



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

**(11) PI 1002427-1 B1**



**(22) Data do Depósito: 15/07/2010**

**(45) Data de Concessão: 29/10/2019**

---

**(54) Título:** USO DE SAIS METÁLICOS DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO NA FABRICAÇÃO DE SISTEMAS DE POLIURETANO

**(51) Int.Cl.:** C08G 18/16; C08F 4/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 18/07/2009 DE 10 2009 033 710.5.

**(73) Titular(es):** EVONIK DEGUSSA GMBH.

**(72) Inventor(es):** SARAH SCHMITZ; ROLAND HUBEL.

**(57) Resumo:** USO DE SAIS METÁLICOS DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO NA FABRICAÇÃO DE SISTEMAS DE POLIURETANO. A presente invenção refere-se a um sistema de catalisador, indicado para a catálise da fabricação de sistemas de poliuretano que é caracterizado pelo fato de o sistema de catalisador ser um sal metálico de um ácido carboxílico, em que átomo de carbono carbonila está ligado um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto com a condição de o ácido carboxílico não apresentar exclusivamente uma ramificação individual etila ou n-propila na posição 2.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"USO DE SAIS METÁLICOS DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO NA FABRICAÇÃO DE SISTEMAS DE POLIURETANO"**.

[001] A presente invenção se refere ao uso de sais metálicos de ácidos carboxílicos, especialmente do ácido 3,5,5-trimetil-hexano e ácido n-octano e suas soluções na fabricação de sistemas de poliuretano (sistemas PUR).

[002] Sistemas de poliuretano são, por exemplo, revestimentos de poliuretano, adesivos de poliuretano, agentes vedantes a base de poliuretano, elastômeros de poliuretano ou espumas/material espumoso de poliuretano.

[003] Materiais espumosos de poliuretano são empregados em virtude de suas excelentes propriedades mecânicas e físicas nas mais diferentes áreas. Um mercado especialmente importante para os mais diferentes tipo de espumas PUR, tal como espumas flexíveis convencionais a base de eterpoliol e esterpoliol, espumas frias (muitas vezes também chamada de espumas HR), espumas rígidas, espumas integrais e espumas microcelulares, assim como espumas cujas propriedades situam-se entre essas classificações, como por exemplo sistemas semirrígidos, representa a indústria automobilística e moveleira. São empregadas, por exemplo, espumas rígidas como forro de teto, espumas a base de éster para o revestimento interno das portas assim como para o visor solar, espumas frias e rígidas para sistemas de assento e colchões.

[004] Catalisadores adequados para composições a base de poliuretano reativas a umidade e monocomponentes contém na sua maioria compostos de estanho, tais como carboxilatos de estanho, especialmente octoato de estanho (corresponde a 2-etil-hexanoato de estanho), muitas vezes combinado com aminas terciárias.

[005] Assim sendo, o uso de octoato de estanho na fabricação de

espumas flexíveis PUR a base de polieteróis é por exemplo descrito em Steve Lee, Huntsman Polyurethanes, The Polyurethanes Book, Verlag Wiley, S. 140, 143-144 e Ron Herrington, Flexible Polyurethane Foams, Dow Chemical, S. 2.30. O octoato de estanho serve como catalisador da reação de isocianatos com polióis (também chamados de catalisador de gel) através de um estado de transição complexo. Durante a fabricação da espuma hidrolisa o octoato de estanho libera tanto o sal do ácido 2-etil-hexano como também o ácido em si. A decomposição é na verdade desejada, pois desse modo a reação reversa da ligação de uretano aos edutos é interrompida, porém conforme a possibilidade não produz a liberação de substâncias eventualmente toxicologicamente suspeitas. Também na literatura de patentes constam inúmeros depósitos de pedido de patente, que descrevem o uso do octoato de estanho, por exemplo, no documento de patente BE 779607, GB 1432281, GB 1422056, GB 1382538, GB 1012653, GB 982280. Nessas publicações, são utilizados como sistemas catalisadores preferidos aqueles que apresentam octoato de estanho.

[006] Tais catalisadores de estanho no entanto atualmente estão sujeitos a uma pressão crescente por parte dos usuários devido aos riscos toxicológicos com relação aos edutos usados para sua fabricação, especialmente dos ligantes. Por isso, existe uma demanda crescente em alternativas insuspeitas do ponto de vista toxicológico.

[007] Para atender as exigências cada vez mais rigorosas nos últimos com relação à indústria automobilística e moveleira e aos seus fornecedores de material espumoso com relação às especificações de emissão e toxicidade já foram desenvolvidos sistemas catalisadores, que contém ligantes menos tóxicos, polimerizável na espuma. Tais sistemas são descritos por exemplo no documento de patente EP 1013704. A desvantagem desses sistemas reside em suas elevadas quantidades requeridas e nos custos assim incorridos devido ao baixo

conteúdo de estanho e da forte blindagem do estanho ativo através dos ligantes. Esses sistemas representam até o momento uma das poucas alternativas em relação ao propagado sistema catalisador a base de octoato de estanho (sal de estanho(II) do ácido 2-etil-hexano) ou ligações de organoestanho, tal como dilaurato de dibutilestanho. Sistemas por último mencionados devem ser considerados críticos com relação à toxicidade das substâncias emitidas. O ácido 2-etil-hexano liberado por exemplo durante e após a formação de espuma preocupa devido a possíveis ações nocivas (prejudiciais ao desenvolvimento) no homem (R 63).

[008] Uma outra alternativa com relação aos catalisadores de estanho convencionais são catalisadores de bismuto. São conhecidos como catalisadores de bismuto de composições à base de poliuretano por exemplo carboxilato de bismuto, por exemplo, octoato de bismuto (sal de bismuto do ácido 2-etil-hexano), tal como mencionado no documento de patente WO 98/36007. Certamente a atividade catalítica de compostos de bismuto com relação à reação de isocianato-água é bem inferior àquela de catalisadores de estanho e a emissão de ácido 2-etil-hexano também representa um problema no caso desse sistema catalisadores.

[009] Uma outra desvantagem dos sistemas catalisadoreses abordados reside em sua margem de processamento extremamente pequena. Verificou-se que no caso dos sistemas catalisadores correspondentes um sistema catalisador variado minimamente em relação a quantidades requeridas mais elevadas produz espumas com células extremamente fechadas ou forte encolhimento.

[0010] Por isso, é tarefa da presente invenção a preparação de um sistema catalisador, que não apresente uma ou mais das desvantagens acima referidas.

[0011] Verificou-se, surpreendentemente, que sistemas catalisado-

res solucionam essa tarefa, de acordo com a reivindicação 1.

[0012] Por essa razão, são objetivos da presente invenção sistemas catalisadores, indicados para a catálise da fabricação de sistemas de poliuretano, caracterizados pelo fato de sistemas catalisadores conterem pelo menos um sal metálico de um ácido carboxílico, em que átomo de carbono carbonila está ligado um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto, contanto que o ácido carboxílico não apresente exclusivamente uma ramificação individual etila ou n-propila na posição 2 (ou seja, o ácido carboxílico além da ramificação etila ou n-propila na posição 2 precisa apresentar pelo menos uma outra ramificação na cadeia alquila em uma posição qualquer, como por exemplo ramificações metila ou ser linear). Também é objetivo da presente invenção o uso de tais sistemas catalisadores na fabricação de sistemas de poliuretano assim como sistemas de poliuretano correspondentes especialmente espumas de poliuretano e seu uso.

[0013] O sistema catalisador, de acordo com a invenção, apresenta a vantagem de ser indicado tanto para a fabricação de espumas flexíveis a base de eter- e esterpolióis como também de espumas rígidas assim como espumas cujas propriedades se situam entre essas classificações, como por exemplo espumas semirrígidas.

[0014] Através do uso do sistema catalisador de acordo com a invenção, podem ser fabricados sistemas de poliuretano sob uso de edutos insuspeitos do ponto de vista toxicológico, que sob condições extremas térmicas também não emitem produtos de clivagem suspeitos do ponto de vista toxicológico. Os sistemas catalisadoreses, de acordo com a invenção, apresentam além disso a vantagem de no caso da fabricação de espuma PU estar disponível uma margem mais ampla de processamento. Essas desvantagens podem ser obtidas sem que as demais propriedades físicas, como por exemplo, densidade, dureza, elasticidade de rebote ou dureza à compressão, se alte-

rem ou se deterioreem significativamente. A dureza à compressão pode ser até mesmo melhorada através do uso do sistema catalisador de acordo com a invenção.

[0015] Os sistemas catalisadoreses, de acordo com a invenção, o método para a fabricação das espumas de poliuretano, as espumas de poliuretano propriamente ditas assim como suas aplicações são descritas a seguir a título de exemplo, sem que a invenção seja limitada a essas formas de concretização apresentadas a título de exemplo. A seguir áreas, fórmulas gerais ou classes de compostos são indicados, porém estas não compreendem somente as áreas correspondentes ou grupos correspondentes de compostos, que são explicitamente mencionados, mas sim todas as subáreas e subgrupos de compostos, que podem ser obtidos pela remoção de valores individuais (áreas) ou compostos. No âmbito da presente descrição são citados documentos, cujos conteúdos, principalmente em relação às questões referidas fazem completamente parte do conteúdo de divulgação da presente invenção.

[0016] O sistema catalisador, de acordo com a invenção, que é indicado para a catálise da fabricação de espumas de poliuretano, destaca-se pelo fato de ele conter um sal metálico de um ácido carboxílico, a cujo átomo de carbono carbonila está ligado um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto, contanto que o ácido carboxílico não apresente exclusivamente uma ramificação individual etila ou n-propila na posição 2. Preferivelmente, o radical hidrocarboneto é selecionado de tal forma que o ácido apresenta pelo menos um, preferivelmente de 6 a 17, preferivelmente de 8 a 13 átomos de carbono. O radical hidrocarboneto pode ser saturado ou insaturado, preferivelmente saturado. Preferivelmente estão presentes aqueles ácidos que não apresentam ramificação, ou pelo menos uma ramificação de grupos metila ou um radical cicloalquila. Por ramificações de grupos metila

entende-se o fato de se tratar de um ácido alquilcarboxílico, cujo radical alquila é ramificado e que apresenta um ou mais grupos metila. Sistemas catalisadores preferidos, não apresentam ácidos carboxílicos ou seus sais, que apresentam uma ramificação individual etila ou n-propila, como por exemplo ácido etil-hexano. Preferivelmente o sistema catalisador apresenta como sais metálicos exclusivamente aqueles que são sais de ácidos carboxílicos, que são ramificados ou apresentam exclusivamente ramificações metila.

[0017] Sistemas catalisadores preferidos de acordo com a invenção, que contém pelo menos um sal metálico de um ácido carboxílico que apresenta grupos metila, apresentam um ou mais sais metálicos selecionados dos sais do ácido n-octano, ácido n-nonano ou ácido 3,5,5-trimetil-hexano (ácido isononano).

[0018] Os sais metálicos são preferivelmente sais dos metais do grupo principal Ia., IIa., IVa. ou Va., assim como do grupo secundário Ib., IIb. ou VIIIb. Do sistema periódico dos elementos (notação CAS). Sais preferidos são aqueles dos metais Na, K, Mg, Ca, Sn, Pb, Bi, Zn, Cu, Fe, Co ou Ni, especialmente preferidos sais do estanho.

[0019] O sistema catalisador pode apresentar exclusivamente os sais metálicos ou os sais metálicos em combinação com um solvente, como por exemplo água ou um ou mais solventes orgânicos. É preferido o sal metálico isoladamente (inserido não dissolvido). Se o sal metálico for dissolvido ou inserido em combinação com um solvente, o sistema catalisador apresentará preferivelmente um solvente aprótico orgânico. Se o sistema catalisador contiver um solvente orgânico, então este será preferivelmente selecionado de polióis, ésteres, poliésteres, olefinas, ftalatos, poliéteres capeados ou óleos minerais. Se o sal metálico for dissolvido ou inserido em combinação com um solvente, a razão de massa de sal metálico em relação ao solvente será preferivelmente 100 para 1 até 1 para 2, preferivelmente de 50 para 1 até

1 para 1 e especialmente preferivelmente de 25 para 1 até 2 para 1.

[0020] Além do/dos sais metálicos e um ou mais solventes, o sistema catalisador pode apresentar outros componentes, como por exemplo uma ou mais aminas terciárias, um ou vários estabilizadores de silicone e opcionalmente um ou vários emulsificadores. Preferivelmente ele está presente separadamente ou dissolvido.

[0021] O sistema catalisador de acordo com a invenção pode ser utilizado principalmente para a fabricação de revestimentos de poliuretano, adesivos de poliuretano, agentes vedantes de poliuretano, elastômeros de poliuretano ou espumas/material espumoso de poliuretano, preferivelmente para a fabricação de espumas de poliuretano. O sistema catalisador de acordo com a invenção é neste caso adicionado em doses à mistura de reação preferivelmente antes ou durante a reação, preferivelmente com auxílio de um cabeçote misturador.

[0022] Conforme descrito, o sistema catalisador pode apresentar outros componentes, como por exemplo água, amina terciária, estabilizador de silicone e opcionalmente emulsificador. Uma solução desse tipo do catalisador muitas vezes é chamada de solução de ativador. O sistema catalisador é preferivelmente adicionado separadamente.

[0023] No método, de acordo com a invenção, é preferido o doseamento direto de um sistema catalisador, que apresenta exclusivamente o ou os sais metálicos. Se isso não for possível, porque o sal metálico apresenta uma viscosidade muito alta ou é uma substância sólida, então os sais metálicos serão diretamente adicionados na forma de uma solução. Isononato de estanho e n-octoato de estanho (sal do ácido n-octano) apresentam neste caso a vantagem de variações de concentração não resultarem em uma falha de espuma. A dosagem direta do octoato de estanho viscoso (sal do ácido 2-etil-hexano) nos componentes do sistema de poliuretano, especialmente componentes de formação de espuma em contrapartida pode causar problemas de-

vido às quantidades muito pequenas necessárias e à forte interferência desse catalisador sobre a reação em gel. Como muitos espumantes dispõem apenas de uma dosagem direta, é muito vantajoso um produto que esteja sujeito a pequenas variações.

[0024] Alternativamente à formação de espuma direta o sistema catalisador também pode ser dosado na forma diluída. Neste caso, deve-se dar preferência a soluções anidras, já que alguns sais de metal de transição são estáveis à hidrólise apenas sob certas condições.

[0025] Os sistemas catalisadoreses, de acordo com a invenção, podem ser utilizados como catalisadores nas formulações usuais para a fabricação de sistemas de poliuretano, especialmente espumas/materiais espumosos à base de poliuretano, consistindo em um ou mais isocianatos orgânicos com duas ou mais funções isocianato, um ou vários polióis com dois ou mais grupos reativos isocianato, opcionalmente outros catalisadores para as reações isocianato-poliol e/ou isocianato-água e/ou isocianato-trimerização, água, opcionalmente agentes de expansão físicos, opcionalmente agentes antichamas e eventualmente outros aditivos.

[0026] Isocianatos adequados no sentido dessa invenção são preferivelmente todos os isocianatos orgânicos multi-funcionais, como por exemplo 4,4'-difenilmetanodi-isocianato (MDI), toluenodi-isocianato (TDI), hexametilenodi-isocianato (HMDI) e isofoconadi-isocianato (IPDI). É especialmente indicada a mistura conhecida como "polímero MDI" ("MDI BRUTO") feita de MDI e análogos e de elevada condensação com uma funcionalidade média de 2 a 4, assim como os diferentes isômeros do TDI na forma pura ou como mistura isomérica.

[0027] Polióis adequados no sentido dessa invenção são preferivelmente todas as substâncias orgânicas com vários grupos reativos em relação a isocianatos, assim como suas preparações. Polióis preferidos são todos polieterpolióis e poliesterpolióis normalmente empre-

gados para a fabricação de sistemas de poliuretano, especialmente materiais espumosos a base de poliuretano. Polieterpolióis são obtidos pela reação de alcoóis polivalentes ou aminas com óxidos de alquilenos. Poliesterpolióis baseiam-se em ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (que podem ser ou alifáticos, por exemplo ácido adipínico, ou aromáticos, por exemplo ácido ftálico ou ácido tereftálico) com alcoóis polivalentes (na maioria glicóis). Além disso, podem ser utilizados poliéteres a base de óleos naturais (polióis a base de óleo natural, NOPs). Esses polióis são obtidos a partir de óleos naturais como por exemplo óleo de soja ou óleo de palma e podem ser remodificados ou modificados.

[0028] Uma razão adequada de isocianato e polioliol, expressa como índice da formulação, reside na faixa de 10 a 1000, preferivelmente 40 a 350. Esse índice descreve a razão de isocianato efetivamente utilizado em relação a isocianato calculado (para uma reação estequiométrica com polioliol). Um índice de 100 representa uma razão molar dos grupos reativos de 1 para 1.

[0029] Outros catalisadores adequados no sentido dessa invenção são substâncias, que catalisam a reação por gel (isocianato-polioliol), a reação de expansão (isocianato-água) ou a di- ou trimerização do isocianato. Exemplos típicos são aminas, como por exemplo trietilamina, dimetilciclo-hexilamina, tetrametiletilenodiamina, tetrametilhexanodiamina, pentametildietilenotriamina, pentametildipropilenotriamina, trietilenodiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexa-hidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol e bis(dimetilaminoetil)éter, compostos de estanho tais como dilaurato de dibutilestanho e sais de potássio como acetato de potássio. Preferivelmente, são utilizados como outros catalisadores aqueles que não contém compostos de estanho, especialmente não contém dilaurato de dibutilestanho.

[0030] Quantidades de uso adequadas são regidas pelo tipo do catalisador e situam-se normalmente na faixa de 0,01 a 5 pphp (= partes em peso com relação a 100 partes em peso de poliol) ou 0,1 a 10 pphp para sais de potássio.

[0031] Conteúdos de água adequados no sentido da presente invenção dependem se adicionalmente à água são ou utilizados ainda agentes de expansão físicos ou não. No caso de espumas puramente insufladas com água os valores situam-se tipicamente em 1 a 20 pphp, se forem adicionalmente utilizados outros agentes de expansão, a quantidade de aplicação diminui normalmente para 0 ou 0,1 a 5 pphp. Para obter elevados pesos volumétricos de espuma são utilizados ou água ou outros agentes de expansão.

[0032] Agentes de expansão físicos adequados no sentido da presente invenção são gases, por exemplo CO<sub>2</sub> liquefeito, e líquidos voláteis, por exemplo hidrocarbonetos com 4 ou 5 átomos de carbono, preferivelmente ciclo-, iso- e n-pentano, hidrofluorcarbonetos, preferivelmente HFC 245fa, HFC 134a e HFC 365mfc, clorofluorcarbonetos, preferivelmente HCFC 141b, compostos contendo oxigênio tais como metilformiato e dimetoximetano, ou cloro-hidrocarbonetos, preferivelmente diclorometano e 1,2-dicloreto. Além disso, são indicadas cetonas (por exemplo acetona) ou aldeídos (por exemplo metilal) como agente de expansão.

[0033] Além da água e opcionalmente agentes de expansão físicos, também podem ser utilizados outros agentes de expansão químicos, que reagem com isocianatos sob desenvolvimento de gás, tais como por exemplo ácido fórmico ou carbonato.

[0034] Agentes antichamas adequado no sentido da presente invenção são preferivelmente compostos de fósforo orgânicos líquidos, tais como fosfato orgânico livre de halogênio, por exemplo trietilfosfato (TEP), fosfato halogenado, por exemplo tris(1-cloro-2-propil)fosfato

(TCPP) e tris(2-cloroetil)fosfato (TCEP) e fosfonatos orgânicos, por exemplo dimetilmetanofosfonato (DMMP), dimetilpropanofosfonato (DMPP), ou matérias sólidas tais como polifosfato de amônio (APP) e fósforo vermelho. Além disso, são adequados como agente antichama compostos halogenados, por exemplo polióis halogenados, assim como substâncias sólidas tais como grafite de expansão e melamina.

[0035] O processamento das formulações formando materiais espumosos pode ser feito de acordo com todos os métodos conhecidos pelo versado na técnica, por exemplo no método misto manual ou preferivelmente com auxílio de máquinas de formação de espuma a alta pressão. Neste caso, podem ser utilizados métodos descontínuos, por exemplo para a produção de espumas moldadas, geladeiras e painéis, ou métodos contínuos, por exemplo no caso de placas caloríficas, elementos de composto metálico, blocos ou no caso de métodos de pulverização.

[0036] Através de métodos, de acordo com a invenção, podem ser obtidos sistemas de poliuretano, especialmente espumas de poliuretano, que se destacam pelo fato de elas apresentarem pelo menos um ou vários ácidos carboxílicos, a cujo átomo de carbono carbonila está ligado um radical hidrocarboneto, com a condição de o ácido carboxílico não apresentar grupo individual etila ou n-propilana posição 2, ou seu sal metálico, especialmente os sais/ácidos carboxílicos acima descritos. Preferivelmente, os sistemas de poliuretano, de acordo com a invenção, apresentam preferivelmente espumas de poliuretano, exclusivamente aqueles ácidos carboxílicos ou seus sais que são exclusivamente não ramificados ou apresentam ramificações de grupos metila.

[0037] Sistemas de poliuretano preferidos de acordo com a invenção, especialmente espumas de poliuretano destacam-se pelo fato de a porcentagem em massa de ácidos carboxílicos, a cujo átomo de car-

bono carbonila está ligado um radical hidrocarboneto, com a condição de o ácido carboxílico não apresentar ramificação individual etila ou n-propila na posição 2, ser de 0,001 a 5% em massa, com relação ao peso da espuma total, preferivelmente de 0,01 a 1,5% em massa.

[0038] Os sistemas de poliuretano, de acordo com a invenção, podem ser por exemplo revestimentos de poliuretano, adesivos de poliuretano, agentes vedantes de poliuretano, elastômeros de poliuretano ou espumas de poliuretano, especialmente uma espuma flexível de poliuretano, uma espuma rígida de poliuretano, uma espuma viscoelástica, uma espuma HR, uma espuma de poliuretano semirrígida, uma espuma de poliuretano termoconformável ou uma espuma integral. O nome poliuretano neste caso deve ser entendido como conceito geral de di- ou poli-isocianatos e polióis ou outras espécies reativos em relação a isocianato, como por exemplo aminas, poliuretanos fabricados, entre outros, sendo que a ligação uretano deve ser tipo de ligação não exclusiva ou preponderante. Também poli-isocianuratos e poliuréias estão expressamente incluídas.

[0039] Os sistemas de poliuretano de acordo com a invenção, especialmente as espumas de poliuretano podem por exemplo, ser empregados como isolamento de geladeira, placas caloríficas, elementos tipo sanduíche, isolamento de tubo, espuma de pulverização, espuma dosadora de 1- e 1,5-componentes, imitação de madeira, espuma modeladora, espuma de embalagem, colchões, estofados, estofado de assento de carro, apoios de cabeça, painel de comando, revestimento interno de carro, revestimento de teto de automóvel, material de absorção do som, volante, solas de sapato, espuma do lado avesso de tapete, espuma filtrante, espuma vedante, agente de vedação e adesivos.

[0040] A presente invenção é mais detalhadamente esclarecida com auxílio da Figura 1 sem que o objeto do pedido de patente fique a

ele restrito.

[0041] A Figura 1 mostra um gráfico com os resultados do exemplo 36, no qual no eixo X a quantidade de material em estanho no sistema catalisador respectivo aparece indicada em mmol e no eixo Y a porosidade aparece em mm na coluna de líquido (FS) das espumas obtidas.

[0042] Nos exemplos a seguir relacionados a presente invenção é descrita a título de exemplo sem que a mesma, cuja margem de aplicação resulta de toda a descrição e reivindicações, fique restrita às formas de concretização referidas nos exemplos.

### Exemplos

#### Exemplos de 1 a 35: Fabricação de espumas a base de poliuretano

[0043] Para a fabricação de espumas de poliuretano foi empregada a seguinte receita: 100 partes em peso de polieterol (índice hidroxila = 47 mg KOH/g, 11-12% EO), 4 partes em peso de água, 1 parte em peso de TEGOSTAB® BF 2370 (estabilizador de silicone da Evonik Goldschmidt GmbH), 0,1 parte em peso de amina terciária, 50,6 partes em peso de di-isocianato de tolueno T 80 (índice 110), assim como uma quantidade variável de KOSMOS® 29 (octoato de estanho, Evonik Goldschmidt GmbH) ou do carboxilato de estanho a ser pesquisado. Como compostos não de acordo com a invenção forma selecionadas moléculas com estrutura o mais semelhante possível com ácido 2-etil-hexano, ácido 2-etilbutírico e ácido 2-propil-heptano, isononato de estanho (sal de estanho do ácido 3,5,5-trimetil-hexano) para fins de comparação.

[0044] Durante a formação de espuma foram utilizados 400 g de polioliol, os outros componentes de formulação foram convertidos correspondentemente. Na tabela 1, foram reunidos os componentes variáveis das receitas das espumas a título de exemplo de 1 a 35.

[0045] Para a formação de espuma, foram misturados polioliol, água,

amina, catalisador de estanho e estabilizador de silicone sob agitação. Após adição do isocianato foi feita agitação com um agitador durante 7 segundos a 3000 U / min. A mistura obtida foi fundida em uma caixa de madeira revestida com papel (superfície de base 27 cm x 27 cm). Formou-se um material espumoso, que foi submetido aos testes técnicos de aplicação a seguir descritos.

Tabela 1: Componentes variáveis das receitas das espumas a título de exemplo de 1 a 35.

Exemplo Nº	De acordo com a invenção	Sal <sup>[1]</sup>	Catalisador [partes em peso]
1	Não	a)	0,15
2	Não	a)	0,20
3	Não	a)	0,25
4	Não	a)	0,30
5	Não	a)	0,35
6	Não	b)	0,17
7	Não	b)	0,23
8	Não	b)	0,285
9	Não	b)	0,34
10	Não	b)	0,40
11	Sim	c)	0,16
12	Sim	c)	0,215
13	Sim	c)	0,27
14	Sim	c)	0,33
15	Sim	c)	0,38
16	Sim	d)	0,30
17	Sim	d)	0,40
18	Sim	d)	0,50
19	Sim	d)	0,60
20	Sim	d)	0,70
21	Sim	e)	0,137
22	Sim	e)	0,18
23	Sim	e)	0,228
24	Sim	e)	0,274

Exemplo Nº	De acordo com a invenção	Sal <sup>[1]</sup>	Catalisador [partes em peso]
25	Sim	e)	0,32
26	Sim	f)	0,128
27	Sim	f)	0,17
28	Sim	f)	0,213
29	Sim	f)	0,256
30	Sim	f)	0,299
31	Sim	g)	0,16
32	Sim	g)	0,21
33	Sim	g)	0,267
34	Sim	g)	0,32
35	Sim	g)	0,374

- [1] a) = sal de estanho (II) do ácido 2-etil-hexano  
b) = sal do estanho(II) do ácido 2-propil-heptano  
c) = sal de estanho(II) do ácido isononano  
d) = sal do estanho(II) do ácido n-octano (50% em peso misturados em DPG)  
e) = sal de estanho(II) do ácido ciclo-hexanocarboxílico  
f) = sal de estanho(II) do ácido 3,3-dimetilbutano  
g) = sal do estanho (II) do ácido n-nonano

#### Propriedades físicas das espumas

[0046] As espumas fabricadas foram avaliadas com base nas seguintes propriedades físicas:

a) Recaída do material espumoso após o fim da fase de elevação (= recaída):

[0047] A recaída, ou queda resulta da diferença da do nível de espuma após o sopro direto e após 3 minutos após o sopro da espuma. O nível de espuma é medido neste caso através de uma agulha fixada em uma fita métrica no ponto máximo no meio da coroa de espuma.

b) nível de espuma:

[0048] O nível final da espuma é determinado pelo fato de a recaí-

da ou descida ser subtraída ou adicionada de ou até o nível após o sopro.

c) peso volumétrico (RG):

[0049] A determinação é feita conforme descrito na norma ASTM D 3574 – 08 sob o teste A mediante medição do Core Density.

d) permeabilidade ao ar / porosidade

e) dureza à compressão CLD, 40%

f) resíduo de deformação por pressão mediante compressão em 90% por 22 h sob 70°C

g) elasticidade ao impacto (Ball rebound test)

[0050] Os testes e) até g) foram realizados de acordo com a norma ASTM D 1564-71.

[0051] O teste d) foi realizado da seguinte forma:

Métodos:

[0052] A permeabilidade ao ar / porosidade da espuma foi apurada através de uma medição de pressão no ponto de estagnação no material espumoso. A pressão no ponto de estagnação foi indicada na coluna de álcool em mm, sendo que os valores da pressão no ponto de estagnação mais baixos caracterizam a espuma mais aberta. Os valores foram medidos na faixa de 0 a 300 mm.

Aparelho:

[0053] O aparelho medidor foi alimentado através de um tubo de nitrogênio interno, por isso é composto das seguintes partes conectadas entre si:

[0054] Válvula redutora com manômetro,

[0055] Parafuso de ajuste de vazão,

[0056] Frasco de lavagem,

[0057] Medidor de vazão,

[0058] Peça em T,

[0059] Bico de apoio,

[0060] Tubo de vidro com escala, preenchido com álcool

[0061] O frasco de lavagem somente é obrigatório, se o aparelho for alimentado não a partir do tubo interno, mas diretamente com gás de botijão.

[0062] O aparelho medidor de vazão deve ser calibrado antes do primeiro funcionamento de acordo com as indicações do fabricante sob uso das curvas de calibração e ser provido de uma marcação em  $8 \text{ L/min} = 480 \text{ L/h}$ .

[0063] O bico de apoio é especificado através de um comprimento de borda de  $100 \times 100 \text{ mm}$ , um peso entre 800 e 1000 g, diâmetro interno da abertura do fluxo de saída de 5 mm, diâmetro interno do anel de apoio inferior de 30 mm.

[0064] O líquido de medição (álcool técnico (etanol)) pode ser colorido para o aumento do contraste óptico.

#### Processo de medição:

[0065] A pressão preliminar de nitrogênio foi ajustada por válvula redutora para 0,1 MPa (1 bar). A quantidade de vazão foi regulada por parafuso de ajuste de vazão para os 480 L/h. A quantidade de líquido no tubo de vidro escalonado foi colocada

[0066] a um nível através de álcool, de forma que não se estabelecesse ou fosse lida nenhuma diferença de pressão. Para a medição propriamente dita do corpo de teste foram realizadas cinco medições individuais, quatro nas quatro arestas e uma no meio do corpo de teste. Para tanto, é colocado nas arestas o bico de apoio congruente às arestas, o meio do corpo de teste é analisado. Será feita leitura quando tiver sido estabelecida uma pressão no ponto de estagnação.

#### Análise:

[0067] O limite de valor medido dos métodos situa-se em 300 mm na coluna de líquido (FS). Para a protocolação devem ser diferenciados três casos:

1. Todos os cinco valores situam-se abaixo de 300 mm FS. Neste caso, o meio aritmético é formado e protocolado.

2. Todos os cinco valores são maiores ou iguais a 300 mm FS. Neste caso o valor deve ser protocolado  $> 300$  ou 300.

3. Dos cinco valores medidos podem ser determinados explicitamente valores a) valores b) maiores ou iguais a 300: é formado um meio aritmético a partir dos cinco valores, sendo que para os valores medidos b) é respectivamente usado 300. A quantidade dos valores maiores ou iguais a 300 é separada com traço de fração do valor médio e protocolada.

Exemplo:

[0068] Quatro valores medidos correspondentes a 180, 210, 118 e 200 mm FS; um valor medido  $> 300$  mm FS resulta  $(180 + 210 + 118 + 200 + 300) / 5$ . Entrada de protocolo: 202/1.

[0069] Os resultados aparecem reunidos na tabela 2.

Tabela 2: Resultados das propriedades físicas

Ex. Nº	Tempo de elev. [s]	Queda [cm]	Nível [cm]	Peso vol. [kg/m <sup>3</sup> ]	Porosidade [mm]	CLD 40% [kPa]	Moldagem a pressão	Impacto [cm]
1	112	- 0,2	31,8	24,6	9	4,5	6	39
2	99	- 0,2	33,4	23,9	33	5,2	9	42
3	92	+ 0,5	34,1	23,2	201	5,9	34	44
4	84	+ 1,2	35,3	25,8	300	7,1	72	42
5	80	+ 1,7	36,2	Encolhimento	-	-	-	-
6	119	+ 0,1	30,1	24,9	10	4,0	5	41
7	104	- 0,2	30,9	25,0	17	4,5	8	41
8	95	- 0,1	32,0	24,3	56	4,9	12	44
9	90	+ 0,4	32,7	23,0	300	5,3	74	41
10	86	+ 0,8	-	Encolhimento	-	-	-	-
11	131	+ 0,2	30,4	24,7	6	3,6	5	43

Ex. Nº	Tempo de elev. [s]	Queda [cm]	Nível [cm]	Peso vol. [kg/m <sup>3</sup> ]	Porosidade [mm]	CLD 40% [kPa]	Moldagem a pressão	Impacto [cm]
12	111	± 0,0	30,6	24,7	7	4,0	5	42
13	100	- 0,1	31,2	24,7	10	4,4	6	41
14	90	± 0,0	32,1	24,3	43	4,9	9	40
15	85	+ 0,3	32,8	23,6	126	5,2	70	36
16	126	+ 1,1	30,3	24,1	8	3,5	5	46
17	107	- 0,1	31,1	24,5	10	3,8	4	44
18	95	- 0,1	31,6	24,6	13	4,2	4	42
19	87	- 0,1	32,4	24,3	22	4,7	6	37
20	80	+ 0,1	32,7	24,0	104	5,0	7	40
21	120	+ 0,1	30,6	24,6	8	3,6	4	43
22	104	- 0,1	31,1	24,6	10	4,0	5	42
23	92	- 0,2	31,8	24,6	11	4,6	6	42
24	85	± 0,0	32,6	24,0	78	5,1	9	42
25	82	+ 0,6	33,5	22,8	300	5,6	81	46
26	111	± 0,0	30,8	24,7	8	3,9	4	43
27	95	- 0,2	31,8	24,7	11	4,3	5	42
28	86	- 0,2	32,7	24,2	44	4,8	7	32
29	79	+ 0,2	33,6	23,3	145	5,2	61	41
30	80	+ 0,6	-	Encolhimento	-	-	-	-
31	131	+ 0,2	31,0	26,1	8	2,9	6	43
32	115	+ 1,3	31,2	23,4	16	2,8	6	41
33	100	- 0,1	31,4	24,3	16	3,2	6	41
34	88	- 0,2	31,8	24,4	22	3,4	8	41
35	77	+ 0,1	32,4	23,9	87	3,8	25	37

[0070] Conforme verifica-se nas recaídas mínimas, podem ser fabricadas espumas de poliuretano estáveis mediante adição de sais metálicos de acordo com a invenção, dos ácidos (metil)-alquilcarboxílicos. As partes em peso dos respectivos catalisadores foram calculadas de modo que o conteúdo de estanho fosse equimolar

nos sistemas a serem comparados. O conteúdo de células abertas dos materiais espumosos diminuiu mediante aumento da quantidade de aplicação de isononato de estanho por exemplo, de 6 para 126 mm de pressão no ponto de estagnação coluna de etanol, no caso de ácido n-octano de 8 para 104 mm. Em comparação a isso quantidades bem menores de octoato de estanho (2-etil-hexanoato de estanho ou propil-heptanoato de estanho) produziram espumas de células bem fechadas, chegando a um forte encolhimento (exemplos 3 a 5 e 8 a 10; mm > 300).

#### Determinação das emissões

[0071] A emissão de ácido é determinada com base na norma de teste da Mercedes-Benz PB VWT 709.

[0072] A seguir é descrita a realização da termodessorção com cromatografia a gás/acoplamento de espectrometria de massa subsequente (GC/MS).

##### a) Técnica de medição:

[0073] A termodessorção é realizada com um termodessorvedor "TDS2" com trocador de amostras da Empresa Gerstel, Mülheim, em conexão com um sistema Hewlett Packard HP6890/HP5973 GC/MSD.

##### b) Condições de medição:

Termodessorção	Gerstel TDS 2
Temperatura de dessorção	90°C
Tempo de dessorção	30 min
Fluxo	60 mL/min
Linha de Transferência	280°C
Crioconcentração	HP 6890 PTV
"Liner"	Tubo evaporador de vidro c/ lâ de vidro silanizada
Temperatura	-150°C

GC	Kapillar-GC HP 6890
Injetor	PTV Split 1:50
Programa de temperatura	-150°C; 3 min; ↻ 720°C/min; 280 C
Coluna	60 m * 0,25 mm Optima 5 MS dF 0,5 µm
Fluxo	1 mL/min const. flow
Programa de temperatura	50°C; 5 min; ↻ 3°C/min; 92°C; ↻ 5°C/min; 160°C; ↻ 10°C/min; 280°C; 20 min
Detector	HP MSD 5973
Modo	Scan 29-350 amu 2.3 scans/sec
Análise	Análise do cromatograma do fluxo de íons total Cálculo do pico de ácido 2-etil-hexano como equivalente de tolueno

#### c) Calibração

[0074] Para calibrar é colocado 1 µl de uma mistura de tolueno e hexadecano em pentano (por 0,6 mg/mL) em um túbulo de adsorção limpo, preenchido com Tenax TA (mesh 35/60) e medido (dessorção 5 min; 280°C)

#### d) Preparação de amostras

[0075] 10 mg de material espumoso colocados em três amostras parciais em um túbulo de termodessorção. Neste caso ressaltam-se o fato de a espuma não ser comprimida.

#### e) Análise

[0076] Para a quantificação da emissão de ácido o pico que é detectado por meio de espectro de massa como ácido 2-etil-hexano por exemplo, é determinado através de sua superfície de pico com fator de resposta do tolueno a partir da calibração como equivalente de tolueno ppm.

[0077] Na tabela 3 estão reunidos os resultados das emissões de

ácido de exemplos selecionados.

Tabela 3: Resultados das determinações de emissão

Nº	De acordo com a invenção	ácido	Catalisador de estanho [partes]	Emissões totais [µg/g]	Emissões de ácido [µg/g]	Porcentagem de emissões totais [µg/g]
2	Não	2-etil-hexano	0,2	830	613	74
12	Sim	Isononano	0,215	770	512	66
7	Não	2-propil-heptano	0,23	1190	805	68
17 <sup>[2]</sup>	sim	n-octano	0,2	500	202	40
32	sim	n-nonano	0,215	380	119	31

<sup>[2]</sup> sem mistura em DPG

[0078] Observa-se a partir dos resultados que a emissão mediante aplicação de ácidos que não apresentam ramificação 2-etila ou ramificação 2-propila, como por exemplo ácido isononano, ácido n-octano ou ácido n-nonano é bem reduzida.

Exemplo 36: determinação da interferência do teor de catalisador (teor de estanho) quanto à porosidade das espumas

[0079] Foram fabricadas espumas como indicadas no exemplo 1 a 35, sendo que a concentração de sistema catalisador foi variada. As espumas foram fabricadas sob utilização de sais de estanho de ácido 2-etil-hexano, ácido 3,3-dimetilbutírico, ácido 2-propil-heptano, ácido ciclo-hexanocarboxílico e ácido n-octano. As espumas obtidas foram analisadas quanto à sua porosidade. Os resultados dessas análises aparecem na Figura 1.

[0080] Pode-se verificar facilmente que no uso de sistemas catalisadores, observa-se uma diminuição da porosidade em sal de ácido ciclo-hexanocarboxílico, especialmente em sal de ácido n-octano e sal de ácido isononano somente em concentrações bastante elevadas. Os sistemas catalisadores correspondentes permitem, portanto, uma

margem de processamento bem maior. Especialmente no uso de ácidos carboxílicos com ramificação etila e n-propila um sistema catalisador variado minimamente a quantidades de aplicação mais elevadas já produz espumas bem fechadas ou forte encolhimento.

## REIVINDICAÇÕES

1. Uso de sistemas catalisadores adequados para catalisar a produção de sistemas de poliuretano,

sendo que o dito sistema catalisador contém um sal de estanho de um ácido carboxílico ao cujo carbono da carbonila está ligado um átomo de hidrogênio ou um radical hidrocarboneto, com a condição de que o ácido carboxílico não apresenta exclusivamente uma única ramificação etila ou n-propila na posição 2, e os sais de estanho no sistema catalisador sejam exclusivamente os de ácidos carboxílicos cujos grupos carboxílicos estão ligados a um radical alquila, que apresenta exclusivamente ramificações de grupo metila, e

sendo que o dito sistema catalisador apresenta exclusivamente os sais de estanho em combinação com um ou mais solventes orgânicos,

o referido uso sendo caracterizado pelo fato de que é na produção de revestimentos de poliuretano, adesivos de poliuretano, vedantes de poliuretano, elastômeros de poliuretano ou espumas de poliuretano.

2. Uso, de acordo com a alegação 1, caracterizado pelo fato de que os sais metálicos do sistema catalisador são selecionados a partir de um ou mais sais de ácido 3,5,5-trimetilhexanóico.

3. Uso, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de que o dito sistema catalisador é adicionado à mistura reacional antes ou durante a reação.

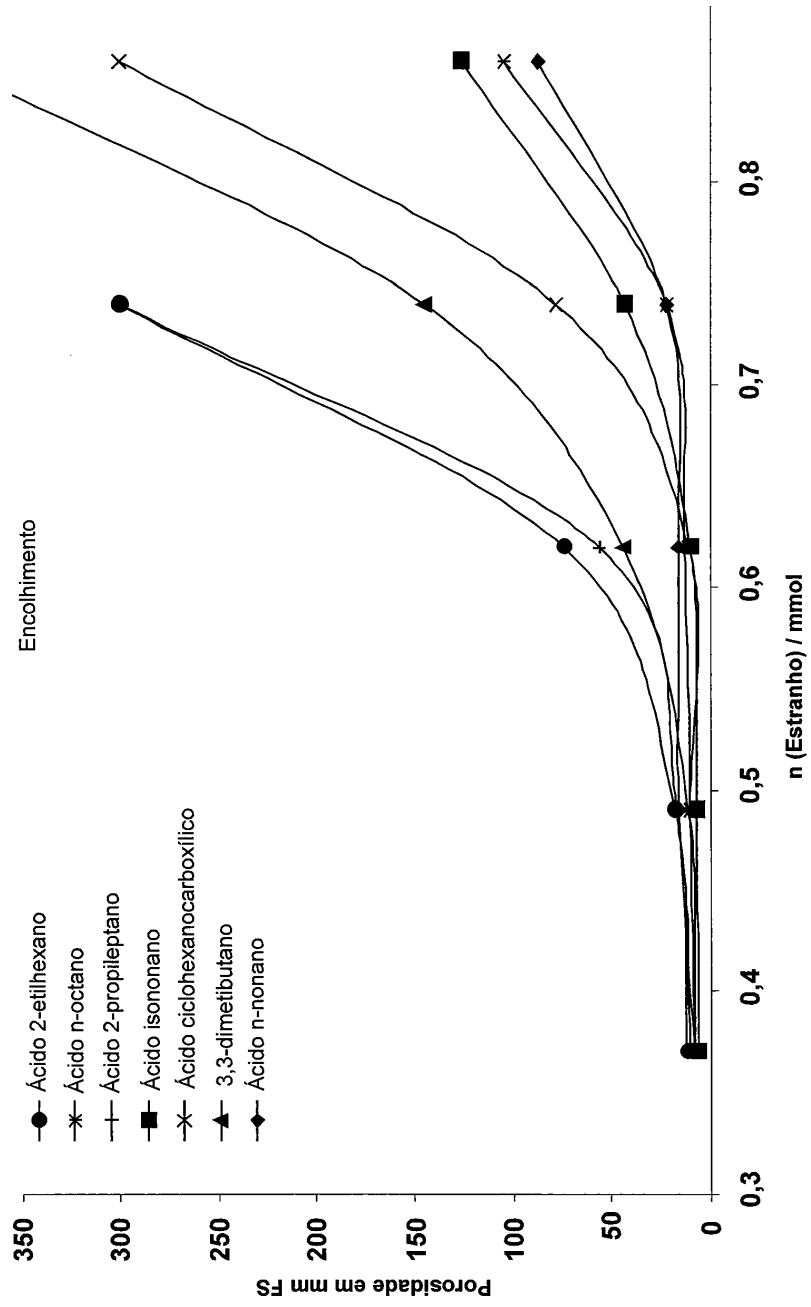


Fig. 1