INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 95761 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C08G018/08 A C08G018/32 B
C08G018/40 B C08G018/08 C
C08G101:00 C

(12) ***FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO***

(22) *Data de depósito:* 1990.10.31

(30) *Prioridade:*

(43) *Data de publicação do pedido:*
1992.04.30

(45) *Data e BPI da concessão:*
02-Jan 2001.03.05

(73) *Titular(es):*
DOW CHEMICAL COMPANY, THE
2030 DOW CENTER, ABBOTT ROAD MIDLAND, MICHIGAN 48640 US

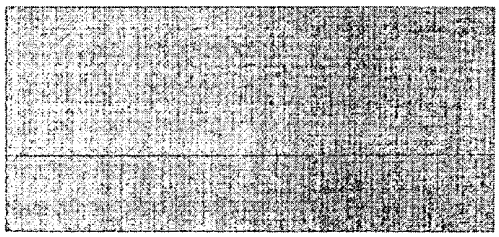
(72) *Inventor(es):*
JACK M. PAL CA
JAMES P. COSMAN CA
KAREN TAN CA

(74) *Mandatário(s):*
JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE POLIURETANO E/OU DE POLIUREIA, EM COMPOSIÇÕES ACTIVAS CONTENDO O HIDROGÉNIO, E DE SEUS PRODUTOS DE REACÇÃO COM POLI-ISOCIANATOS

(57) *Resumo:*

DISPERSÕES DE POLIURETANO; DISPERSÕES DE POLIUREIA; POLI-ISOCIANATO; ESPUMAS FLEXÍVEIS; POLIURETANO



DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.761

REQUERENTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana, industrial, em 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland, Michigan 48640, E.U.A.

EPÍGRAFE: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE POLIURETANO E/OU DE POLIUREIA EM COMPOSIÇÕES ACTIVAS CONTENDO O HIDROGÉNIO, E DE SEUS PRODUTOS DE REACÇÃO COM POLI-ISOCIANATOS"

INVENTORES: JACK M. PAL, JAMES P. COSMAN e KAREN TAN

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

95.761

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de dispersões de poliuretano e/ou de poliureia por meio de reacção de determinados co-reagentes com um poli-isocianato, na presença de uma dispersão preformada de poliuretano e/ou de poliureia. Os produtos resultantes são especialmente úteis para a preparação de espumas flexiveis de poliuretano, que exibem um enrugamento baixo. Em complemento, divulgam-se dispersões de poliuretano e/ou poliureia, tendo uma distribuição bimodal de dimensão de particulas.

==========

THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE POLIURETANO E/OU DE POLIUREIA; EM COMPOSIÇÕES ACTIVAS CONTENDO O HIDROGÉNIO, E DE SEUS PRODUTOS DE REACÇÃO COM POLI-ISOCIANATOS"

Este invento diz respeito a dispersões de partículas de poliuretano e/ou de poliureia, num material reactivo de isocianato.

É conhecido a preparação de dispersões de partículas de poliuretano, em materiais reactivos de isocianato. Isto é levado a efeito, convenientemente, pela reacção, no próprio local, de um poli-isocianato, com um "co-reagente", contendo um hidroxilo de peso equivalente reduzido (como se define nesta Memória Descritiva), no material reactivo de isocianato. O material reactivo de isocianato, não obstante tergrupos, que são reactivos com o poli-isocianato, é, de um modo geral, um material de peso equivalente mais elevado, tal que o poli-isocianato reage, predominantemente, com o co-reagente, formado partículas discretas dispersas no material reactivo de isocianato, que constituem uma parcela contínua. Este processo é descrito, por exemplo, na Patente Nº. 4.374.209, dos Estados Unidos da América. Estas dispersões de poliuretano são, habitualmente, conhecidas, na técnica, como polióis de PIPA, e serão assim designadas, nesta Memória Descritiva, por conveniência.

As dispersões de partículas de poliureia, num material reactivo de isocianato, podem ser preparadas, de uma maneira idêntica, empregando-se determinados compostos contendo o azoto, como co-reagente, como se encontra descrito, por exemplo, nas Patentes Nº 4.324.716; 4,310,449; 4,310,448; 4,305,857; e 4.305.858, dos Estados Unidos da América. Os compostos, contendo azoto, incluem as aminas primárias, as aminas secundárias, as hidrazinas, a ureia e a amónia. Estas dispersões de poliureia são, vulgarmente, conhecidas, na técnica, como polióis PHD.

As dispersões precedentes podem ser empregadas para se prepararem os poliuretanos. A dispersão é feita reagir com um poli-isocianato, habitualmente, mas não necessáriamente, na presença de um agente de sopro, para

se formar um polímero de poliuretano tratado. Os poliuretanos, preparados empregando-se estas dispersões, têm, de um modo geral, boas propriedades, especificamente, no campo do suporte de carga e em determinadas circunstâncias de inflamabilidade, em que aperfeiçoamentos, dignos de nota, nas características de queimaduras, baseadas em experiências levadas a efeito sob circunstâncias laboratoriais, são, muitas, vezes, comparadas com os poliuretanos, feitos empregando-se materiais reactivos de isocianato convencionais.

Um problema, digno de nota, associado com estas dispersões, é que o seu emprego tende a produzir espumas, que existem grandes quantidades de armazenamento. Isto verifica-se, particularmente, com os polióis de PIPA. Não obstante este invento não estar condicionado por qualquer teoria, aceita-se que este fenómeno seja devido a uma deficiente abertura das células, durante o processo da espumação, dando origem a que a espuma contenha um grande número de células fechadas. Como a espuma está quente, quando tratada, à medida que a espuma se arrefece os gases apanhados, nas células fechadas, contraem-se. Isto, por sua vez, dá origem à pressão na células se reduzir, e a espuma retrai-se, sob a pressão da atmosfera circunjacente.

Este problema pode ser vencido, parcialmente, com o emprego de aditivos especiais para a abertura das células, ou pulverizando, mecanicamente, a espuma, depois de tratada. Contudo, estas soluções exigem o empredo de componentes suplementares, na formulação da espuma, ou de fases suplementares do processo, no processo da manufactura, e ambos aumentam os custos da manufactura. Em complemento, e especialmente com os polióis de PIPA, verifica-se que estes processos têm emprego limitado. Conquanto proveitoso, os aditivos de abertura das células não eliminam, a maior parte das vezes, a necessidade da pulverização mecânica. De um modo idêntico, a pulverização não elimina, sempre e totalmente, a retracção, e, muitas vezes, a espuma tem de ser pulverizada,

repetidamente, ou sob condições rigorosas, para se abrirem, adequadamente, as células. Isto traduz-se, algumas vezes, em roturas, que tornam a espuma inutilizável, ou exige que elas sejam restauradas.

Um outro problema, com estas dispersões, é que elas tendem a ter uma viscosidade superior à desejada. Uma viscosidade elevada torna estas dispersões difíceis de se processarem, e limitam o conteúdo dos sólidos das dispersões.

Devido às outras propriedades proveitosas dos polióis de PIPA e dos polióis de PHD, é desejável proporcionar-se uma dispersão de poliuretano e/ou de poliureia, num material reactivo de isocianato, que proporcione uma abertura aperfeiçoada das células, quando feita na espuma de poliuretano.

Sob um aspecto, este invento é uma dispersão de partículas de poliuretano e/ou de poliureia, num material reactivo de isocianato, tendo um peso equivalente superior a 400, em que as citadas partículas têm uma distribuição bimodal de dimensão das partículas, em que, pelo menos, cerca de 60 por cento, em volume, das partículas se classificam em dois escalões discretos de dimensão, sendo 5 a 75 por cento, em volume, das citadas partículas, partículas maiores tendo uma média de dimensão das partículas, medida pela cromatografia hidrodinâmica (HDC), de, pelo menos, cerca de 2.000 Angstroms (200 nm), sendo 25 a 95 por cento, em volume, das particulas, partículas menores, tendo uma média de dimensão das partículas, medida pela cromatografia hidrodinâmica, de 100 a 7.000 Angstrons (10 a 700 nm).

Sob um outro aspecto, este invento é um processo para a preparação de uma dispersão de poliuretanos e/ou de poliureia do produto, compreendendo a reacção de

(A) um poli-isocianato com

(B) um material co-reagente, tendo um grande número de átomos de hidrogénio activos, ligados aos átomos de oxigénio ou de azoto, e um peso equivalente de 400, ou menos, na presença de

(C) uma solução, ou uma dispersão, perfomada de um material contendo grupos de uretano, ou de ureia, num material reactivode isocianato, que tem um peso de equivalentes superior a 400, em que,

(i) a citada dispersão do produto contém 0,5 a 40 por cento, em peso, de sólidos, baseado no peso da dispersão do produto, e

(ii) o material, contendo os grupos de uretano e /ou de ureia, dissolvidos e ou dispersos, na solução, ou na dispersão, perfomada, constitui de 0,5 a 50 por cento do peso dos sólidos da dispersão do produto.

O termo "sólidos" é empregado, nesta Memória Descritiva, como um termo abreviado, para designar o peso combinado de (1) a poli-isocianato, (2) o co-reagente e (3) o material contendo os grupos de uretano e/ou ureia, dissolvidos e/ou dispersos, na solução, ou na dispersão, preformada. O peso do material disperso, ou dissolvido, contendo os grupos de uretano e/ou ureia, na solução, ou na dispersão, preformada, deve, em casos normais, ser considerado igual ao peso do poli-isocianato e co-reagente, empregados na sua formação. O termo "sólidos" não é empregado, nesta Memória Descritiva, para designar o estado físico de qualquer material componente ou de qualquer produto da reacção.

Sob um terceiro aspecto, este invento é uma dispersão, preparada, como se encontra descrita nos parágrafos precedentes.

A dispersão deste invento, quando empregada para preparar uma espuma de poliuretano, proporciona

à espuma, características aperfeiçoadas para a abertura das células, quando comparadas com uma espuma semelhante, feita com uma dispersão ou composição semelhante, mas que é preparada por um processo convencional de uma fase. Esta vantagem é verificada, especialmente, com as dispersões de poliuretano (poliól is de PIPA) deste invento. Em complemento, a dispersão do produto tem, habitualmente, uma viscosidades inferior à do que das dispersões convencionais de conteúdo comparável dos sólidos, e é, por isso, mais fácil de se processar. Além disso, as espumas, preparadas a partir desta dispersão, muitas vezes, exibem propriedades físicas aperfeiçoadas, um tratamento melhor e conjuntos de compreenção diminuídos. Ainda uma outra vantagem é que, com este invento, podem preparar-se dispersões estáveis, tendo pesos equivalente e reactividades convenientes, para emprego na preparação de espumas para materiais em placas, para fins gerais.

Como foi descrito no precedente, um objectivo deste invento é uma dispersão, num material reactivo de isocianato, de um grande número de partículas de poliuretano e/ou de poliureia, tendo uma determinada distribuição bimodal de dimensão das particulas. Por "distribuição bimodal de dimensão das partículas, designa-se que, pelo menos cerca de 60 por cento, em volume, das particulas se classificam em dois escalões de dimensão discreta e separada, que são separados por um escalão de dimensão de partículas, no qual se classificam relativamente poucas partículas.

Das partículas que se classificam nos escalões de dimensão discreta, as partículas maiores têm, vantajosamente, uma dimensão média de particulas de 2.000 (200 nm) até maiores de 10.000 (1.000 nm), de preferência até 10.000 (1.000 nm), e com mais preferência até 8.000 Angstrons (800 nm). Em complemento, as mais pequenas destas partículas têm uma dimensão média de partículas de 100 (10 nm) até cerca de 7.000 (700 nm), de preferência até 4.000 (400 nm), e, com mais preferência, até 2.000 Angstroms (200 nm).

Para os objectivos deste invento, as dimensões das partículas são determinadas empregando-se a cromatografia hidrodinâmica (HDC), como se encontra descrito, por exemplo, em J. colloid Interface Science, Vol. 89, pagina 94 (1982). Todas as dimensões das partículas referem-se aos diâmetros médios das partículas, tais como medidas pela cromatografia hidrodinâmica. Ao fazerem-se tais medidas, é conveniente calibrar-se o dispositivo para as dispersões de latex.

Deva compreender-se que a distribuição das dimensões das partículas, em qualquer dispersão, pode conter uma quantidade menor de partículas tendo dimensões diferentes dos dois escalões de dimensão predominante. Por exemplo, uma proporção menor de partículas pode ter dimensões maiores do que, mais pequenas do que e/ou intermédias dos escalões de dimensão predominante. Não se pretente com o emprego do termo "bimodal", nesta Memória Descritiva, excluir a presença destas quantidades menores de partículas de dimensão diferente, com a ressalva de que, pelo menos, 60, de preferência pelo menos 80 por cento, em volume, das particulas se classifiquem nos dois escalões predominantes de dimensão.

A dispersão deste invento tem uma parcela contínua, que compreende um material reactivo de isocianato, tendo um peso equivalente maior do que 400. O material reactivo de isocianato é um material líquido qualquer, tendo um grande número de grupos activos contendo o hidrogénio, por molécula, em que pode ser preparada uma proveitosa dispersão de poliuretano e/ou de poliureia. Um grupo activo contendo o hidrogénio é um grupo que contém, pelo menos, um átomo de hidrogénio, que desempenha uma actividade digna de nota, de acordo com a experiência bem conhecida de Zerewitnoff. Exemplos de tais grupos incluem o hidroxilo, o tiol, o ácido carboxílico e os grupos de amina primária e/ou secundária. Em virtude de os polímeros serem formados no próprio local, no material reactivo de isocianato, é preferível que os grupos activos, contendo o hidrogénio, sejam menos reactivos com um

poli-isocianato do que o co-reagente. Por este motivo, é preferível que o material reactivo de isocianato contenha, substancialmente, somente os grupos de hidroxilo, de tiol ou do ácido carboxílico, e é mais preferível que os grupos activos, contendo o hidrogénio, sejam todos essencialmente, grupos primários e/ou secundários de hidroxilo. Os materiais reactivos de isocianato, contendo, essencialmente, os grupos de hidroxilo primários, são os mais preferidos, e como tal tem-se verificado que os polióis proporcionam dispersões estáveis, e que também têm características excelentes de processamento, quando empregados para se prepararem os poliuretanos. Não obstante, uma vantagem deste invento é que se podem produzir dispersões do produto estáveis, tendo pesos equivalentes e reactividades convenientes para a preparação de poliuretano para o material em placas.

A funcionalidade e o peso equivalente do material reactivo de isocianato são, com vantagem, seleccionados de acordo com as características desejadas do poliuretano a ser preparado a partir dele. De um modo geral, o material reactivo de isocianato, com vantagem, tem uma funcionalidade média (grupos activos contendo o hidrogénio, por molécula) de 1,7 a 16, mas de preferência de 1,8 a 8. Quando se pretende que a dispersão seja para o emprego da preparação de poliuretanos elastoméricos, celulares ou não celulares, é mais preferida uma funcionalidade média de 1,8 a 4, e é ainda mais preferida a de 2 a 3. O material reactivo de isocianato tem, de preferência, um peso equivalente de 400 a 5.000, com mais preferência de 700 a 3.000, e com mais preferência ainda de 800 a 2.000.

Os materiais reactivos convenientes, para o emprego para a parcela contínua deste invento, incluem os descritos na Patente Nº 4.394.491, colunas 3 a 5, dos Estados Unidos da América. Destes, os poliéteres, os poliésteres, os alcanos terminados em hidroxilo e os éteres de glícol são preferidos. Especificamente preferidos são os poliéte-

res, especialmente os polímeros de óxidos de alquilenos de C_2-C_4 e os polímeros de tetrahidrofurano. Os poliéteres os mais preferidos são os polímeros de óxido de propileno, especificamente os polímeros de óxido de propileno, que são coroados no termo com 5 a 25 por cento, em peso, baseados no peso do poliéter, de óxido de etileno.

Muitas vezes, a parcela contínua é uma mistura de dois, ou mais, materiais reactivos de isocianato. Isto manifesta-se, muitas vezes, quando a dispersão do produto é preparada empregando-se uma dispersão preformada, contendo um material reactivo de isocianato, ao qual se adiciona um segundo material reactivo de isocianato, durante, ou depois, da preparação da dispersão do produto. Deste modo, é possivel proporcionar-se uma dispersão estável, num material reactivo de isocianato, que seja conveniente para a preparação de uma espuma de poliuretano para o material em placas, para os fins gerais. Os materiais reactivos de isocianato, os mais convenientes para a preparação da espuma de poliuretano para o material em placas são, de um modo geral, poliéteres tendo, principalmente, (mais de 50 por cento, mas de preferência mais de 90 por cento), grupos de hidroxilo secundários e um peso equivalente de 500 a 2,500. Empregando-se os processos convencionais, tem sido muito difícil preparar-se uma dispersão estável, com estes poliéteres como a parcela contínua. Com este invento, do material reactivo de isocianato, na solução, ou na dispersão, preformada, pode ser um poliéter tendo uma proporção mais elevada (40 por cento, e, de preferência, 70 por cento ou mais) dos grupos de hidroxilo primários. Em seguida, durante a formação da dispersão do produto, uma quantidade substancial de poliéter para o material em placas é adicionada. O produto resultante tem, como a parcela contínua, uma mistura de poliéteres, tendo um peso equivalente médio e uma proporção de grupos de hidroxilo primário, tal que eles sejam convenientes para a produção da espuma de poliuretano para o material de lousa, para os fins gerais.

As partículas dispersas são polímeros, contendo um grande número de ligações em cadeia de poliuretano e/ou de poliureia. A sua composição precisa depende das matérias primas, empregadas na sua preparação, como será debatido mais completamente a seguir. As partículas são de um tal peso molecular e duma tal ligação cruzada que elas são substancialmente insolúveis no material reactivo de isocianato. Não obstante, deve compreender-se que a dispersão pode conter, como suplemento, quantidades de poliuretano e/ou de poliureia, oligoméricos, que sejam solúveis, na parcela contínua. As partículas, mais preferidas, são as partículas de poliuretano ou de poliuretano/ureia, especialmente partículas de poliuretano, como os polióis de PIPA convencionais, que contêm particulas deste tipo existentes nos problemas específicos de abertura das células, quando empregados para se produzir a espuma flexível.

O conteúdo dos sólidos da dispersão é, com vantagem, de 0,5 a 40, de preferência de 5 a 30, e, com mais preferência, de 10 a 25, por cento, do peso da dispersão.

Como foi estabelecido no precedente, o termo "sólidos", quando aplicada à dispersão do produto, refere-se ao peso combinado do co-reagente, do poli-isocianato e do material contendo o poliuretano ou a poliureia, da solução, ou a poliureia, da solução, ou dispersão, preformada, que são empregados, na produção da dispersão do produto. O peso do material contendo o poliuretano ou a poliureia, ou na solução, ou na dispersão, preformada, é, de modo semelhante, considerado, normalmente, igual ao peso combinado do co-reagente e do poli-isocianato, empregados na sua manufactura. A excepção a isto é o caso em que a solução, ou a dispersão, preformada, é centrifugada, ou de outro modo tratada, para se retirar parte do material contendo o poliuretano ou a poliuretano ou a poliureia. Num tal caso, o peso do material, contendo o poliuretano ou a poliureia, é determinado analíticamente,

ou calculado a partir dos sólidos iniciais e da quantidade do material retirado.

Um outro objectivo deste invento é um processo para a preparação das dispersões de poliuretano e/ou de poliureia, num material reactivo de isocianato. Neste processo, o co-reagente é feito reagir com um poli-isocianato, na presença de uma solução, ou dispersão, de poliuretano e/ou de poliureia, preformada. Além disso, o peso do material, contendo o poliuretano e/ou a poliureia, na solução, ou na dispersão, preformada, contitui de 0,5 a 50, de preferência de 1 a 35, e, com mais preferência, de 5 a 25, por cento, do peso dos sólidos da dispersão do produto.

A dispersão preformada constitui uma parcela contínua no material reactivo de isocianato, também como foi descrito no precedente. O material reactivo de isocianato, existente na dispersão preformada, pode ser um só único material, como tal empregado na preparação do produto final. Não obstante, é, normalmente, mais conveniente preparar-se uma dispersão preformada de um maior número de sólidos, visto que tal é mais económico para a manufactura. Esta dispersão preformada pode, em seguida, ser diluída, adicionando-se material reactivo de isocianato suplementar, durante a produção da dispersão do produto. Quando a dispersão preformada é feita desta maneira, o material reactivo de isocianato, empregado para a diluição, pode ser o mesmo, ou diferente, do empregado na preparação da dispersão inicial, mas os dois materiais reactivos de isocianato devem ser, de preferência, compatíveis. Como foi estabelecido no precedente, o material reactivo de isocianato preferido, para ambos os fins, é um poli(óxido de propileno), que é curado no termo, com 5 a 25, por cento, em peso, do óxido de etileno.

Não obstante, quando se produzir uma dispersão do produto, para emprego ao fazer-se uma espuma para material em placas, para fins gerais, é o mais preferido

empregar-se um 2 a 4 poli(óxido de propileno) funcional, que é tapado numa das extremidades com 5 a 25 por cento, em peso, de óxido de etileno, para se produzir a solução, ou a dispersão, preformada, e um peso equivalente de 500 a 2.500, um homopolímero de funcionalidade de 2 a 3 do áxido de propileno, ou um copolímero fortuito de óxido de propileno e uma quantidade menor de óxido de etileno, para diluir o mesmo, enquanto se prepara a dispersão do rpoduto. A proporção dos dois poliéteres é, com vantagem, tal que, da mistura, menos do que metade dos grupos de hidroxilo são hidroxilos primários. Com mais preferência, a proporção do peso dos poliéteres é de 1:0,5 até 1:100, e, com mais preferência, de 1:2 até 1:50.

A solução ou a dispersão, preformada, com vantagem contém de 0,5 a 40, de preferência de 1 até 30, e, com mais preferência, de 5 a 25, por cento, em peso de sólidos. Os sólidos são, com vantagem, o produto da reacção de um poliisocianato com um "co-reagente", como será descrito adiante, nesta Memória Descritiva. Como é evidente, o emprego de soluções, ou dispersões, preformadas, com maior número de sólidos, exige a adição de mais material reactivo de isocianato, durantea preparação da dispersão do ponto.A solução, ou a dispersão, preformada, é preparada, com vantagem, de acordo com o mesmo processo geral, como será descrito a seguir, nesta Memória Descritiva, excepto, como é evidente, que não se torna necessário empregar-se uma solução, ou dispersão, preformada, na sua manufactura. Processos adequados, para a preparação da dispersão preformada, são descritos, por exemplo nas Patentes Nº 4.374.209; 4.324.716; 4.310.449; 4.310.448; 4.305.857; 4.293.470; 4.518.720; 4.518.778; 4.523.025; 4.525.488; 4.785.026; 4.497.913; 4.296.213; 4.506.040 e 4.305.858; dos Estados Unidos da América.

É preferível que as partículas da solução, ou da dispersão, preformada, tenham uma dimensão média das partículas de, pelo menos, 100 a 10.000 (10 a 1.000 nm), com mais preferência até 6.000 (600 nm), e, com mais preferên-

cia ainda, até 4.000 Angstroms (400 nm).

A solução, ou a dispersão, preformada, pode ser tratada, para se retirar toda, ou alguma, matéria em partículas, se for desejado. Tem-se verificado que as vantagens deste invento se obtêm, mesmo quando as particulas dispersas de poliuretano, e/ou de poliureia, são retiradas, da solução, ou da dispersão, preformada. Conquanto não se pretenda limitar este invento a qualquer teoria, aceita-se que, depois da remoção da matéria em partículas, permanece, na solução, ou na dispersão, preformada, uma quantidade de polímeros, ou de oligómeros, dissolvidos, de poliuretano e/ou de poliureia. A existência destes materiais dissolvidos, durante a manufactura da dispersão do produto, proporciona-lhe as propriedades aperfeiçoadas, estabelecidas no precedente.

O poliisocianato, empregado na produção da dispersão (e na solução, ou na dispersão, preformada, também), é qualquer composto orgânico, tendo, pelo menos, dois, e, de preferência, 2 a 4, grupos de isocianato, por molécula. O poli-isocianato pode se alifático, aromáticoou cicloalifático, conquanto os tipos de aromáticos sejam preferidos, devido as suas propriedades e reactividade, desejada. Os representantes destes tipos são os di-isocianatos, tais como o m- ou o p-fenilo-di-isocianato, o tolueno-2,4-di-isocianato, o tolueno-2,6-di-isocianato, o hexametileno-1,6-di-isocianato, o tetrametileno-1,4-di-isocianato, o ciclohexano-1,4-di-isocianato, o hexahidrotolueno-di-isocianato (e isómeros), o naftileno-1,5-di-isocianato, o 1-metilfenil-2,4-fenildi-isocianato, o difenilmetano-4,4'-di-isocianato, o difenilmetano-2,4'--di-isocianato, o 4,4'-bifenilenodi-isocianato, o 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenilenodi-isocianato e o 3,3'-dimetildifenilpropano-4,4'-di-isocianato; os tri-isocianatos, tais como o tolueno-2,4,6-tri-isocianato, e os poli-isocianatos, tais como o 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetra-isocianato e os diversos polimetilenopolifenilpoli-isocianato.

Um poli-isocianato bruto pode, também, ser empregado, na prática deste invento, tal como o toluenodi-isocianato bruto, obtido pela fosgenação de umamistura de diaminas de tolueno, ou o difenilmetanodi-isocianato bruto, obtido pela fosgenação da difenilmetanodiamina bruta. Os poli-isocianatos preferidos, não destilados, ou brutos, são divulgados na Patente Nº. 3.215.652, dos Estados Unidos da América.

O toluenodi-isocianato, o difenilmetanodi-isocianato, o polimetilenopolifenilenopoli-isocianato (PMDI), e os seus respectivos derivados são os mais preferidos.

O coreagente é um material, que tem um grande número de grupos de -OH, de >NH e/ou de $-NH_2$ e um peso equivalente, por átomo activo de hidrogénio, até 400, de preferência até 300, e, com mais preferência, até 200. Visto que o co-reagente reage com o poli-isocianato, no próprio local, no material reactivo de isocianato, que forma a parcela contínua, é preferivel, também, que o co-reagente seja mais reactivo com o poli-isocianato, do que o é o material reactivo de isocianato. Tais materiais convenientes são os descritos por exemplo, nas Patentes dos Estados Unidos da América Nº 4.374.209; 4.324.716; 4.310.449; 4.310.448; 4.305.857; 4.293.470; 4.518.778; 4.523.025; 4.525.488; 4.785.026; 4.497.913; 4.506.040; e 4.305.858; incorporados a título de referência. Preferidos, entre estes, são as alcanolaminas, os polióis de poliéter introduzidos de aminas, de peso equivalente baixo, o óxido de alquileno, o acrilanitrilo, ou os adutos de éster acrílico das aminas, as aminas primárias, as aminas secundárias, as hidrazinas, as hidrazidas, a ureia, a amónia, os condensados de Mannich, os compostos terminados em hidroxilo de peso equivalente baixo, tais como glicol etileno, a glicerina, os éteres de glícol, o pentaeritritol ou semelhantes, os aminobenzenos, ou as suas misturas. Destes as alcanolaminas e outros compostos terminados em hidroxilo, são, geralmen-

te, os preferidos, visto que as dispersões de poliuretano, preparadas a partir delas, têm, no passado, sido verificadas como formando espumas de poliuretano, cujas células são especialmente difíceis de se abrirem. Deste modo, os benefícios deste invento são particularmente evidenciados, na preparação das dispersões de poliuretano.

As alcanolaminas convenientes incluem as mono-, as di- e as trialcanolaminas, particularmente aquelas em que os grupos de alcanol têm de 2 a 6, de preferência, de 2 a 3 átomos de carbono. As mono- e as dialcanolaminas podem, também, ter um único substituinte de N-alquilo, de preferência tendo de 1 a 6 átomos de carbono. O substituinte de alcanol e de alquilo, quando existente, pode, também, conter grupos de substituintes inertes, tais como os átomos de halogénio. Preferidos entre estes são a monoetanolamina, a dietanolamina, a trietanolamina, a N-metiletanolamina, a N--etiletanolamina, a N-butiletanolamina, a N-metildietanolamina, a N-etildietanolamina, a N-butildietanolamina, a monoisopropanolamina, a diisopropanolamina, a triisopropanolamina, a N-metilisopropanolamina, a N-etilisopropanolamina, e a N-propilisopropanolamina.

As aminas primárias e/ou as secundárias, convenientes, incluem as aminas polihídricas alifáticas, arilalifáticas, cicloalifáticas e aromáticas, incluindo, por exemplo, a etilenodiamina, a 1,2- e a 1,3-propilenodiamina, a tetrametilenodiamina, a hexametilenodiamina, adodecametilenodiamida, a trimetildiaminohexano, a N,N'-dimetiletilenodiamina, homólogos mais elevados de etilenodiamina, tais como a dietilenotriamina, a trietilenotetramina e a tetraetilenopentamina, homólogos de propilenodiamina, a 4-aminobenzilamina, a 4-aminofeniletilamina, a piperazina, a N,N-bisaminoetildipropilenotriamina, a 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano, e outros, como os divulgados na Patente Nº 4.324.716, dos Estados Unidos da América.

As hidrazinas convenientes incluem a hidrazina ela própria e as monossubstituídas ou as N,N'-disubstituídas hidrazinas, tendo grupos de substituintes tais como os grupos de alquilo de C_1-C_6, de ciclohexilo ou de fenilo. A hidrazina, ela própria, é a preferida entre estas.

As hidrazinas convenientes incluem as hidrazidas dos ácidos carboxílicos multifuncionais, tais como o ácido carbónico, o ácido oxálico, o ácido malónico, o ácido succínico, o ácido adípico, o ácido sebácico, o ácido azelaico, o ácido maléico, o ácido fumárico, o ácido ftálico, o ácido isoftálico e o ácido tereftálico; os ésteres de um ácido monocarboxílico de hidrazina com os álcoois e com os fenóis, dihídricos ou polihidricos; e as aminas dos ácidos hidrazinomonocarboxílicos. Estas hidrazidas devem, de preferência, ter um peso molecular de 90 até 1.000.

A reacção do co-reagente com o poli-isocianato é, de preferência, feita misturando-se a dispersão performada e o co-reagente, e, em seguida, adicionando-se o poliisocianato à mistura resultante. Os reagentes são, com vantagem, misturados a qualquer temperatura à qual a mistura seja um líquido e à qual os reagentes não se desintegrem mas são, de preferência, misturados a 0ºC até 170ºC, com mais preferência de 15 até 70ºC, e, com mais preferência ainda, de 15º até 45ºC.

O isocianato e o co-reagente são, com vantagem, misturados com agitação, com a finalidade de se promover a formação de um grande número de partículas pequenas. Habitualmente, uma agitação rápida é desejada, para se optimizar a dimensão das partículas e minimizar a viscosidade da dispersão resultante. O processo pode ser conduzido descontinuamente, ou continuamente, como se encontra descrito na Patente Nº 4.374.209, dos Estados Unidos da América.

A proporção do poli-isocianato e do co-reagente é seleccionada de tal modo que eles se reagem para formar um grande número de partículas dispersas no material reactivo de isocianato. Com vantagem, o necessário do poli-isocianato deve ser fornecido para reagir com um excesso de um átomo activo de hidrogénio/molécula do co-reagente, e, de preferência, com 1,5 a 3 átomos activos de hidrogénio/molécula do co-reagente.

A reacção entre o poli-isocianato e os co-reagentes é, muita vezes, exotérmica, e processa-se rapidamente, estando essencialmente completa, na maior parte dos casos, num minuto a 1 hora, e, de preferência, em 1 a 30 minutos, conquanto isto dependa, de certo modo, da escolha do poli-isocianato e do co-reagente, da dimensão do lote, da temperatura inicial e de outras variáveis. A agitação é, de preferência, efectuada durante todo o tempo do período da reacção.

Se for desejado, um catalisador, para a reacção entre o poli-isocianato o co-reagente, pode ser empregado, para se acelerar a reacção. Os catalizadores convenientes incluem os descritos a seguir, a propósito do emprego desta dispersão, para se prepararem os poli-uretanos, sendo preferidos os catalisadores de organoestanho. A quantidade do catalisador é, com vantagem, até 1 por cento, em peso, baseado no poliol, de preferência até 0,1 por cento, e, com mais preferência, até 0,05 por cento, em peso. Não obstante, o catalisador pode não ser necessário, especificamente com os co-reagentes mais reactivos.

Tal como se debate nas Patentes Nº 4.374.209 e Nº 4.324.716, ambas dos Estados Unidos da América, é possível, conquanto não seja preferido, estabelecer um controlo maior sobre o peso molecular das partículas dispersas, por meio do emprego de uma quantidade menor de reagentes monofuncionais, isto é, um isocianato monofuncional e/ou um co-reagente monofuncional. Os monoisocianatos exemplares incluem o

isocianato de ciclohexilo, o isocianato de fenilo, o monoisocianato de tolueno, o isocianato de 4-clorofenilo e o isocianato de diisopropilfenilo. Os co-reagentes monofuncionais exemplares incluem as dialquilaminas, tais como a dimetilamina, a dietilamina e a dibutilamina; e as N-dialquilalcanolaminas, tais como a dimetiletanolamina e a dietiletanolamina. Quando empregados, estes reagentes monofuncionais constituem unicamente uma parcela menor, baseado nos equivalentes, da quantidade total do reagente empregado.

Ao preparar-se a dispersão, empregam-se o poli-isocianato e o co-reagente de tal modo que, em conjunto com os sólidos da solução, ou da dispersão, preformada, a dispersão do produto tenha a quantidade desejada de sólidos. Como foi estabelecido no precedente, os sólidos, com vantagem, constituem 0,5 até 40, de preferência 5 a 30, e, com mais preferência, 10 até 25 por cento, de peso da dispersão do produto.

O produto, preparado de acordo com o processo deste invento, é, na maior parte dos casos, um líquido opáco, contendo uma parcela contínua, na qual se encontra disperso um grande número de partículas de poliuretano e/ou de poliureia. Habitualmente, mas não sempre, o produto tem partículas, com uma distribuição bimodal de dimensões, como foi descrito no precedente.

A dispersão deste invento é proveitosa para a preparação de poliuretanos, fazendo-se reagir com um poli-isocianato. A dispersão deste invento é, particularmente, conveniente para a preparação de espumas flexíveis de poliuretano.

A preparação dos poliuretanos, a partir dos materiais reactivos de isocianato, é bem conhecida e encontra-se descrita, por exemplo, nas Patentes Nº4.269.945 Nº 4.632.943, Nº 4.596.665 e Nº 4.774.040, todas dos Estados

Unidos da América. De um modo geral, a dispersão deste invento pode ser feita reagir com os poli-isocianatos, da mesma maneira que os outros materiais reactivos de isocianato polímero-modificados, para se formarem os poliuretanos.

O poli-isocianato, empregado na preparação do poliuretano, é como o foi descrito no precedente, conquanto o poli-isocianato especifico, empregado na produção do poliuretano, possa ser o mesmo, ou diferente, do que o empregado na preparação da dispersão. Para a maior parte das aplicações, o toluenodi-isocianato (TDI), o difenilmetanodi--isocianto (MDI), os polimetilenopolifenilenopoli-isocianatos (PMDI), o isoforonadiisocianato, hidrogenado MDI e PDMI, o ciclohexanodiisocianato e os seus respectivos derivados são os mais preferidos, por motivo do seu custo e das suas propriedades desejáveis, sendo especialmente preferidos os TDI, MDI e PMDI e os seus derivados e prepolímeros.

Em adição à dispersão deste invento e ao poli-isocianato, outros componentes podem ser empregados, na preparação de poliuretanos. A sua selecção depende, num grau elevado, do tipo de poliuretanos desejados, como é bem compreendido na técnica.

Na manufactura de espumas flexíveis de poliuretano, é, muitas vezes, proveitoso empregar-se um poliol complementar, um agente de sopro ou uma sua mistura, um abridor de células, um catalisador como se encontra descrito a seguir, um surfactante para estabilizar a mistura dare reacção em espuma, até que ela esteja suficientemente curada para manter a sua forma,e/ou um agente de ligação cruzada ou um extensor de cadeia bem como outros aditivos que sejam proveitosos para a preparação do poliuretano. Materiais convenientes e processos para a preparação de uma espuma flexível são divulgados, por exemplo, na Patente Nº 4.596.665, dos Estados Unidos da América. Na manufactura da espuma flexível, é, especialmente, desejado empregar-se uma composição compreendendo

uma dispersão em que o material reactivo de isocianato seja um poliol de poli-éter com um peso equivalente médio de 800 a 2.000, de 1 a 6 partes de água por 100 partes de materiai(s) reactivos de isocianato de peso equivalente relativamente elevado um, toluenodi-isocianato e/ou um difenilmetanodi-isocianato ou seus derivados, um organoestanho e/ou um catalisador de amina terciária, e até 5 partes de um agente de ligação cruzada ou de um extensor de cadeia, por 100 partes de material reactivo de isocianato de peso equivalente relativamente elevado. Nesta composição, é preferível diluir-se a dispersão deste invento, com um poliol complementar de poliéter de peso equivalente relativamente elevado, particularmente se a dispersão contém mais do que 10 por cento de partículas dispersas.

Outros tipos de poliuretanos podem ser produzidos, empregando-se a dispersão deste invento. Na manufactura de elastómeros não celulares, ou microcelulares, podem, com vantagem, ser empregados materiais adicionais activos contendo o hidrogénio, de peso equivalente relativamente elevado, extensores de cadeia, agentes de ligação cruzada, agentes de libertação de moldes, pequenas quantidades de agentes de sopro (no caso dos elastómeros microcelulares), catalisadores, agentes de enchimento, fibras de reforço e aditivos semelhantes.

Os catalisadores, empregados mais amplamente e preferidos, são os catalisadores de aminas terciárias e os catalisadores organometálicos. Os catalisadores de aminas terciárias exemplares incluem, por exemplo, a trietilenodiamina, a N-metilmorfolina, a N-etilmorfolina, a dietiletanolamina, a N-cocomorfolina, a 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, a 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, a N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina, a dimetilbenzilamina e a bis(2-dimetilaminoetil)éter. Os catalisadores de aminas terciárias são empregados, com vantagem, numa quantidade de 0,01 até 5, e, de preferência, de 0,05 até 2 partes, por 100 partes, em peso, dos materiais activos, contendo o hidrogénio, de peso equiva-

lente relativamente elevado.

Os catalisadores organometálicos exemplares incluem os sais orgânicos de metais, tais como o estanho, o bismuto, o ferro, o mercúrio, o zinco, o chumbo e outros idênticos, sendo preferidos os compostos de organoestanho. Os catalisadores de organoestanho convenientes incluem o dilaurato de, o dilaurato de dibutilestanho, o octoato estanoso e outros idênticos. Outros catalisadores convenientes são preconizados, por exemplo, na Patente Nº 2.848.408, dos Estados Unidos da América. Com vabtagem, 0,001 até 0,5 parte, em peso, de um catalisador organometálico, é empregado, por 100 partes de materiais activos, contendo o hidrogénio, de peso equivalente, relativamente elevado.

Agentes de ligação cruzada, convenientes, incluem as alcanolaminas e outros compostos de peso equivalente de cerca de 200 ou inferior, tendo de 3 até 8, e, de preferência, de 3 até 4 grupos activos, contendo o hidrogénio, por molécula. Os compostos exemplares de tais são a glicerina e o trimetilolpropano, bem como outros tri6is de alquileno. Preferidos, contudo, são as alcanolaminas, tais como a dietanolamina, a triisopropanolamina, a trietanolamina, a diisopropanolamina, adutos de 4 a 8 moles de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com a diamina de etileno, e outros, e as poliaminas, tais como a bis(o-cloroanilina) de metileno, a etilenodiamina e a amónia. A mais preferida, por motivo da sua óptima reactividade, é a dietanolamina. A quantidade empregada depende, numa larga medida, do tipo do poliuretano, a ser preparado. Ao preparar-se a espuma flexível de poliuretano, são, com vantagem, empregadas até 10, de preferência até 5, e, com mais preferência ainda, de 0,1 até 4 partes, do agente de ligação cruzada, por 100 partes dos materiais reactivos de isocianato, de peso equivalente relativamente elevado.

"Extensores de cadeias", para os fins deste invento, incluem compostos que têm dois grupos activos, que contêm o hidrogénio, por molécula, e um peso equivalente de 31 a 300, e, de preferência, de 31 até 150. Os extensores de cadeias, que contêm o hidroxilo, incluem os alquileno glícois e os éteres de glícol, tais como o etileno glicol, o 1,3-propileno glícol, o 1,4-butileno glicol, o 1,6-hexametileno glicol, o dietileno glicol, o trietileno glícol, o dipropileno glícol, tripopileno glicol, o 1,4-ciclohexanodimetanol, e outros idênticos. Os extensores de cadeias de aminas incluem a dietiltoluenodiamina, a diamina de fenileno, a bis(o-cloroanilina) de metileno, a bis(anilina) de metileno NaCl-bloqueado, a diamina de tolueno, as diaminas aromáticas que são substituídas, pelo menos, um dos átomos de carbono adjacentes aos grupos de aminas, por um grupo alquilo inferior. Tais extensores de cadeias, quando empregados na manufactura da espuma flexível preferida, são empregados, com vantagem, em quantidades idênticas às descritas a propósito dos agentes de ligação, conquanto quantidades maiores, dignas de nota, sejam, muitas vezes, empregadas, na manufactura de elastómeros não celulares e microcelulares.

Na preparação de espumas, um surfactante pode ser empregado, para estabilizar a mistura da reacção espumante, contra o colapso das cálulas, até que a mistura seja tratada, suficientemente, para manter a sua configuração celular. Surfactante convenientes incluem os copolímeros de siloxano/poli(óxido de alquileno), como se encontra descrito, por exemplo, nas Patentes Nº 3.887.500 e Nº 3.957.842 ambas dos Estados Unidos da América. A selecção e o emprego de tais surfactantes, na preparação de espuma, são bem conhecidos na técnica. O surfactante é, com vantagem, empregado numa quantidade de 0,01 até 2, e, de preferência, de 0,2 até 1,5, partes por 100 partes do material reactivo de isocianato, de peso equivalente relativamente elevado.

Agentes de sopro convenientes incluem os materiais que sejam capazes de produzir um gás, sob as condições de reacção de um poli-isocianato e um poliol. Tais materiais incluem o ar, o dióxido de carbono, o azoto, a água, o ácido fórmico, os alcanos halogenados de ebulição baixa, os sólidos finamente divididos, e os agentes de sopro designados por "azo", tal como a azobis(formamida). Preferidos são a água, os alcanos halogenados de baixo ponto de ebulição ou as suas misturas. Na preparação de espumas de densidade baixa, os agentes de sopro são empregados, com vantagem, numa quantidade suficiente para proporcionar à espuma uma densidade aparente de 0,5 libra/por pé cúbico (8 Kg/m^3), de preferência 0,9 libra por pé cúbico (14,5 kg/m^3), e, com mais preferência ainda, 1,1 libra por pé cúbico (18 kg/m^3), até 25 libras por pé cúbico (400 kg/m^3), de preferência até 6 libras por pé cúbico (96 kg/m^3), e, com mais preferência ainda, até 4 libras por pé cúbico (64 kg/m^3). Quando é empregada a água, como o único agente de sopro, tais densidades obtém-se, vulgarmente, com o emprego de 1,0 até 8, e de preferência, de 1,5 até 5 partes, de água, por 100 partes do composto de peso equivalente, relativamente elevado. Os alcanos haloganados incluem o cloreto de metileno, o diclorodifluorometano, o monoclorodifluormetano, o monoclorotrifluormetano, proporcionam, de um modo geral, a densidade desejada, quando empregados em quantidades de 5 a 50 partes, por 100 partes do composto de peso equivalente, relativamente elevado. Quantidades menores são proveitosas, quando empregadas em conjugação com um outro agente de sopro, tal como a água.

Os poliuretanos resultantes, dependentes do tipo, são proveitosos como materiais para almofadas, para estofamento de mobiliário, para roupa de cama ecolchões, para materiais de embalagem, para faixas para automóveis e elastómeros dinâmicos idênticos, tais como correias para os mecanismos de automóveis.

Os exemplos, que se seguem, são dados para esclarecer o invento e não devem ser interpretados como limitando-o de qualquer modo. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são dadas em peso.

EXEMPLO 1

A. Preparação da Dispersão Preformada.

Num reactor conveniente, colocou-se uma mistura de 900 partes de Poliol A, 0,1 parte de dilaurato de dibutilestanho e 42,9 partes de trietanolamina. O poliol A tinha um peso molecular de 5.000, era um poli(óxido de propileno) trifuncional nominalmente, tendo cerca de 16 por cento, em peso, de capeamento terminal de poli(óxido de etileno). Esta mistura foi mantida a uma temperatura de 25ºC. Com agitação, adicionaram-se, durante mais de cerca de 15 segundos 57,1 partes de TDI (uma mistura de 80:20 de 2,4 e 2,6 isómeros). Continuou-se a agitação, durante cerca de 15 minutos. Durante este tempo, observou-se um aumento exotérmico e de viscosidade. Cerca de 15 minutos depois de se ter adicionado o TDI, o produto foi deixado a arrefecer-se. A dispersão resultante era macia e estava livre de grandes bocados visíveis. Ela continha cerca de 10 por cento de poliuretano disperso, com uma dimensão média de partículas de cerca de 2.200 Angstrom (220 nm), e tinha uma viscosidade de cerca 3.100 mPa's, a 25ºC. Por conveniência, esta dispersão é designada, nesta Memória Descrita, como "Dispersão Preformada A".

B. Preparação de Dispersões, Empregando a Dispersão Preformada.

Quinhentas partes da Dispersão Preformada A foram diluídas com 350 partes de Poliol A, em que se tinha dissolvido 0,15 parte de dilaurato de dibutilestanho. Esta dispersão diluída foi, em seguida, misturada com 67 partes de trietanolamina, e foi aquecida até 48ºC. Com agitação, 83 partes de TDI foram adicionadas, durante mais de 20 segundos, e a mistura resultante foi agitada durante cerca de 15 minutos. Observou-se um aumento exotérmico e de viscosidade. Obteve-se uma dispersão macia e branca, que continha 20 por cento de sólidos. Os sólidos da dispersão preformada constituiam 25 por cento dos sólidos do produto final. Este produto tinha uma viscosidade de 10.000 mPa's, a 25ºC, como foi medido num viscómetro de Brookfield, empregando-se um veio de ≠ 5. Ele exibiu uma distribuição bimodal de dimensão de partículas, tendo a maior parte das partículas dimensões de cerca de 500 Angstrons (50 nm) e cerca de 4.500 Angstroms (450 nm). Esta dispersão é designada, nesta Memória Descritiva, como amostra Nº 1 de dispersão.

De um modo semelhante, foram preparados as amostras Nº 2 a 6 da Dispersão, diferindo unicamente na quantidade da diluição da Dispersão A Preformada. Todos estes amostras tinham 20 por cento de sólidos. Na preparação de cada amostra, a Dispersão A Preformada foi diluída, suficientemente, com o Poliol A, de tal modo que a proporção do conteúdo dos sólidos do produto, atribuível ao poliuretano, na Dispersão A Preformada, fôsse a indicada na Tabela 1 seguinte. De um modo idêntico, as quantidades da trietanolamina e de TDI foram escolhidas de tal modo que, em combinação com o poliuretano na Dispersão A Preformada, as amostras contivessem cada um 20 por cento de sólidos.

A título de comparação, uma dispersão semelhante, preparada com 20 por cento de sólidos, mas

sem o benefício de uma dispersão preformada, tinha uma dimensão média de partículas de cerca de 8.000 Angstroms (800 nm) e uma viscosidade de 11.200 mPa's. Esta dispersão é designada, nesta Memória Descritiva, como a Dispersão A Comparativa.

TABELA 1

Amostra Nº	Total dos Sólidos	Percentagem dos Sólidos do Produto dos Sólidos da PFD[2]	Viscosidade[3]	Dimensão das Particulas[4]
2	20%	0,5%	7450	850
3	20%	2,5%	7200	850; 70
4	20%	5%	7650	700; 70
5	20%	10%	6700	600; 50
6	20%	37,5%	13,800	400; 50

[1]Em peso da dispersão do produto

[2]A proporção dos sólidos do produto final, atribuível aos sólidos da dispersão preformada.

[3]mPa's, medidos num viscómetro de Brookfield, a 25ºC, empregando-se um veio de # 5.

[4]Designada em nm. Medida pela cromatografia hidrodinâmica. Dois valores indicam a distribuição bimodal.

De particular interesse são as dimensões bimodais das partículas dos Prototipos Nº1 e 3 a 6, bem como a viscosidade substancialmente reduzida de todos as Amostras, excepto a do Nº 6, quando comparadas com a Dispersão A Comparativa.

C. Preparação da Espuma de Poliuretano Moldada Flexível.

As Amostras Nº 1 a 3 e 5 da Dispersão e a Dispersão A Comparativa foram empregados, para se preparar a espuma de poliuretano moldada flexível, empregando-se a composição descrita na Tabela 2. Todos os componentes, excepto o TDI, foram misturados meticulosamente. Esta mistura foi misturada com o TDI e foi derramada num molde de 15" x 15" x 4,5" (38 x 38 x 11,4 cm), que foi aquecido préviamente a 60ºC. O molde foi fechado e foi colocado num forno a 100ºC. Depois de cinco minutos, o molde foi retirado do forno, e o protótipo da espuma foi desmoldado. A espuma desmoldada foi triturada até 2" (5 cm) e novamente até 1" (2,54 cm). As propriedades físicas das espumas resultantes são as designadas na Tabela 3. O enrugamento foi medida numa espuma não triturada, bissectando a amostra da espuma e medindo-se a altura da espuma, no ponto de enrugamente máxima, ao longo do corte. A diferença entre a altura no ponto de enrugamento máximo e a altura nominal da espuma é designado como uma percentagem da altura nominal.

TABELA 2

Componente	Partes, em peso
Dispersão[1]	50
Poliol A	50
Água	4,0
Dietanolamina	1,5
Catalisador A[2]	0,15
Catalisador da Amina[3]	0,45
Surfactante de Silicone	1,0
TDI[4]	até 100

[1]Como indicado na Tabela 3.

[2]Éter de bis(N,N-dimetilaminoetilo).

[3]Uma solução a 33% de diamina de trietileno, em dipropileno glicol.

[4]Uma mistura de 80:20 de 2,4 e 2,6 isómeros.

TABELA 3

Propriedade da Espuma	Dispersão ou Dispersão Comparativa				
	2	3	5	1	A*
Percentagem dos sólidos do produto dos sólidos de PFD[1]	0,5	2,5	5	25	0
Percentagem de enrugamento	53	46	23	7	54
65% IFD, N2	411	392	390	420	412
Módulos[2]	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Força de Tração KPa[2]	139	146	135	151	126
Rasgão, N/m^2[2]	285	290	263	215	255
Alongamento, percentagem[2]	122	132	122	119	115
Série da compressão, percentagem[2]	22	19	16	15	23
Densidade do núcleo, kg/m^3	28,2	28,8	29,2	32,0	28,9

* - Não é um exemplo deste invento.

1 - Veja a observação 2 da Tabela 1.

2 - ASTM D-3754.

Como se pode verificar dos dados da Tabela 3, um enrugamento reduzido obteve-se, em todos os casos quando comparada com o controlo. Particularmente, bons progressos se fizeram, com os protótipos 1, 3 e 5, especialmente 1 e 5, em que reduções muito substanciais no enrugamento se obtiveram. Em complemento, progressos dignos de nota, na força de tração, no alongamento e na série de compressão, se obtiveram, sem a perda de outras propriedades.

EXEMPLO 2

Uma dispersão preformada se preparou, de uma maneira geral idêntica à do Exemplo 1-A, exceto que as proporções dos componentes eram tais que a dispersão preformada tinha um conteúdo de sólidos de 20 por cento, em peso. Esta dispersão preformada é designada, nesta Memória Descritiva, como a Dispersão B Preformada. Ela tinha partículas com uma dimensão média de cerca de 8.000 Angstroms (800 nm) e uma viscosidade de 11.200 mPa's, a 25ºC.

De uma maneira geral idêntica à descrita no Exemplo 1-B, a Dispersão B Preformada foi empregada, para se fazr as amostras Nº 7 a 12 da Dispersão. Cada um era uma dispersão de sólidos a 20 por cento, preparada empregando-se quantidades variáveis da dispersão preformada, como se indica na Tabela 4.

TABELA 4

Protótipo Nº da Dispersão	Percentagem dos Sólidos do Produto dos Sólidos da PFD[1]	Total dos Sólidos[2]	Viscosidade[3]	Dimensão das Partículas[4]
7	0,5%	20%	8450	>1.000; 800
8	5%	20%	9350	>1.000; 550
9	10%	20%	12.000	>1.000; 500
10	25%	20%	13.200	>1.000; 350
11	35%	20%	18.200	>1.000; 250
12	50%	20%	39.200	>1.000; 150

[1]Veja a observação 2 na Tabela 1.

[2]Em peso, da dispersão do produto.

[3]mPa's, medidos num viscómetro de Brookfield, a 25ºC, empregando-se um veio de #5.

[4]Designada em nm. Medida pela cromatografia hidrodinâmica. Dois valores indicam a distribuição bimodal.

Uma distribuição bimodal se obteve, em todos os Protótipos, e algumas Amostras apresentaram uma viscosidade diminuída, quando comparada com a Dispersão A Comparativa.

Empregando-se o processo geral, descrito no Exemplo 1-C, espumas flexíveis de poliuretano foram preparadas, empregando-se as Amostras Nº 8 e 10 da Dispersão. As espumas resultantes tinham propriedades como as designadas na Tabela 5, a seguir.

TABELA 5

Propriedade da Espuma	Protótipo Nº da Dispersão 8	10
Percentagem dos sólidos do produto dos sólidos de PFD[1]	5,0	25,0
Percentagem de enrugamento	34	20
65% IFD, N[2]	393	399
Módulos[2]	2,5	2,6
Força de tração, KPa[2]	127	132
Rasgão, N/m[2]	263	243
Alongamento, percentagem[2]	115	114
Série da Compressão, percentagem[2]	18	18
Densidade do núcleo, kg/m[3]	28,8	28,9

[1]- Veja a observação da Tabela 1.

[2]- ASTM D-3754.

Novamente, progressos substanciais na retracção e na série da compressão se obtiveram, quando comparados com a Dispersão A Comparativa, sem que as outras propriedades físicas se alterassem de um modo digno de nota.

EXEMPLO 3

Uma dispersão preformada foi preparada, do mesmo modo geral que o do Exemplo 1-A, excepto que a temperatura dos componentes, no começo da reacção, era 45ºC e que foram empregadas 44,2 partes de trietanolamina e 55,8 partes de TDI. A dispersão resultante é designado como a Dispersão C Preformada. Ela tinha um conteúdo de sólidos de 10 por cento, em peso, com uma dimensão média de particulas de 4.200 Angstroms (420 nm), e uma viscosidade de 2.340 mPa's, a 25ºC.

De uma mesma maneira geral que a descrita no Exemplo 1-B, se empregou a Dispersão C Preformada, para se produzir a Amostra Nº 13 a 16 da Dispersão. Cada um era uma dispersão de sólidos a 20 por cento, preparada empregando-se quantidades variáveis da Dispersão C Preformada, como se indica na Tabela 6. Também, as Amostras Nº 13 a 16 da Dispersão foram empregados para se produzirem espumas de poliuretano, empregando-se o processo geral descrito no Exemplo 1-C, e os resultados de enrugamento das espumas foram determinados, como foi descrito no precedente. A viscosidade e a dimensão das particulas das dispersões e os resultados de enrugamente das espuma eram como os indicados na Tabela 6.

TABELA 6

Propriedade	Protótipo Nº da Dispersão 13	14	15	16	Controlo*
Percentagem dos sólidos do produto dos sólidos de PFD[1]	2,5%	5%	12,5%	25%	0
Total dos sólidos[2]	20%	20%	20%	20%	20%
Viscosidade[3]	5500	7850	7100	10. 100	11.200
Dimensão das particulas[4]	>1000; 480	>1000; 320	900; 160	710; 600	800
Enrugamento da espuma	42%	24%	4%	4%	54%

* - Dispersão A Comparativa - Não é um exemplo deste invento.

1 - Veja a observação 2 da Tabela 1.

2 - Em peso, da dispersão do produto.

3 - mPa's, medidos num viscómetro de Brookfield, a 25ºC, empregando-se um veio de # 5.

4 - Designada em nm, como medida pela cromatografia hidrodinâmica. Dois valores indicam a distribuição bimodal.

Como se pode verificar dos dados da Tabela 6, a retracção reduzida e a viscosidade foram obtidas, em todos os casos, quando comparadas com o controlo.

A Amostra Nº 15 da Dispersão foi empregado para se produzir uma espuma de poliuretano, empregando-se a mesma composição que a descrita no Exemplo 1. A espuma foi preparada numa máquina de espumas de baixa pressão. As propriedades físicas da espuma estão registadas na Tabela 7.

Para comparação, uma espuma semelhante foi preparada de uma maneira idêntica, excepto que a Dispersão A Comparativa foi empregada, em vez da Amostra Nº 15 da Dispersão. As propriedades da espuma resultante estão, também, registadas na Tabela 7. As proporções do tratamento foram determinadas estampando cada um dos quatro protótipos de espuma replicativos, com um guia de instrumentos cortante contendo quatro bases de entalhador, para defenir e para deflectir, regionalmente, a espuma para uma espessura residual de 1" (2,54 cm), 3/4" (1,9 cm), 1/2" (1,27 cm) e 1/4" (0,63 cm). as amostras foram estampadas, deste modo, durante períodos de 15, 30, 45 e 60 segundos, respectivamente. O guia do instrumento cortante foi, em seguida, retirado e a perda, em percentagem, da espessura da espuma foi medida, em cada ponto da deflecção. Estes dados estão adaptados ao modelo, que se segue.

	Deflecção para:			
Tempo de deflecção, em segundos	1"	3/4"	1/2"	1/4"
15	A	B	C	D
30	E	F	G	H
45	I	J	K	L
60	M	N	O	P

A proporção do tratamento foi calculada, adicionando-se os valores de A até P. Em virtude de se desejarem perdas mais pequenas na espessura das espumas, as proporções do tratamento mais pequenas indicam resultados superiores.

TABELA 7

Propriedade	Amostra Nº da Dispersão A*	15
Densidade, libras por pé cúbico (Kg/m^3)	1,84 (29,5)	1,92 (30,8)
Força da tração, psi[1] (kPa)	21,6 (149)	23,9 (165)
Alongamento, percentagem[1] (N/m)	155	169
Energia do rasgão, libras por tonelada[1]	1,06 (186)	1,29 (226)
Resiliência, percentagem[1]	56	50
50% HACS, percentagem[1]	80	66
ILD, 25%, libras[1] (N)	28 (124)	28 (124)
ILD, 65%, libras[1] (N)	80 (356)	80 (356)
ILD, reversão 25%, libras[1] (N)	21 (93)	22 (98)
Fluxo de ar, não pulverizado[2]	1,6 (,00075)	1,4 (,00052)
Fluxo de ar, pulverizado[2]	2,8 (,0013)	2,4 (0,0011)
Proporção do tratamento[3]	208	100

* - Não é um exemplo deste invento.

1 - ASTM D-3754. HACS é uma série de compressão submetida à humidade. ILD é a deflecção da carga do entalhe.

2 - Valores do fluxo do ar, em pés cúbicos do ar, por minuto (m^3/S)

3 - Determinada pelo processo debatido no texto. Valores mais pequenos indicam um tratamento superior.

Como se pode verificar dos dados da Tabela, as propriedades da espuma feita empregando-se a amostra Nº 15 da Dispersão, eram equivalentes, ou superiores, às obtidas empregando-se a Dispersão Comparativa. De um modo particular, o tratamento obtido com a amostra Nº 15 da Dispersão era superior, vincadamente, e verificaram-se, também, progressos na série de compressão submetida à humidade, na força de trocção, no alongamento e na força de ruptura.

EXEMPLO 4

Duas dispersões preformadas duplas foram feitas, como se encontra descrito no Exemplo 1-A, excepto que, em cada uma se empregaram 44,2 partes de trietanolamina e 55,8 partes de TDI. Estas dispersões preformadas foram, em seguida, misturadas, para proporcionar a Dispersão D Preformada, que continha 10 por cento de sólidos e que tinha uma viscosidade de 3.240 cps, a 25ºC. A dimensão média das partículas era de 2.200 Angstroms (LLD nm).

Cinquente partes, em peso, da Dispersão D Preformada foram diluídas em 755 partes de Poliol B, nas quais se tinham dissolvido 0,2 parte de dilaurato de dibutilestanho. O Poliol B tinha um peso equivalente de 1.200, um copolímero fortuito trifuncional nominalmente de 88 por cento de óxido de propileno e 12 por cento de óxido de etileno, que continha, na sua maior parte, grupos secundários de hidroxilo. À mistura resultante, adicionaram-se 86,2 partes de trietanolamina. A mistura foi, em seguida, aquecida a 36ºC, e, com agitação, adicionaram-se, durante mais de 23 segundos, 108,8 partes de TDI. Continuou-se a agitação durante cerca de quinze minutos, instante em que se obteve uma dispersão macia,

contendo 20 por cento de sólidos. Os sólidos da dispersão preformada constituiam 2,5 por cento dos sólidos da dispersão do produto. A dispersão do produto tinha uma viscosidade de 3.800 mPa's e uma distribuição bimodal de dimensão das partículas, sendo as partículas mais pequenas um diâmetro médio de cerca de 5.400 Angstroms (540 nm) e tendo as partículas maiores um diâmetro médio em excesso de 10.000 Angstroms (1000 nm).

Esta dispersão do produto foi adequado para a preparação da espuma para material de lousa, para fins gerais.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S:

1ª. - Processo para a preparação de uma dispersão de um produto poliuretano e/ou poliureia, caracterizado por compreender a reacção de

(A) um poli-isocianato com

(B) um material co-reagente, que tem um peso equivalente até 400 e uma pluralidade de átomos de hidrogénio activo, ligados a átomos de oxigénio ou de azoto, na presença de

(C) uma solução ou dispersão préformadas, de um material contendo grupos uretano e/ou ureia, num material reactivo com isocianato, que tem um peso equivalente superior a 400, em que

(i) a dispersão do produto contém cerca de 0,5 até cerca de 40 por cento, em peso, de sólidos, baseado no peso da dispersão do produto, e

(ii) o material, contendo os grupos uretano e/ou ureia, dissolvidos e/ou dispersos na solução ou dispersão preformadas constitui de 0,5 a 50 por cento do peso dos sólidos da dispersão do produto.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida dispersão do produto conter partículas de poliuretano.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido material reactivo com isocianato ser um poliéter-poliol, tendo um peso equivalente de 700 a 3.000 e uma funcionalidade de 1,8 a 4.

4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o referido material reactivo com isocianato na solução ou dispersão, preformadas, ser um poli(óxido de propileno) terminado em oxietileno, tendo um peso equivalente de 700 a 3.000 e uma funcionalidade de 1,8 a 4, e por a referida reacção ser levada a efeito, ulteriormente, na presença de

(D) um peso equivalente de 500 a 2.500, nominalmente um homopolímero funcional de 1,8 a 4 de áxido de propileno, ou um copolímero aleatório de óxido de propileno, e uma quantidade secundária de óxido de etileno, tendo, pelo menos, 90 por cento de grupos de hidroxilo secundários,

sendo de 1:2 até 1:50 a proporção, em peso, do material reactivo com isocianato na solução ou dispersão preformadas, relativamente ao componente (D).

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o co-reagente ser uma alcanolamina e o referido poli-isocianato ser TDI, MDI, PMDI, ou uma sua mistura.

6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o referido material, contendo os grupos uretano e/ou ureia na dispersão preformada, ser o produto da reacção de uma alcanolamina e TDI, MDI, PMDI, ou uma sua mistura.

7ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a referida dispersão do produto ter uma distribuição bimodal de dimensão de partículas, em que, pelo menos, cerca de 60 por cento, em volume, das partículas estão dentro de duas gamas de dimensões discretas, sendo 5 a 75 por cento, em volume, das

referidas particulas, nas duas gamas de dimensões discretas, partículas maiores, tendo uma dimensão média de particulas, medida por cromatografia hidrodinâmica (HDC), de pelo menos, 200 nm, e sendo 25 a 95 por cento, em volume, nas duas gamas de dimensões discretas, partículas menores, tendo uma dimensão média de partículas, medida por HDC, de 10 a 70 nm.

8ª. - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado por a referida dispersão ou solução preformada ser previamente tratada a fim de remover o material em partículas.

Lisboa, 31 de Outubro de 1990

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA