



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

(11) PI 0905791-9 B1



(22) Data do Depósito: 22/01/2009

(45) Data de Concessão: 09/04/2019

(54) Título: ESPUMA DE POLIURETANO

(51) Int.Cl.: C08G 18/42; C08G 18/63.

(30) Prioridade Unionista: 01/02/2008 FR 0800551.

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): JEAN-CLAUDE MASTEAU; EDSON LEME RODRIGUES.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009050689 de 22/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/095348 de 06/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/07/2010

(57) Resumo: ESPUMA DE POLIURETANO A presente invenção trata das espumas de poliuretano preparadas a partir de poliesterpolióis obtidos por reação de dióis com uma mistura de diácidos derivados de uma mistura de compostos dinitrilas obtidos como subprodutos na fabricação da adiponitrila por hidrocianação do butadieno.

“ESPUMA DE POLIURETANO”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção trata das espumas de poliuretano preparadas a partir de poliesterpolióis obtidos por polimerização de monômeros dióis e de monômeros diácidos, e estes últimos são sintetizados a partir de uma mistura de compostos dinitrilas obtidos como subprodutos na fabricação da adiponitrila por hidrocianação do butadieno.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] As espumas de poliuretano são utilizadas em numerosas aplicações. Pode ser citada, a título de exemplo, a fabricação de solas para calçados, bem como solas internas ou solas intermediárias (*mid-sole*).

[003] De acordo com as aplicações dessas espumas, elas precisam apresentar propriedades determinadas que requerem o uso de matérias primas particulares para a síntese dos poliesterpolióis e poliisocianatos. Assim, as espumas de poliuretanos utilizadas em particular no campo dos calçados são muitas vezes obtidas utilizando como produtos de base poliesterpolióis sintetizados a partir de monômeros dióis tais como o glicol, o dietileno glicol e de monômeros diácidos tais como o ácido adípico. Para outros usos, é igualmente possível utilizar poliesterpolióis obtidos a partir de monômeros diácidos constituídos por uma mistura de diácidos, ou seja, o ácido adípico, o ácido glutárico e o ácido succínico. Essa mistura de ácidos é um subproduto obtido nos processos de fabricação do ácido adípico por oxidação do ciclohexano.

[004] Existe ainda sempre uma necessidade de encontrar novos compostos ou produtos para fabricar poliuretanos e em particular espumas de poliuretanos para obter espumas com novas propriedades e/ou ampliar a lista das matérias primas suscetíveis de produzir espumas de poliuretanos com propriedades convenientes para as aplicações conhecidas.

[005] A fabricação da adiponitrila, um grande intermediário químico utilizado em particular na síntese da hexametilenodiamina e da caprolactama (monômeros para a fabricação das poliamidas), por hidrocianação do butadieno gera um fluxo de subprodutos dinitrilas que compreendem predominantemente compostos dinitrilas ramificados como a metil-2 glutaronitrila, a etil-succinonitrila. Essa mistura de compostos dinitrilas ramificados é obtida por destilação para separá-la da adiponitrila. Como a separação não pode ser completa, a mistura de compostos dinitrilas ramificados compreende igualmente uma pequena proporção de adiponitrila.

[006] Foram propostas diversas soluções para aproveitar esses subprodutos ou misturas. Uma delas consiste em hidrogenar os compostos dinitrilas em aminas primárias em particular para produzir metilpentametilenodiamina (MPMD), utilizada como monômero para a fabricação de poliamidas particulares. Esse processo requer etapas de purificação seja da metil-glutaronitrila seja da metilpentametilenodiamina.

[007] Na indústria, esses subprodutos são igualmente aproveitados em forma de vapor ou de energia por combustão. Todavia, essa combustão pode requerer um tratamento dos gases para eliminar os óxidos de nitrogênio produzidos e produz gás carbônico que é rejeitado na atmosfera.

[008] Existe, portanto, uma necessidade e uma demanda importante de encontrar novas vias de aproveitamento e transformação desses compostos dinitrilas ou das misturas em compostos químicos aproveitáveis e economicamente interessantes.

[009] Salvo menção contrária, as porcentagens e partes dadas no texto a seguir estão expressas em peso.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[010] Uma das finalidades da presente invenção é precisamente propor uma espuma de poliuretano preparada a partir de poliesterpolióis

obtidos com matérias primas provenientes da transformação da mistura de compostos dinitrilas ramificados citados anteriormente. Essas espumas de poliuretanos possuem propriedades comparáveis com as das espumas de poliuretanos da arte anterior.

[011] Para esse fim, a presente invenção propõe um processo de preparação de espuma de poliuretano obtida por reação entre:

a) pelo menos um poli-isocianato e

b) pelo menos um poliesterpoliol produzido por polimerização de monômeros dióis e de monômeros diácidos, e os monômeros diácidos que compreendem pelo menos uma mistura de diácidos denominada a seguir mistura M cuja composição ponderal é:

ácido metil-glutárico (MGA): 50-99 %

ácido etil-succínico (ESA): 0-30 %

ácido adípico (AA): 0-50 %.

[012] A presente invenção trata igualmente das espumas de poliuretanos assim preparadas.

[013] Na mistura de diácidos utilizada como monômeros diácidos, a totalidade ou parte dos referidos diácidos pode estar em forma de anidridos.

[014] De preferência, a mistura de ácidos ou mistura M apresenta a seguinte composição ponderal:

ácido metil-glutárico (MGA): 75-95 %, vantajosamente 80-95%

ácido etil-succínico (ESA): 0-12 %, vantajosamente 0-10 %

ácido adípico (AA): 0-20 %, vantajosamente 5-15 %

[015] Os monômeros diácidos utilizados para a síntese do poliesterpoliol podem igualmente compreender outros diácidos tais como o ácido adípico, os ácidos ftálicos, a mistura de ácidos glutárico/succínico/adípico proveniente da fabricação do ácido adípico ou análogos.

[016] De acordo com a presente invenção a mistura M acima é obtida por transformação de uma mistura de compostos dinitrilas denominada a seguir mistura N, em ácido por hidrólise das funções nitrilas. Essa mistura N de compostos dinitrilas é vantajosamente a mistura de compostos dinitrilas ramificados separados e recuperados no processo de fabricação da adiponitrila por dupla hidrocianação do butadieno.

Assim, a título de exemplo, essa mistura N compreende:

Metil-2-glutaronitrila (MGN): de 80 a 85 %

Etil-succinonitrila (ESN): de 8 a 12 %

Adiponitrila (AdN): de 3 a 5 %

[017] O complemento para 100 % corresponde a diferentes impurezas.

[018] A mistura de ácidos é preparada por transformação dos compostos que constituem a mistura N de dinitrilas. Essa transformação pode ser realizada por vários processos. A título de exemplo, dois processos são resumidos sucintamente a seguir.

[019] De acordo com um primeiro processo, a transformação das funções nitrilas em funções carboxílicas é obtida por reação dos compostos nitrilas com um composto básico hidroxila em solução em um solvente a uma temperatura compreendida entre 80 e 200 °C, de preferência entre 80 e 150 °C. O amoníaco formado é eliminado. O sal obtido é levado a reagir com um ácido mineral, os diácidos formados são isolados e recuperados. Esse processo está, por exemplo, descrito no pedido francês n° 2 902 095. O composto básico hidroxila é um hidróxido de alcalino tal como a soda, a potassa ou análogo. Vantajosamente uma solução aquosa desse composto básico hidroxila é utilizada. A concentração de compostos básicos na solução aquosa está vantajosamente compreendida entre 5 e 30 % em peso. O composto básico hidroxila é utilizado com um excesso de 3 a 20 %,

vantajosamente entre 3 e 10 % em relação à quantidade estequiométrica necessária para transformar as funções nitrilas em funções carboxílicas. A reação é realizada à pressão atmosférica a, vantajosamente, uma temperatura que permite ter um refluxo do solvente, por exemplo, água, ou então sob pressão com eliminação do amoníaco formado ou sem eliminação desse amoníaco formado que se solubilizará pelo menos parcialmente no meio reacional. Como ácido mineral apropriado, podem ser citados o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico, os ácidos orgânicos que apresentam um pKa inferior ou igual a 3, ou suas misturas.

[020] Podem igualmente ser obtidos os diácidos carboxílicos que constituem a mistura M de acordo com outro processo de transformação das funções nitrilas em funções ácidos. Esse processo consiste em hidratar as funções nitrilas dos compostos que formam a mistura N para formar compostos amida e de hidrolisar as funções amidas em funções carboxílicas tal como descrito no pedido de patente francesa, não publicado, n^o 6 10302 depositado em 24 de novembro de 2006.

[021] Em poucas palavras, de acordo com esse processo, a mistura M de diácidos é preparada por:

a) hidratação de uma mistura N correspondente que comporta metil-glutaronitrila (MGN), etil-succinonitrila (ESN) e adiponitrila (AdN), em função amida, e

b) hidrólise das funções amidas em funções carboxílicas.

[022] A etapa de hidratação é realizada por reação com água em presença de um ácido mineral forte, utilizando de 1 a 1,5 mols de água por mol de função nitrila a ser hidratada em presença de um ácido mineral forte a uma temperatura que permite manter o meio reacional no estado líquido. A etapa de hidrólise é realizada, sob agitação, utilizando de 1 a 10 mols de água por mol de função amida a ser hidrolisada e uma quantidade de ácido mineral forte

expressa em próton e que corresponde a pelo menos 1 mol de próton por mol de amida a ser hidrolisada, é a temperatura do meio reacional é determinada para manter o meio reacional no estado líquido. O diácido carboxílico formado é recuperado por manutenção do meio reacional, sem agitação, a uma temperatura superior à temperatura de fusão do diácido carboxílico e/ou do sal formado para decantação do meio reacional, e a fase superior que contém o ácido carboxílico é separada.

[023] Os diácidos carboxílicos assim obtidos por esses diferentes processos são vantajosamente purificados pelas técnicas usuais, ou seja, cristalização, destilação, refino ou similar.

[024] É também possível tratar essa mistura de diácidos por processos que permitem separar certos diácidos e, portanto, modificar a composição ponderal da mistura obtida pelos processos de transformação dos compostos dinitrilas descritos acima. Assim, um processo de separação dos diácidos descrito na patente europeia 0687663 pode ser utilizado. Ele consiste em transformar os diácidos em forma de anidrido e depois em separar os anidridos por destilação. Pela realização desse processo, é possível separar em particular o anidrido do ácido etil-succínico e/ou o anidrido do ácido adípico e recuperar uma mistura que compreende uma concentração elevada de anidrido do ácido metil-glutárico. Essa mistura pode ser utilizada tal qual ou após re-formação da forma ácido.

[025] Os poliesterpolióis são obtidos, por exemplo, de acordo com um processo de fabricação que compreende duas etapas, uma primeira etapa de esterificação e uma segunda de policondensação.

[026] A etapa de esterificação é realizada misturando os diácidos da mistura M com polióis, de preferência dióis e/ou polieterdióis como, por exemplo, uma mistura de etileno glicol e dietileno glicol com uma relação molar diol/diácido compreendida entre 1,2 e 1,5.

[027] Os dióis apropriados são escolhidos no grupo que compreende: o etileno glicol, o 1,4-butanodiol, o 1,5-pentanodiol, o 1,6-hexanodiol, o 1,10-decanodiol, o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, o 1,3-propanodiol, o trimetilpropanol, o Bisfenol, e os polieterdiol são escolhidos no grupo que compreende o dietileno glicol, o dipropileno glicol e o 1,1,3-trimetil-trietilenodiol.

[028] A temperatura reacional nessa primeira etapa é aumentada progressivamente à medida que a reação avança. A título de exemplo, o início da reação é realizado a uma temperatura de 160 °C para chegar a uma temperatura de 220 °C no fim da reação.

[029] A segunda etapa de policondensação é realizada com adição de um catalisador tal como o titanato de tetrabutila (TBT) com uma concentração ponderal de 0,003 % em relação ao peso de diácidos introduzidos. A temperatura de polimerização é de 200 °C a uma pressão compreendida entre 10 e 20 mbars (1000 a 2000 Pa).

[030] O poliesterpoliol obtido é caracterizado pelo índice de hidroxila (I_{OH}) que corresponde ao número de mg de potassa por grama de poliol para transformar as funções hidroxilas em alcoolato e o índice de ácido (U) que representa o número de mg de KOH necessário para neutralizar 1 g de poliol.

[031] O poliesterpoliol é igualmente caracterizado pela viscosidade bem como por seu peso molecular.

[032] Vantajosamente, um aditivo que limita ou impede a hidrólise das funções ésteres é adicionado nos poliesterpolióis, tais como carboimidás como as cianamidás; a cianamida de hidrogênio; as carbimidás; as cianogenamidás; as amidocianogênios.

[033] Pode também ser vantajoso adicionar poliesterpolióis, aditivos estabilizadores contra os UV tais como as aminas impedidas, antioxidantes, agentes ignifugantes ou análogos.

[034] Para modificar as propriedades mecânicas das espumas de poliuretano, pode ser vantajoso adicionar uma carga mineral particular dispersa.

[035] Como cargas particulares minerais apropriadas, podem ser citadas a título de exemplo, as cargas que apresentam partículas com um tamanho inferior a 60 μm de preferência inferior a 20 μm e mais vantajosamente ainda inferior a 10 μm .

[036] Assim, como cargas apropriadas podem ser citadas os pós de aluminossilicato, de sílica em particular obtida por precipitação, de óxidos de titânio, de talco, de caulim ou de carbonato de cálcio, por exemplo.

[037] De acordo com um modo de realização preferido, essas cargas minerais estão presentes de maneira dispersa, no poliesterpoliol antes da colocação em reação com o poli-isocianato. Essa dispersão da carga mineral pode ser obtida por adição desta última ao poliesterpoliol ou ao meio de polimerização do poliesterpoliol. É também possível dispersar a carga mineral no monômero de polioliol antes da adição ao processo de fabricação do poliesterpoliol. Mais vantajosamente ainda, a carga mineral pode ser misturada com a mistura M de diácidos antes da alimentação no processo de polimerização.

[038] A quantidade de carga inorgânica na suspensão no polioliol, no poliesterpoliol ou em mistura com os diácidos é escolhida em função da concentração de carga inorgânica desejada na espuma de poliuretano. Assim, concentrações compreendidas entre 1 e 80% em peso de carga na mistura com os diácidos podem ser utilizadas.

[039] Os poliuretanos da presente invenção são obtidos de acordo com os processos clássicos e usuais. Assim, os poliesterpolióis da presente invenção são misturados com eventualmente um agente extensor de cadeia e o poli-isocianato em presença de um agente formador de espuma ou porogênico e um catalisador.

[040] Como agente formador de espuma, a água, os hidrocarbonetos, os clorofluorcarbonetos, os fluorcarbonetos hidrogenados podem ser utilizados sozinhos ou em mistura. A água é o agente formador de espuma ou porogênico preferido.

[041] Como catalisadores apropriados para a presente invenção podem ser citados as aminas terciárias tais como a 1,4 diazabicyclo-(2, 2, 2)-octano N, N, N',N' -tetrahexa-metilenodiamina; N, N, N',N' -tetrametilpropileno diamina; N, N, N',N' -pentametildietilenotriamina; trimetilaminoetilpiperazina; N, N- dimetilciclo-hexilamina; N, N - dimetilbenzilamina; N - metilmorfolina; N -etilmorfolina; trietilamina; tributilamina; bis (dimetilaminoalquil) piperazinas; N, N, N', N' - tetrametiletilenodiamina; N, N, - detilbenzilamina, bis (N, N, dietilaminoalquil)adipato; N, N, N',N' tetrametil-1,3 butanodiamina; N, N, dimetil-β - feniletildiamina, 1,2-dimetil imidazol; 2-metilimidazol e análogo.

[042] Podem ser utilizados outros catalisadores tais como os compostos organometálicos como o dilaurato de dibutil estanho, o oleato de estanho, o naftenato de cobalto, o naftenato de chumbo.

[043] Podem ser acrescentados outros aditivos tais como reguladores de tamanho e forma das células, pigmentos, agentes de coloração, antioxidantes.

[044] A mistura é injetada em um molde para formar a espuma de poliuretano e obter um artigo com a forma desejada, tal como solas, por exemplo.

[045] Regulando a quantidade de agente formador de espuma, por exemplo, a quantidade de água, é possível obter espumas de diferentes densidades, por exemplo, compreendidas entre 0,1 e 0,9 g/cm³, vantajosamente compreendida entre 0,2 e 0,5 g/cm³.

[046] As espumas de poliuretanos da presente invenção permitem a realização de artigos que apresentam propriedades apropriadas e semelhantes às espumas de poliuretanos da arte anterior, em particular as que são obtidas com poliesterpolióis produzidos a partir de monômeros dióis e de ácido adípico.

[047] Essas propriedades estão ilustradas nos exemplos a seguir.

[048] Entre essas propriedades, a resistência à tração determinada de acordo com a norma DIN 53543, o alongamento à ruptura medido de acordo com as normas DIN 53543 e a resistência ao rasgamento medida de acordo com a norma ASTM D 3574-95 são importantes.

[049] Outras propriedades são também importantes para certas aplicações. Assim, a resistência à abrasão é determinada de acordo com as normas DIN 53516. A retração durante a moldagem é medida de acordo com a norma ASTM D 3851, a Deformação Permanente à compressão (DPC) de acordo com a norma ASTM-D395 e a resiliência de acordo com a norma ASTM D1054.

[050] As vantagens e detalhes da presente invenção aparecerão de modo mais detalhado nos exemplos apresentados a seguir a título indicativo sem qualquer caráter limitativo.

**PREPARAÇÃO DE DIÁCIDOS A PARTIR DE UMA MISTURA N DE DINITRILAS POR
HIDRÓLISE BÁSICA**

[051] Sobre 560 g de uma solução aquosa de soda a 15 %, previamente aquecida a 80°C, 108 g de uma mistura N de compostos dinitrilas

provenientes do processo de fabricação de adiponitrila por hidrocianação do butadieno são adicionados sob agitação em 30 min.

[052] A mistura N de compostos dinitrilas possui a seguinte composição ponderal:

Metil-glutaronitrila (MGN): 84,2 %

Etil-succinonitrila (ESN): 11 %

Adiponitrila (AdN): 4 %

[053] O complemento para 100 % corresponde a diferentes impurezas.

[054] A mistura é aquecida em seguida para obter um refluxo e é mantida a essa temperatura durante 7 h aproximadamente. O amoníaco liberado é recuperado e retido. A progressão da reação é controlada por dosagem potenciométrica com uma solução de ácido clorídrico. Essa dosagem permite determinar a quantidade de soda restante, a quantidade de amoníaco dissolvido e a quantidade de função carboxílica salificada que corresponde aos diferentes saltos de pH observados no decorrer da dosagem. O meio reacional é resfriado em seguida à temperatura ambiente e 80 g de água são adicionados antes de vazar 105 g de ácido sulfúrico 98%. O pH da solução aquosa é da ordem de 3.

[055] A fase aquosa é extraída em seguida com 3 vezes 200 ml de MTBE (metilertiobutiléter) a 40°C. As fases orgânicas são agrupadas e o MTBE é destilado em seguida. São obtidos 141,6 g de diácido com uma pureza determinada por dosagem potenciométrica da ordem de 98,5 %.

[056] A mistura de ácidos obtidos é destilada em uma destilação descontínua. Após eliminação das primeiras frações de topo que compreendem compostos voláteis, as primeiras frações que contêm ácido metil-glutárico e ácido etil succínico são reunidas para formar um primeiro exemplo utilizado para a realização do exemplo 1, a reunião das frações intermediárias é

utilizada para a realização do exemplo 2 e as últimas frações que formam uma terceira mistura que contém uma proporção mais elevada de ácido adípico utilizada para a realização do exemplo 3.

[057] Um segundo lote de misturas de diácidos foi fabricado de acordo com o modo operatório descrito acima. Uma parte da mistura obtida após extração do solvente MTBE foi destilada em uma destilação continue, e a fração destilada, após eliminação dos compostos voláteis foi utilizada para a realização do exemplo 4 ao passo que a outra parte da mistura de ácidos não destilada foi utilizada para realizar o exemplo 5.

[058] A composição ponderal das diferentes misturas de diácidos descrita acima está indicada na tabela 1 a seguir:

TABELA 1

Componentes	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Ácido metil-glutárico % em peso	91,5	93	85	87,9	87,9
Ácido etil-succínico % em peso	8,5	0	0	7,6	7,6
Ácido adípico % em peso	0	7	15	4,5	4,5

PREPARAÇÃO DO POLIESTERPOLIOL

[059] As misturas de diácidos definidas acima na tabela são esterificadas por adição de uma mistura de glicóis MEG e DEG segundo uma relação molar MEG/DEG de 60/40, sendo que a relação molar glicol/diácido é de 1,30. Após esterificação, a reação de polimerização é efetuada após adição de 0,03 g/kg de catalisador de estanho, durante aproximadamente 13 h a aproximadamente 200 °C.

[060] Os 5 poliesterpolióis obtidos possuem as características físico-químicas reunidas na tabela 2 a seguir:

TABELA 2

Poliesterpoliol	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
------------------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

Tempo de reação (h)	13,3	14,9	15,1	19,4	15,2
Rendimento (g poliesterpoliol / g ácido)	1,43	1,40	1,42	1,33	1,34
Índice hidroxila (mg KOH/g)	58,7	57,5	58,9	65,9	59,4
Índice ácido (mg KOH/g)	0,60	1,0	0,58	0,15	0,47
Teor de água (%)	0,04	0,04	0,06	0,05	0,06
Viscosidade mPa.s a 35 °C	3540	3252	3306	2927	3384

PREPARAÇÃO DAS ESPUMAS DE POLIURETANO:

[061] As espumas de poliuretano são obtidas a partir dos 5 poliesterpolióis descritos acima na tabela 2 (exemplos 1 a 5) e por mistura dos produtos relacionados na tabela 3 a seguir, por injeção desses produtos em uma máquina de injeção e modelagem em um molde de acordo com as condições indicadas na tabela 4. A relação molar NCO/OH é de 1,02 para o polioliol do exemplo 1, de 1,00 para o polioliol do exemplo 2, de 0,98 para o polioliol do exemplo 3, de 0,99 para o polioliol do exemplo 4 de 0,96 para o polioliol do exemplo 5.

TABELA 3

	Partes em peso	% em peso
Polioliol	100	88,73
MEG	10	8,87
Água	0,8	0,71
Dabco DC 1027*	0,56	0,50
Dabco EG*	0,84	0,75
Dabco DC 3043*	0,3	0,27
Dabco DC 3042*	0,2	0,18
Pré-polímero isocianato comercializado com o nome Elastopan SP 8020 pela BASF (% NCO = 20,8)		

* Produtos comercializados pela Air Products & Chemicals

TABELA 4

Temperatura do polioli	40 °C
Temperatura do pré-polímero isocianato	35 °C
Reação do misturador de topo (rpm)	7700
Temperatura de moldagem	50 °C
Densidade da moldagem	0,45 g/cm ³
Tempo de desmoldagem	4 mn

[062] As propriedades das espumas de poliuretanos obtidas são determinadas de acordo com os métodos normalizados anteriormente estão reunidas na tabela 5 a seguir:

TABELA 5

	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	Ex. 5
Resistência à tração Kgf/cm ² (DIN 53543)	52,9	45,6	49,7	50,8	56,2
Resistência à tração Kgf/cm ² (DIN 53543) após 7 dias a 70°C	52,3 ± 5,7	44,2 ± 5,7	55,8 ± 2,6		
Elongação Kgf/cm ² (DIN 53543)	297	326	291	289	310
Resistência ao rasgamento Kgf/cm ² (ASTM D 3574-95)	14,4	16,9	14,5	16,7	19,3
Abrasão	380/353	310/336	280/302		

(DIN 53516 força 10N)					
Abrasão (DIN 53516 força 5N)	108 ± 20	106 ± 30	75 ± 10	116 ± 20	97 ± 5
DPC (ASTM D-395) (%)	15-25	15-25	10-20	12-15	8-11
Resiliência (ASTM D1054) (%)	22	26	25	13	12
Teste de fadiga por flexão (ciclos)	> 150000	> 150000	> 150000		
Dureza inicial (DIN 53545)	44 ± 1	53 ± 2	47 ± 1		
Dureza após 7 dias a 70°C (DIN 53545)	43 ± 0	44 ± 1,5	46 ± 1	52 ± 1,3	51,8 ± 1

[063] A tabela 5 mostra que as 5 espumas de poliuretano preparadas a partir de poliesterpolióis de acordo com a presente invenção (exemplos 1 a 5) apresentam um nível de propriedades físicas elevadas e comparáveis com as das espumas de poliuretanos habitualmente utilizadas na indústria, em particular na indústria do calçado.

REIVINDICAÇÕES

1. ESPUMA DE POLIURETANO, caracterizada por ser suscetível de ser obtida por reação:

a) de um poli-isocianato, e

b) de um poliesterpoliol obtido por polimerização de uma mistura de monômeros polióis e de monômeros diácidos, e os referidos monômeros diácidos sendo constituídos de pelo menos uma mistura M de diácidos que apresenta uma composição ponderal indicada a seguir:

ácido metil-glutárico (MGA): 80-95 %

ácido etil-succínico (ESA): 0-10 %

ácido adípico (AA): 5-15 %.

2. ESPUMA, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelos diácidos da mistura M estarem parcialmente ou totalmente em forma de anidrido.

3. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelos monômeros polióis serem escolhidos no grupo que compreende os dióis, os polieterdióis.

4. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pela mistura M de diácidos ser obtida a partir de uma mistura N que compreende metil-2-glutaronitrila (MGN), de etil-succinonitrila (ESN) e adiponitrila (AdN), por reação com um composto básico hidroxila em solução de um solvente a uma temperatura compreendida entre 80 e 200 °C, eliminação do amoníaco formado, e reação do sal obtido com um ácido mineral.

5. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pela mistura M de diácidos ser preparada por:

a) hidratação de uma mistura N que compreende metil-2-glutaronitrila (MGN), etil-succinonitrila (ESN) e adiponitrila (AdN), em função amida e b) hidrólise das funções amidas em funções carboxílicas.

6. ESPUMA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pela etapa de hidratação ser realizada por reação com a água em presença de um ácido mineral forte, utilizando de 1 a 1,5 mols de água por mol de função nitrila a ser hidratada em presença de um ácido mineral forte a uma temperatura que permite manter o meio reacional no estado líquido.

7. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 6, caracterizada pela etapa de hidrólise ser realizada, sob agitação, utilizando de 1 a 10 mols de água por mol de função amida a ser hidrolisada e uma quantidade de ácido mineral forte expressa em próton e que corresponde a pelo menos 1 mol de próton por mol de amida a ser hidrolisada, e a temperatura do meio reacional ser determinada para manter o meio reacional no estado líquido.

8. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, caracterizada pelos diácidos carboxílicos formados serem recuperados pela manutenção do meio reacional, sem agitação, a uma temperatura superior à temperatura de fusão dos diácidos e/ou dos sais formados para permitir a decantação do meio reacional, e a fase superior que contém os diácidos ser separada.

9. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 8, caracterizada pela mistura N de compostos dinitrilas ser uma mistura proveniente do processo de fabricação da adiponitrila por dupla hidrocianação do butadieno.

10. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo diol ser escolhido no grupo que compreende o etileno glicol, o 1,4-butanodiol, o 1,5-pentanodiol, o 1,6-hexanodiol, o 1,10-decanodiol, o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, o 1,3-propanodiol, trimetilpropanol, o Bisfenol.

11. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo polieterdiol ser escolhido no grupo que compreende o dietileno glicol, o dipropileno glicol e o 1,1,3-trimetil-trietilenodiol.

12. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pela espuma de poliuretano conter uma carga inorgânica particular dispersa.

13. ESPUMA, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pela carga inorgânica particular dispersa apresentar partículas de tamanho inferior a 60 μm .

14. ESPUMA, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pela carga inorgânica particular dispersa apresentar partículas de tamanho inferior a 20 μm .

15. ESPUMA, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pela carga inorgânica particular dispersa apresentar partículas de tamanho inferior a 10 μm .

16. ESPUMA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 12 a 15, caracterizada pela carga inorgânica particular dispersa ser escolhida entre os pós de aluminossilicato, de sílica em particular obtida por precipitação, de óxido de titânio, de talco, de caulim e de carbonato de cálcio.