4			2,3					
Kat 5					0,5			
Iso 1		95,0	97,7	99,5	99,5	100,0	99,5	99,5
Iso 2								
Iso 3	100,0							
Σ B comp.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Índice	420	410	420	500	500	40	100	500
Proporção de mistura	100:245	100:243	100:242	100:515	100:327	100:24	100:57	100:283
Tempo aberto (RT)	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	1 min	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	mais de 1 semana	mais de 1 semana	várias horas	mais de 1 semana
Tempo aberto (130 °C)	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	1 min	quase nenhuma reação, aumento de viscosidade ao longo das horas	20 min	10 min	3 min	6 min
Diferença de tempo aberto	não mensurável	não mensurável	não mensurável	não mensurável	mais de 1 semana	mais de 1 semana	várias horas	mais de 1 semana

### **CONTINUAÇÃO DA TABELA 2**

	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11
Poliol 1	77,0	77,0	77,0	77,0		77,0		
Poliol 2					79,0			
Poliol 3							77,0	
GDE 1	20,0	20,0	20,0	20,0	21,0		20,0	100,0
GDE 2						20,0		
ZM1	3,0	3,0	3,0	3,0		3,0	3,0	
Σ A comp.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ZM 2								
Kat 1	0,5				0,5	0,5	0,5	0,5
Kat 2			5,0					
Kat 3				5,0				

	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11
Kat 4		0,5						
Iso 1	99,5		95,0	95,0	99,5	99,5	99,5	99,5
Iso 2								
Iso 3		99,5						
Σ B comp.	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Índice	1700	410	410	410	500	500	700	500
Proporção de mistura	100:962	100:293	100:307	100:307	100:312	100:265	100:263	100:1102
Tempo aberto (RT)	mais de 1 semana	20 min	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas
Tempo aberto (130 °C)	10 min	2 min	10 min	40 min	10 min	10 min	10 min	10 min
Diferença de tempo aberto	mais de 1 semana	18 min	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas	várias horas

[086] A tabela 2 mostra que sem a adição de uma mistura (b) da invenção, obtível ao se introduzir um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto compreendendo grupos uretano, não há nenhuma reação, ou nenhuma reação retardada, observável à temperatura ambiente. Sem adição de catalisador, a reação não inicia (experimentos comparativos 1 e 2). Com a adição de cloreto de lítio, o tempo aberto tanto à temperatura ambiente quanto a 130 °C é de cerca de um minuto (comparativo 3); não há nenhuma reação retardada. Sem glicidil éter, não há, igualmente, nenhuma reação suficiente observável (comparativo 4). Se a estrutura for usada, cujo comportamento é didentado para a orientação de cátion ou de ânion a partir do sal, um exemplo de tal estrutura sendo ureia (-NH-CO-NH-), tal como o kat 5 não inventivo a partir WO 10121898, sistemas são obtidos, os quais têm um longo tempo aberto RT e cura comparativamente lenta a 130 °C (experimentos comparativos 5 (6 foi eliminado novamente) em comparação ao exemplo 3 (exemplo 3 é para comparação; ambos têm um índice de 500)). Exemplos 1 a



11 demonstram que para índices de isocianato diferentes e diferentes compostos com grupos isocianato e sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso diferente, longos tempos abertos são obtidos à temperatura ambiente, enquanto cura rápida é atingida a 130 °C. Aqui, a presença de grupos uretano suficientes para formar um composto de epóxi é igualmente essencial (exemplo 5).

[087] A tabela 3a descreve misturas produzidas por meio da mistura (b) da invenção em índices diferentes. A tabela 3b descreve várias misturas adicionais em que não apenas o índice, mas também proporções de mistura adicionais dos componentes foram variadas.

[088] Para esta finalidade, os componentes expressos foram misturados à temperatura nas proporções expressas em um Speedmixer a 1950 rpm por 1 minuto. A mistura foi então introduzida em um molde de alumínio, aberto no topo e com dimensões de 30 x 20 x 0,2 cm e foi reagido em um forno a 130 °C. As características físicas na tabela 3a e b foram determinadas em conformidade com os padrões relatados nas tabelas 3.

**TABELA 3A**

		Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo 1 [Tab. 1]	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo 2 [Tab. 2]
Poliol 1		77	77	77	77	77	77
GDE1		20	20	20	20	20	20
ZM1		3	3	3	3	3	3
Σ A comp.		100	100	100	100	100	100
Iso 1		99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
Kat 1		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Σ B comp.		100	100	100	100	100	100
Índice		50	90	100	150	250	500
Proporções de mistura		100: 28	100:51	100:57	100:85	100:142	100:283
Dureza	DIN 53505	26 A	52 A	67 A	82 A	77 D	87 D

		Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo 1 [Tab. 1]	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo 2 [Tab. 2]
Resistência à tração [MPa]	DIN EN ISO 527	Não mensurável	8,6	16,3	26,7	61,7	Não mensurável
Alongamento na ruptura [%]	DIN EN ISO 527	Não mensurável	104	85	53	9	Não mensurável
Módulo de elasticidade [MPa]	DIN EN ISO 527	Não mensurável	20	13,9	267	1158	Não mensurável
Resistência ao rasgo [N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	2,1	6,6	24,4	51,2	19,2	Não mensurável

**TABELA 3B**

		Exemplo 15	Exemplo 16	Exemplo 17	Exemplo 18	Exemplo 19
Poliol 1		79	79	79	79	79
GDE1		21	21	21	21	21
ZM1		0	0	0	0	0
Σ A comp.		100	100	100	100	100
Iso 1		95	95	95	95	95
Iso 2		0	0	0	0	0
Kat 1		5	5	5	5	5
Σ B comp.		100	100	100	100	100
Índice		50	90	100	150	250
Proporção de mistura		100:34	100:59	100:65	100:98	100:164
Dureza	DIN 53505	22A	86D/35A	92D/44A	72 D	75 D
Resistência à tração [MPa]	DIN EN ISO 527	n.m.	11,2	12,7	39	42
Alongamento na ruptura [%]	DIN EN ISO 527	n.m.	80	55	8	3
Módulo de elasticidade [MPa]	DIN EN ISO 527	n.m.	24,9	34,8	1085,4	1440,5
Resistência ao rasgo [N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	1,3	26,8	36,6	43,2	18,8

**CONTINUAÇÃO DA TABELA 3B**

	Exemplo 20	Exemplo 21	Exemplo 22	Exemplo 23	Exemplo 24	Exemplo 25	Exemplo 26
Poliol 1	77	77	77	77	77	77	77
GDE1	20	20	20	20	20	20	20
ZM1	3	3	3	3	3	3	3
$\Sigma$ A comp.	100	100	100	100	100	100	100
Iso 1	0	0	0	0	0	0	0
Iso 2	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5	99,5
Kat 1	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$\Sigma$ B comp.	100	100	100	100	100	100	100
Índice	260	365	470	575	680	1500	1700
Proporção de mistura	100:178	100:248	100:319	100:390	100:461	100:1018	100:1154
Dureza	78 D	81 D	82 D	85 D	85 D	85 D	85 D
Resistência à tração [MPa]	43,3	56,5	69,9	76,4	80,7	6,7	7,1
Alongamento na ruptura [%]	7	7	5	5	5	0	0
Módulo de elasticidade [MPa]	1535	2027	2664	2997	3139	2417	2619,7
Resistência ao rasgo [N/mm]	Não mensurável	Não mensurável	Não mensurável	Não mensurável	Não mensurável	Não mensurável	Não mensurável

### REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA PREPARAR POLIURETANOS, caracterizado pela mistura de:

- a) poliisocianato,
- b) uma mistura obtenível pela introdução de um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso em um composto  $R-NH-CO-O-R'$  compreendendo pelo menos um grupo uretano, que está presente na forma líquida ou sólida a 20 °C, em que R é diferente de hidrogênio e/ou diferente de COR",
- c) composto compreendendo um ou mais grupos epóxido e, opcionalmente,
- d) poliol,
- e) extensores de cadeia, e
- f) agentes de enchimento e aditivos adicionais,

para formar uma mistura de reação e reação dessa mistura para fornecer o poliuretano, em que a quantidade de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo uretano no composto (b) é de 0,0001 a 3,5, com base no número de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e de grupos uretano.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um primeiro poliisocianato ser usado como poliisocianato (a) e o composto compreendendo grupos uretano no componente (b) ser obtenível pela reação de um segundo poliisocianato e álcoois.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por um primeiro poliisocianato ser usado como poliisocianato (a) e o composto compreendendo grupos uretano no componente (b) ser um produto de reação de um segundo poliisocianato e de um composto com um grupo OH.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 2, caracterizado por ser para uso como composto compreendendo grupos uretano no componente (b) de um produto de reação de um segundo poliisocianato e de um composto que possui pelo menos dois grupos OH, em que o segundo isocianato é usado em um excesso estequiométrico.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo segundo isocianato compreender um ou mais isômeros ou homólogos de difenilmetano.

6. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo primeiro poliisocianato e o segundo poliisocianato serem idênticos.

7. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pela quantidade de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso por grupo isocianato no primeiro poliisocianato (a) e, se presente, no composto complexo (b), ser de 0,0001 a 0,3, com base no número de íons de metal alcalino ou de metal alcalino terroso e de grupos uretano.

8. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo composto compreendendo grupos epóxido compreender dois, três ou mais grupos epóxido por molécula.

9. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso ser cloreto de lítio.

10. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo composto complexo (b) ser obtido pela mistura de poliisocianato, um composto com um composto reativo a isocianato e o sal de metal alcalino ou de metal alcalino terroso.

11. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelos compostos compreendendo um ou

mais grupos epóxido serem usados em uma quantidade, de tal modo que a proporção equivalente de grupo epóxido para o grupo isocianato dos poliisocianatos (a) e, também, opcionalmente, para os grupos isocianato presentes no composto complexo (b) serem de 0,1 a 2,0.

12. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pela aplicação da mistura de reação de poliuretano ocorrer a um meio de reforço e, posteriormente, a reação de película ser realizada para fornecer o poliuretano.