

(11) Número de Publicação: **PT 1762578 E**

(51) Classificação Internacional:

C08F 283/06 (2006.01) **C08F 283/00** (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01) **C08F 290/06** (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01)

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

(22) Data de pedido: **2006.08.26**

(30) Prioridade(s): **2005.09.09 US 223167**

(43) Data de publicação do pedido: **2007.03.14**

(45) Data e BPI da concessão: **2008.12.24**
045/2009

(73) Titular(es):

BAYER MATERIALSCIENCE LLC
100 BAYER ROAD PITTSBURGH PA 15205 US

(72) Inventor(es):

RICK L. ADKINS US
SHRINIWAS S. CHAUK US

(74) Mandatário:

MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA
AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **POLIÓIS POLIMÉRICOS DE BAIXA VISCOSIDADE CARACTERIZADOS POR UM ÍNDICE DE HIDROXILO ELEVADO**

(57) Resumo:

RESUMO**"POLIÓIS POLIMÉRICOS DE BAIXA VISCOSIDADE CARACTERIZADOS
POR UM ÍNDICE DE HIDROXILO ELEVADO"**

A presente invenção diz respeito a novos polióis poliméricos que possuem viscosidades baixas e índices de hidroxilo elevados e a um processo para a preparação destes novos polióis poliméricos. Estes polióis poliméricos possuem índices de hidroxilo ≥ 20 , teores em sólidos compreendidos entre cerca de 30 e cerca de 65% em peso e uma viscosidade que é inferior ou igual a: $\text{be}^{[2,7\text{c}]}$. Estes materiais compreendem o produto da reacção de um poliol de base, um estabilizador pré-formado e pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de um iniciador de polimerização por radicais livres e pelo menos um agente de controlo do polímero. O poliol de base possui um índice de hidroxilo compreendido entre 60 e 1900, uma funcionalidade entre 1 e 10 e um peso equivalente entre 30 e 900.

DESCRIÇÃO

"POLIÓIS POLIMÉRICOS DE BAIXA VISCOSIDADE CARACTERIZADOS POR UM ÍNDICE DE HIDROXILO ELEVADO"

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a polióis poliméricos de baixa viscosidade que possuem um índice de hidroxilo elevado e um teor em sólidos compreendido entre cerca de 30 e cerca de 65% em peso. A presente invenção também diz respeito a um processo para a preparação destes novos polióis poliméricos. Estes polióis poliméricos possuem índices de hidroxilo ≥ 20 , teores em sólidos compreendidos entre cerca de 30 e cerca de 65% em peso e uma viscosidade que é inferior ou igual a: $be^{[2,7c]}$. Estes compreendem o produto de reacção de um polioliol de base, um estabilizador pré-formado e pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de um iniciador de polimerização por radicais livres e pelo menos um agente de controlo do polímero.

As composições de polióis poliméricos são produtos comerciais utilizáveis numa grande variedade de aplicações, essencialmente como constituintes na produção de poliuretanos. Os poliuretanos são adequados para a produção de revestimentos, colas, vedantes, elastómeros e espumas flexíveis, semi-flexíveis e rígidas. A função primária dos polióis poliméricos é a de aumentarem a dureza ou a rigidez dos poliuretanos e a de aumentarem, em particular, a capacidade das espumas de poliuretano para aguentarem cargas ou absorverem energia. Como aplicações finais das espumas de poliuretanos refere-se, por exemplo, colchões, mobiliário e revestimentos para tapetes; embalagens e gestão de energia, isolamento térmico e bancos de automóveis, guarnições, revestimento interior do tecto de

automóveis, isolamento acústico, almofadas de amortecimento, etc..

As patentes básicas, referentes a tais composições de polióis poliméricos, são as de Stamberger, patente de invenção norte-americana Re. 28715 (reedição da patente de invenção norte-americana 3 383 351) e a patente de invenção norte-americana Re 29 118 (reedição da patente de invenção norte-americana 3 304 273). Conforme ali descrito, é possível produzir uma dispersão estável de partículas poliméricas num poliol, polimerizando um ou vários monómeros etilenicamente insaturados dissolvidos ou dispersos num poliol na presença de um catalisador de radicais livres.

Inicialmente, nas composições primárias de polióis poliméricos, aceites comercialmente, utilizava-se acrilonitrilo para o seu fabrico. Muitas destas composições possuíam viscosidades indesejavelmente elevadas para determinadas aplicações. Mais recentemente, têm sido utilizadas, comercialmente, misturas de monómeros de acrilonitrilo-estireno para se obter o componente polimérico dos polióis poliméricos. A procura cada vez maior de polióis poliméricos tem evidenciado diversas necessidades de produtos e isto determinou novos avanços da tecnologia.

Os polióis poliméricos obtidos a partir de tais misturas, com elevado conteúdo em monómeros de estireno, parecem ser incapazes de satisfazer as necessidades cada vez maiores do mercado, entre as quais se refere uma estabilidade rigorosa, requisitos de filtrabilidade e de viscosidade diminuta e melhores características de suporte de cargas para as espumas de poliuretano. Sabe-se que as espumas de poliuretano, com melhores características para suportar cargas, podem ser obtidas aumentando os teores em polímeros ou sólidos e/ou aumentando a funcionalidade e o índice de hidroxilo do poliol. Assim, são desejáveis os polióis poliméricos com elevados teores em sólidos, isto é, entre 30 e 60% em peso ou valores superiores. No entanto,

um aumento dos teores em sólidos dos polióis poliméricos é feito, geralmente, à custa de outras propriedades (isto é, filtrabilidade, estabilidade e viscosidade) do poliál polimérico. É desejável que os polióis poliméricos possuam elevados teores em sólidos com viscosidades relativamente baixas e com uma boa filtrabilidade.

O recurso a misturas com elevado teor em monómeros de estireno e de polióis poliméricos com elevado teor em sólidos, segundo as práticas da técnica anterior, teve como consequência, geralmente, a obtenção de polióis poliméricos com uma viscosidade indesejavelmente elevada. A viscosidade de um poliál polimérico deve ser suficientemente baixa para facilitar o manuseamento durante o seu fabrico. Além disso, a viscosidade deve facilitar o transporte, o manuseamento e em última instância uma capacidade adequada de processamento no equipamento utilizado para produzir espumas. Devido à utilização cada vez maior de sistemas de mistura sofisticados, tais como os sistemas de colisão, a excessiva viscosidade do poliál polimérico está a tornar-se um problema significativo. É evidente a necessidade de haver polióis poliméricos de menor viscosidade para satisfazer esta procura cada vez maior neste domínio.

Conforme indicado, a estabilidade dos polióis poliméricos é uma preocupação para os fabricantes de poliuretanos. Durante algum tempo, a segregabilidade ou filtrabilidade, uma medida de estabilidade dos polióis poliméricos, não constituiu uma questão importante nas práticas comerciais. No entanto, os avanços da técnica no domínio da produção de poliuretanos, tais como a injeção de dióxido de carbono a alta pressão, obrigaram a rever os critérios de estabilidade e de filtrabilidade dos polióis poliméricos.

Os desenvolvimentos comerciais de equipamentos sofisticados de alta velocidade e grandes volumes de sistemas para manusear, misturar e fazer reagir os

ingredientes formadores dos poliuretanos impuseram a necessidade de haver polióis poliméricos muitíssimo estáveis e de fraca viscosidade. Os polióis poliméricos têm determinados requisitos mínimos para que decorra uma transformação industrial satisfatória em tais equipamentos sofisticados de produzir espumas. De uma forma típica, o requisito essencial é o de os polióis poliméricos possuírem partículas suficientemente pequenas, de tal modo que os filtros, as bombas e órgãos semelhantes não fiquem entupidos ou obstruídos em intervalos de tempo relativamente curtos.

Embora tenha havido avanços na diminuição da viscosidade e no aumento do teor em sólidos nos polióis poliméricos, continua a ser necessário melhorar a diminuição de viscosidade e o aumento do teor em sólidos. Para responder às solicitações do mercado são necessárias maiores diminuições de viscosidade e também maiores aumentos efectivos do teor em sólidos. Mais importante, no domínio da tecnologia dos polióis poliméricos, é necessário maximizar a diminuição de viscosidade e arranjar simultaneamente um mecanismo viável para teores em sólidos mais elevados.

A patente de invenção norte-americana nº 4 522 976 descreve dispersões de polióis poliméricos numa mistura de poliéteres polióis e de polióis de baixo peso molecular e a conveniência destas dispersões para a preparação de espumas. Estes polióis poliméricos são preparados polimerizando entre 25 e 70% em peso de um ou vários monómeros etilenicamente insaturados numa mistura de polióis contendo 1) entre 25 e 9% em peso de um polioliol que possui entre 2 e 8 grupos hidroxilo e que tem um peso equivalente entre 30 e 200 e 2) entre 1 e 75% em peso de um macrómero que contém uma insaturação induzida.

A patente de invenção norte-americana nº 4 690 956 também descreve dispersões de polióis poliméricos e um processo para a sua produção. Estas dispersões de polióis poliméricos são preparadas por polimerização de radicais livres de um ou

vários monómeros etilenicamente insaturados na presença de um moderador de reacção numa mistura de polióis contendo um poliéter poliol e um macrómero que contenha uma insaturação induzida. O moderador de reacção possui um fumarato que contém um poliol éster do poliéter, enquanto radical de insaturação, e em que pelo menos 50% do monómero etilenicamente insaturado é acrilonitrilo.

De forma surpreendente, concluiu-se agora que é possível conseguir uma boa estabilidade e filtrabilidade de um poliol polimérico com um teor em sólidos muito elevado num poliol de base com um índice de hidroxilo elevado. De acordo com a presente invenção, a combinação de polióis de base com índice de hidroxilo elevado/peso molecular baixo, com um estabilizador pré-formado num poliol polimérico, dá origem a um produto final que apresenta uma viscosidade significativamente menor.

DESCRIÇÃO ABREVIADA DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a polióis poliméricos de baixa viscosidade que são caracterizados por índices de hidroxilo elevados, e a um processo para a preparação destes polióis poliméricos de baixa viscosidade que apresentam índices de hidroxilo elevados.

Os polióis poliméricos de baixa viscosidade da presente invenção são caracterizados por um índice de OH ≥ 20 , viscosidades que são inferiores ou iguais a:

$$be^{[2,7c]}$$

em que:

b: é a viscosidade do poliol de base

e

c: é [% em sólidos/(100-% em sólidos)],

e possuem um teor em sólidos compreendido entre cerca de 30% e cerca de 65% em peso, tomando como base o peso total do poliol polimérico.

Estes polióis poliméricos podem ser obtidos fazendo reagir (A) um poliol de base que possua um índice de hidroxilo compreendido entre cerca de 60 e cerca de 1900, de preferência entre cerca de 70 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 90 e cerca de 400, uma funcionalidade compreendida entre cerca de 1 e cerca de 10, de preferência, entre cerca de 2 e cerca de 6 e mais preferencialmente cerca de 2 a 3 e que tenha um peso equivalente compreendido entre cerca de 30 e cerca de 900, de preferência entre cerca de 100 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 200 e cerca de 500; (B) um estabilizador pré-formado que pode ser obtido fazendo reagir um macrómero que possua uma insaturação reactiva com um ou vários monómeros e (C) pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de (D) um iniciador de polimerização por radicais livres e (E) pelo menos um agente de controlo do polímero, seleccionado entre álcoois mono-hidroxílicos, hidrocarbonetos aromáticos e éteres.

O processo para a preparação dos polióis poliméricos de baixa viscosidade da presente invenção consiste em fazer reagir: (A) um poliol de base que tenha um índice de hidroxilo compreendido entre cerca de 60 e cerca de 1900, de preferência entre cerca de 70 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 90 e cerca de 400, uma funcionalidade compreendida entre cerca de 1 e cerca de 10, de preferência entre cerca de 2 e cerca de 6 e mais preferencialmente cerca de 2 a 3 e que tenha um peso equivalente compreendido entre cerca de 30 e cerca de 900, de preferência entre cerca de 100 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 200 e cerca de 500; (B) um estabilizador pré-formado e (C) pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de (D) um iniciador

de polimerização por radicais livres e (E) pelo menos um agente de controlo do polímero.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

Tal como aqui utilizados, os termos seguintes possuem as significações adiante apresentadas.

O termo "monómero" designa uma forma simples não polimerizada de um composto químico que possui um peso molecular relativamente baixo, *v.g.*, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo e outros.

A frase "monómero etilenicamente insaturado polimerizável por polimerização radicalar" designa um monómero que contém uma insaturação etilénica ($>C = C<$), isto é, dois átomos de carbono com ligações duplas) que é capaz de experimentar reacções de polimerização por adição radicalar.

O termo "estabilizador pré-formado" define um intermediário obtido fazendo reagir um macrómero que possui uma insaturação reactiva (*v.g.*, acrilato, metacrilato, maleato, etc.) com um ou vários monómeros (isto é, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), facultativamente num agente de controlo do polímero, PCA (isto é, metanol, isopropanol, tolueno, etilbenzeno, etc.), e/ou facultativamente num poliol, para se obter um copolímero (isto é, uma dispersão que possui, *v.g.*, um fraco teor em sólidos (*v.g.*, $<20\%$), ou enxertos solúveis, etc.).

O termo "estabilidade" designa a aptidão do material para manter uma forma estável, por exemplo, a aptidão para permanecer em solução ou em suspensão. Os polióis poliméricos que possuem boa estabilidade também possuem, geralmente, boa filtrabilidade.

A frase "poliol polimérico" refere-se a composições que possam ser produzidas polimerizando um ou vários monómeros etilenicamente insaturados, dissolvidos ou dispersos num poliol na presença de um catalisador de

radicais livres para se formar uma dispersão estável de partículas do polímero no poliol. Estes polióis poliméricos revelam possuir propriedades valiosas, por exemplo, as espumas de poliuretano e os elastómeros produzidos a partir delas possuem melhores propriedades para suportar cargas do que as apresentadas pelos correspondentes polióis não modificados.

A "viscosidade" aqui utilizada é dada em centistokes (cSt), medida a 25°C num viscosímetro de modelo 'Cannon Fenske'.

Os polióis utilizados na presente invenção como polióis de base compreendem, por exemplo, os poliéteres polióis. Os poliéteres polióis abrangem aqueles que possuem uma funcionalidade pelo menos igual a cerca de 1 (isto é, um poliéter monol) e preferencialmente pelo menos igual a cerca de 2. A funcionalidade dos poliéteres polióis adequados é pelo menos igual a cerca de 10, de preferência é inferior ou igual a cerca de 6 e mais preferencialmente é inferior ou igual a cerca de 3. Os poliéteres polióis possuem funcionalidades compreendidas entre quaisquer combinações destes valores máximos e mínimos inclusive, ou seja, entre cerca de 1 e cerca de 10, de preferência entre cerca de 2 e cerca de 6 e mais preferencialmente entre cerca de 2 e cerca de 3. Os índices de OH dos poliéteres polióis é pelo menos igual a cerca de 60, de preferência é pelo menos igual a cerca de 70 e mais preferencialmente é pelo menos igual a cerca de 90. Os poliéteres polióis também possuem índices de OH inferiores ou iguais a cerca de 1900, de preferência inferiores ou iguais a cerca de 600 e mais preferencialmente inferiores ou iguais a cerca de 400. Os poliéteres polióis também podem apresentar índices de OH compreendidos entre quaisquer combinações destes valores máximos e mínimos inclusive, isto é, entre cerca de 60 e cerca de 1900, de preferência entre cerca de 70 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 90 e

cerca de 400. Os pesos equivalentes (média em número) dos poliéteres polióis são superiores a cerca de 30, de preferência pelo menos cerca de 100 e mais preferencialmente pelo menos cerca de 200. Os poliéteres polióis possuem pesos equivalentes (média em número) inferiores ou iguais a 900, de preferência inferiores ou iguais ao limite amplo de 600 e mais preferencialmente inferiores ou iguais a 500. Os poliéteres polióis também podem ter pesos equivalentes (média em número) compreendidos entre quaisquer combinações destes valores superiores ou inferiores, inclusive entre cerca de 30 e cerca de 900, de preferência entre cerca de 100 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 200 e cerca de 500.

Estes poliéteres polióis também podem apresentar funcionalidades compreendidas entre cerca de 1 e cerca de 10, de preferência entre cerca de 2 e cerca de 6 e mais preferencialmente entre cerca de 2 e cerca de 3; índices de OH compreendidos entre cerca de 60 e 1900, de preferência, entre cerca de 70 e cerca de 600 e mais preferencialmente entre cerca de 90 e cerca de 400; e pesos equivalentes (média em número) compreendidos entre valores superiores a 30 e cerca de 900, de preferência entre cerca de 100 e 600 e mais preferencialmente entre cerca de 200 e 500.

Conforme aqui utilizado, define-se o "índice de hidroxilo" como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio necessárias para completar a hidrólise do derivado totalmente ftalilado preparado a partir de 1 g de poliol. O índice de hidroxilo também pode ser definido pela equação:

$$\text{OH} = (56,1 \times 1000 \times f) / \text{mol. wt.}$$

em que:

OH: representa o índice de hidroxilo do poliol,

f: representa a funcionalidade do poliol, isto é, o número médio de grupos hidroxilo por molécula de poliol,

e

mol.wt: representa o peso molecular do poliol

Como exemplos de tais compostos refere-se os polioxi-etileno-glicóis, trióis, tetróis e os polióis de funcionalidades superiores, polioxi-propileno-glicóis, trióis, tetróis e polióis de funcionalidades superiores, as suas misturas, etc.. Quando são utilizadas misturas, é possível adicionar óxido de etileno e óxido de propileno simultânea ou sequencialmente para serem produzidos blocos internos, blocos terminais ou uma distribuição aleatória dos grupos oxietileno e/ou grupos oxipropileno no poliéter poliol. Os precursores ou iniciadores adequados para estes compostos, compreendem, por exemplo, os seleccionados entre etileno-glicol, propileno-glicol, dietileno-glicol, dipropileno-glicol, tripropileno-glicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol, sacarose, etilenodiamina, toluenodiamina, etc.. Por alcoxilação do iniciador, é possível formar um poliéter poliol adequado para o componente poliol de base. A reacção de alcoxilação pode ser catalisada utilizando qualquer catalisador convencional, incluindo, por exemplo, o hidróxido de potássio (KOH), ou um catalisador de cianeto metálico duplo (DMC).

Outros polióis adequados para utilização como poliol de base da presente invenção são os adutos de óxidos de alquilenos e açúcares não redutores e derivados de açúcares, os adutos de óxidos de alquilenos e ácidos fosforados e polifosforados, os aductos de óxidos de alquilenos e polifenóis, os polióis preparados a partir de óleos naturais, tais como, o óleo de rícino, etc., e os adutos de óxidos de alquilenos e poli-hidroxicarbonos diferentes daqueles que foram descritos antes.

Como exemplos ilustrativos de adutos de óxidos de alquilenos e poli-hidroxicarbonos refere-se os seleccionados entre adutos de óxidos de alquilenos e 1,3-di-hidroxi-propano,

1,3-di-hidroxibutano, 1,4-di-hidroxibutano, 1,4-, 1,5- e 1,6-di-hidroxihexano, 1,2-, 1,3-, 1,4- 1,6- e 1,8-di-hidroxi octano, 1,10-di-hidroxidecano, glicerol, 1,2,4-tri-hidroxibutano, 1,2,6-tri-hidroxi-hexano, 1,1,1-trimetilol-etano, 1,1,1-trimetilol-propano, pentaeritritol, caprolactona, policaprolactona, xilitol, arabitol, sorbitol, manitol e outros.

Como exemplos de outros polióis que é possível utilizar refere-se os adutos dos óxidos de alquilenos e açúcares não redutores, em que os alcóxidos possuem entre 2 e 4 átomos de carbono. Os açúcares não redutores e os derivados de açúcares compreendem os seleccionados entre sacarose, alquil-glicósidos tais como metil-glicósido, etil-glicósido, etc., glicol-glicósidos, tais como etileno-glicol-glicósido, propileno-glicol-glicósido, glicerol-glicósido, 1,2,6-hexanotriol-glicósido, etc. e também os adutos de óxidos de alquilenos e alquil-glicósidos, conforme descrito na patente de invenção norte-americana nº 3 073 788. Outros exemplos de polióis adequados são os polifenóis e preferencialmente os seus adutos de óxidos de alquilenos, em que esses óxidos de alquilenos possuem entre 2 e 4 átomos de carbono. Entre os polifenóis considerados adequados refere-se, por exemplo, o bisfenol A e o bisfenol F e os produtos de condensação de fenol e formaldeído, as resinas 'novolac', os produtos de condensação de diversos compostos fenólicos e de acroleína, incluindo os 1,1,3-tris(hidroxifenil)-propanos, os produtos de condensação de diversos compostos fenólicos e de glioxal, glutaraldeído, outros dialdeídos, incluindo os 1,1,2,2-tetraquis(hidroxifenol)-etanos, etc..

Os adutos dos óxidos de alquilenos e ácidos fosforados e polifosforados também são polióis úteis. Entre estes, como óxidos de alquilenos preferíveis refere-se os seleccionados entre óxido de etileno, 1,2-epoxipropano, os epoxibutanos, 3-cloro-1,2-epoxipropano, etc.. Para utilização na presente invenção são desejáveis o ácido fosfórico, o ácido fosforoso,

os ácidos polifosfóricos, tais como o ácido tripolifosfórico e os ácidos polimetafosfóricos, etc..

Faz-se observar que também é possível utilizar, se desejado, combinações ou misturas dos diversos polióis úteis. Com polióis diferentes daqueles do tipo preferido, os teores em monómeros úteis e a proporção de outro monómero ou de outros monómeros pode variar ligeiramente. De igual modo, pode ser desejável ou até mesmo necessário modificar o estabilizador da presente invenção, quando são utilizados esses polióis de tipo diferente. Isto pode ser feito recorrendo aos critérios adiante descritos, conjuntamente com os estabilizadores utilizados para os polióis preferidos.

Os estabilizadores pré-formados adequados para a presente invenção são estabilizadores pré-formados conhecidos na especialidade e compreendem os descritos nas obras de referência aqui indicadas. Os estabilizadores pré-formados preferíveis são aqueles que estão mencionados nas patentes de invenção norte-americanas n.ºs 4 148 840 (Shah), 5 196 476 (Simroth), 5 364 906 (Critchfield), 5 990 185 (Fogg), 6 013 731 (Holeschovsky *et al.*) e 6 455 603 (Fogg).

Os estabilizadores pré-formados adequados aqui referidos compreendem os chamados intermediários obtidos fazendo reagir uma macromolécula com um ou vários monómeros (isto é, acrilonitrilo, estireno, metacrilato de metilo, etc.), para se obter um copolímero (dispersão com um fraco teor em sólidos, *v.g.*, <25%, ou enxertos solúveis, etc.). A macromolécula pode ser obtida ligando os poliéter polióis através de um acoplamento com um material, tal como um poliisocianato, resina epoxi, etc., ou por outros meios para se obter um poliol de elevado peso molecular. A macromolécula contém, preferencialmente, uma insaturação reactiva e é preparada, em geral, por reacção do composto insaturado reactivo seleccionado com um poliol. A terminologia "composto insaturado reactivo" designa qualquer

composto capaz de formar um aduto com um poliol, quer directa quer indirectamente, e que possua ligações duplas carbono-carbono que sejam adequadamente reactivas com o sistema monomérico particular que irá ser utilizado. Mais concretamente, são preferíveis os compostos que contenham insaturações α , β . Os compostos adequados que satisfazem estes critérios são os maleatos, fumaratos, acrilatos e metacrilatos. Embora não sejam compostos insaturados com insaturações α , β , também podem ser utilizados os adutos polióis formados a partir de vinil-benzenos substituídos, tais como o clorometil-estireno. Como exemplos ilustrativos de compostos insaturados com insaturações α , β que é possível utilizar para se obter o estabilizar precursor, refere-se os compostos anidrido maleico, ácido fumárico, fumaratos de dialquilo, maleatos de dialquilo, maleatos glicólicos, fumaratos glicólicos, metacrilato do isocianato de etilo, isocianato de 1,1-dimetil-m-isopropenil-benzilo, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico e ácido metacrílico e seus anidridos, cloreto de metacroílo e metacrilato de glicidilo. A proporção de insaturação etilénica no estabilizador precursor pode variar de forma ampla. Os valores mínimo e máximo de insaturação estão ambos limitados pela estabilidade da dispersão que o estabilizador precursor é capaz de conferir à composição de poliol polimérico. O valor concreto da insaturação que se utiliza irá ainda depender do peso molecular e da funcionalidade do poliol utilizado para a preparação do estabilizador precursor. Facultativamente, pode estar presente um diluente, um agente de controlo do polímero ou um regulador do peso molecular do agente de transferência de cadeias.

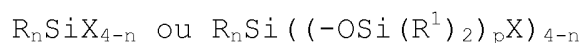
Os estabilizadores pré-formados adequados para a presente invenção abrangem também aqueles que compreendem o produto de polimerização de radicais livres de (1) um monómero etilenicamente insaturado polimerizável por polimerização

radicalar e (2) um aducto de um álcool com a fórmula geral média:



em que o símbolo A representa um radical orgânico polivalente, cuja valência livre é ≥ 1 , o símbolo R representa o resíduo divalente que compreende um radical de óxido de alquileno e o símbolo X representa um ou vários radicais orgânicos que contêm uma insaturação reactiva, copolimerizáveis com (A) e o átomo de hidrogénio, em que cerca de um desses radicais X é o radical orgânico que contém a insaturação reactiva e os outros radicais X restantes são átomos de hidrogénio, em que o aduto pode ainda ser aduzido com um poliisocianato orgânico.

Outros estabilizadores pré-formados adequados são aqueles que são preparados utilizando como estabilizadores precursores os compostos obtidos fazendo reagir um composto que contenha um átomo de silício, correspondente a uma das fórmulas gerais:



em que:

cada símbolo R representa independentemente grupos hidrocarbilo saturados ou insaturados, em que há pelo menos um grupo R que é um grupo hidrocarbilo olefinicamente insaturado,

o símbolo R^1 representa um grupo hidrocarbilo,

o símbolo X representa um grupo alcoxi (C_1-C_{10}),

o símbolo n representa um inteiro compreendido entre 1 e 3 e

o símbolo p representa um inteiro superior a zero;

com um poliéter poliol que possui um peso molecular médio superior a 400 e um índice de hidroxilo no intervalo entre 20

e 280. Entre estes, são preferíveis os estabilizadores precursores obtidos como produtos de reacção de vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano ou vinil-tripropoxi-silano com um poliéter poliol que possua um peso molecular médio superior a 400 e um índice de hidroxilo no intervalo entre 20 e 280. Tais estabilizadores precursores estão descritos na patente de invenção norte-americana nº 4 883 832 (Cloetens *et al.*).

Entre os estabilizadores pré-formados preferíveis estão os descritos, por exemplo, na patente de invenção norte-americana nº 5 990 185, em que se prepara um PFS fazendo reagir um poliol, um estabilizador precursor, um monómero e um iniciador de polimerização de radicais livres numa zona de reacção mantida a uma temperatura suficiente para iniciar a polimerização dos radicais livres, e a uma pressão suficiente para manter apenas as fases líquidas na zona de reacção, durante o intervalo de tempo suficiente para que reaja essencialmente a totalidade do estabilizador precursor e para se recuperar uma mistura heterogénea contendo a composição de estabilizador pré-formado.

O estabilizador pré-formado da invenção é obtido a partir da composição seguinte, que compreende:

(1) uma macromolécula, um macrómero ou qualquer outro estabilizador precursor adequados,

(2) um monómero etilenicamente insaturado polimerizável por polimerização radicalar, de preferência acrilonitrilo, e pelo menos um outro comonómero etilenicamente insaturado copolimerizável com aquele,

(3) um iniciador de polimerização de radicais livres,

(4) um agente de controlo do polímero em que (1), (2) e (3) são solúveis, mas em que o estabilizador pré-formado resultante é praticamente insolúvel;

e/ou

(5) facultativamente, um ou vários polióis.

Conforme descrito, por exemplo, na patente de invenção norte-americana nº 5 196 476, os estabilizadores pré-formados adequados podem ser preparados fazendo reagir uma combinação dos componentes (1), (2), (3) e (4) e facultativamente (5), conforme descrito antes, numa zona de reacção mantida a uma temperatura suficiente para iniciar uma reacção dos radicais livres e com uma pressão suficiente para manter apenas fases líquidas na zona da reacção, durante um intervalo de tempo suficiente para a reacção de (1), (2) e (3); e recuperar uma mistura que contenha o estabilizador pré-formado dispersado no agente de controlo do polímero.

Os compostos adequados que irão ser utilizados como macromolécula, o macrómero ou o estabilizador precursor (isto é, o componente (1) anterior) compreendem, por exemplo, os compostos que contêm uma insaturação reactiva (v.g., acrilato, metacrilato, maleato, fumarato, isopropenilfenilo, vinil-sililo, etc.) obtidos fazendo reagir os compostos que contêm uma insaturação reactiva com álcoois que possuem a fórmula média $A(OROX)_{\geq 1}$. Como exemplos de compostos que contêm a insaturação refere-se os seleccionados entre anidrido maleico, ácido fumárico, fumaratos de dialquilo, maleatos de dialquilo, maleatos de glicol, fumaratos de glicol, metacrilato do isocianato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de hidroxietilo, ácido acrílico e ácido metacrílico e seus anidridos, cloreto de metacroílo, metacrilato de glicidilo, vinil-metoxi-silano, etc..

O composto insaturado reactivo também pode ser o produto de reacção de uma ou várias moléculas que originem uma estrutura com as qualidades desejadas de um composto insaturado reactivo. Por exemplo, é possível fazer reagir metacrilato de hidroximetilo ou de hidroetilo com um poliol mediante o acoplamento através da utilização de um poliisocianato orgânico, conforme descrito, por exemplo, na patente de invenção norte-americana nº 4 521 546, ou por reacção com um

monoisocianato insaturado tal como, por exemplo, o isocianato de 1,1-dimetil-m-isopropenilbenzilo, etc..

Os compostos adequados utilizáveis como componente (2) anterior, compreendem os compostos insaturados reactivos, em particular aqueles que são polimerizáveis por polimerização radicalar. Como exemplos de alguns compostos adequados refere-se os dienos conjugados alifáticos, tais como o butadieno e o isopreno; os monómeros aromáticos de monovinilideno, tais como os seleccionados entre estireno, α -metil-estireno, (t-butil)-estireno, cloroestireno, cianoestireno e bromoestireno; os ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados e os seus ésteres, tais como os seleccionados entre ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de butilo, ácido itacónico, anidrido maleico e outros que tais; as amidas e os nitrilos α,β -etilenicamente insaturados, tais como os seleccionados entre acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil-acrilamida, N-(dimetilaminometil)-acrilamida e outros semelhantes; ésteres vinílicos, tais como o acetato de vinilo; éteres vinílicos, vinil-cetonas, halogenetos de vinilo e de vinilideno e também uma grande variedade de outros materiais etilenicamente insaturados que são copolimerizáveis com o aduto monomérico supramencionado ou com o monómero reactivo. Faz-se observar que as misturas de dois ou vários dos monómeros supramencionados também são adequadas para utilização na preparação do estabilizador pré-formado. Entre os monómeros referidos antes, são preferíveis os monómeros aromáticos de monovinilideno, particularmente o estireno, e os nitrilos etilenicamente insaturados, em particular o acrilonitrilo.

É preferível que o reagente (2) seja o acrilonitrilo e pelo menos um outro comonómero etilenicamente insaturado copolimerizável com o acrilonitrilo. Como exemplos ilustrativos de comonómeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis com

o acrilonitrilo refere-se o estireno e os seus derivados, acrilatos, metacrilatos, tais como o metacrilato de metilo, o cloreto de vinilideno e não só.

É particularmente preferível utilizar acrilonitrilo com um comonómero e manter um mínimo entre cerca de 5 e 15% em peso de acrilonitrilo no sistema. De um modo geral, será preferível o estireno como comonómero, mas é possível utilizar metacrilato de metilo ou outros monómeros, em vez de uma parte ou da totalidade do estireno. Uma mistura monomérica preferencial (2), utilizada para se fazer a composição de estabilizador pré-formado (B), é constituída por misturas de acrilonitrilo e de estireno. A proporção em peso de acrilonitrilo pode estar compreendida entre cerca de 20 e 80% em peso da mistura de comonómeros, mais tipicamente entre cerca de 30 e cerca de 50% em peso, pelo que o estireno pode variar consequentemente entre cerca de 80 e cerca de 20% em peso, mais preferencialmente entre 70 e 50% em peso da mistura. É particularmente preferencial uma razão entre o acrilonitrilo e o estireno na mistura monomérica compreendida entre cerca de 20:80 e 80:20 e ainda mais particularmente entre cerca de 30:70 e 50:50.

Os iniciadores de polimerização de radicais livres adequados para utilização com o componente (3) nos estabilizadores pré-formados adequados da presente invenção compreendem todos os catalisadores de radicais livres adequados para enxertar um polímero etilenicamente insaturado num poliol. Como exemplos de iniciadores de polimerização de radicais livres adequados para a presente invenção refere-se os iniciadores tais como, por exemplo, os peróxidos, incluindo tanto os hidroperóxidos de alquilo como os de arilo, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compostos azo, etc.. Alguns exemplos específicos abrangem os catalisadores tais como o peróxido de hidrogénio, peróxido de di(t-butilo), acetato de t-butilperoxi-dietilo, peroctoato de t-butilo, peroxi-isobutirato de t-butilo,

hexanoato de t-butil-peroxi-3,5,5-trimetilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo), etc..

Os catalisadores adequados compreendem também, por exemplo, os catalisadores que possuem um período de semi-vida satisfatório nos intervalos de temperatura utilizados para a preparação do estabilizador pré-formado, isto é, o período de semi-vida deve ser de cerca de 25% ou menos do tempo de residência no reactor a uma dada temperatura. Como exemplos representativos de espécies de catalisadores úteis refere-se os seleccionados entre peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, peroctoato de t-amilo, hexoato de 2,5-dimetil-hexano-2,5-di-per-2-etilo, pemeodecanoato de t-butilo e perbenzoato de t-butilo. Também são úteis os catalisadores de radicais azo tais como azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis-(2-metil-butironitrilo) e suas misturas. Os catalisadores de radicais livres preferenciais são os peróxidos, tais como o peroctoato de butilo terciário.

As concentrações dos catalisadores adequados variam entre cerca de 0,01 e cerca de 2% em peso, de preferência entre cerca de 0,05 e 1% em peso e mais preferencialmente entre 0,05 e 0,3% em peso, com base no peso total dos componentes (isto é, 100% em peso, relativamente ao peso combinado do macrómero, do monómero etilenicamente insaturado, do iniciador de polimerização de radicais livres e facultativamente do diluente líquido e/ou do agente de controlo do polímero). Até um determinado ponto, os aumentos da concentração do catalisador têm como resultado uma maior conversão do monómero e enxerto; mas aumentos ainda maiores não aumentam substancialmente a conversão. As concentrações de catalisador demasiadamente elevadas podem provocar fenómenos de reticulação no

estabilizador pré-formado (B). A concentração particular escolhida para o catalisador irá corresponder, normalmente, a um valor óptimo, considerando todos os factores, incluindo o preço.

De acordo com a presente invenção, os componentes (1), (2) e (3) do estabilizador pré-formado são solúveis no agente de controlo do polímero (4). No entanto, o estabilizador pré-formado resultante (B) é essencialmente insolúvel no agente de controlo do polímero (4). Este componente pode ser um agente de controlo do polímero ou uma mistura de agentes de controlo do polímero. Os agentes de controlo do polímero de acordo com a presente invenção são escolhidos entre os diversos monoóis (isto é, álcoois mono-hidroxilados), hidrocarbonetos aromáticos e éteres. Na medida em que o composto utilizado como agente de controlo do polímero não afecte prejudicialmente o resultado produzido pelo estabilizador pré-formado (B), então considera-se que é adequado para utilização na prática da presente invenção. São preferíveis os monoóis devido à facilidade de os retirar da composição final de polímero / poliol. É possível utilizar misturas de um ou vários monoóis como agentes de controlo do polímero. A escolha do monool não é rigorosamente crítica. No entanto, não deve formar duas fases nas condições de reacção e deve ser facilmente retirado da mistura final de polímero / poliol.

O monool escolhido é, tipicamente, um álcool que contenha pelo menos um átomo de carbono, tal como um álcool seleccionado entre metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol e outros e suas misturas. O monool preferível é o isopropanol. A concentração do poliol (quando utilizado) no agente de controlo do polímero (4) está limitada a uma quantidade abaixo da qual ocorre a gelificação no estabilizador pré-formado (B).

Os componentes polióis adequados como componente (5) na presente invenção compreendem, tipicamente, o aduto do óxido de alquilenos e $A(OH)_{>3}$ descrito antes. Embora o poliol utilizado como componente (5) possa pertencer ao conjunto de polióis descritos antes, incluindo a classe alargada de polióis descritos na patente de invenção norte-americana nº 4 242 249, entre a linha 39 da coluna 7 e a linha 10 da coluna 9, cujo conteúdo se considera aqui incorporado por referência, é preferível que o componente poliol (5) seja idêntico ou equivalente ao poliol utilizado na formação do precursor utilizado para a preparação do estabilizador pré-formado (PFS). Tipicamente, não é necessário retirar o poliol.

Devido ao número de componentes, à variabilidade da sua concentração na carga e à variabilidade das condições funcionais de temperatura, pressão e tempos de residência ou reacção, é possível uma escolha em intervalos amplos e mesmo assim conseguir alcançar os benefícios da invenção. Posto isto, é prudente ensaiar concentrações particulares para se confirmar qual o modo operacional mais conveniente para se produzir um produto final de poliol polimérico particular.

Em geral, as quantidades dos componentes na formulação, em termos de uma percentagem em peso da formulação total para se obter o estabilizador pré-formado (B), são as seguintes:

Componente da Formulação	Quantidade, % em peso
1	cerca de 10 a 40
2	cerca de 10 a 30
3	cerca de 0,01 a 2
4	cerca de 30 a 80
5	cerca de 0 a 40

Uma formulação preferencial para a formação do estabilizador pré-formado (B) é a seguinte:

- 1: 10 a 40, mais preferencialmente 15 a 35;
- 2: 10 a 30, mais preferencialmente 15 a 25;
- 3: 0,1 a 2, mais preferencialmente 0,1 a 1,
- 4: 30 a 80, mais preferencialmente 40 a 70,
- 5: 0 a 20, mais preferencialmente 0 a 10.

Nas formulações propostas anteriormente para o estabilizador pré-formado (B), as percentagens em peso dos componentes 1, 2, 3 e 4 e facultativamente do componente 5, totalizam 100% em peso do componente (B) que é o estabilizador pré-formado.

O processo para a produção do estabilizador pré-formado (B) é semelhante ao processo para a produção do poliol polimérico. O intervalo de temperaturas não é crítico e pode estar compreendido entre cerca de 80°C e cerca de 150°C ou até mesmo mais amplo, estando o intervalo preferencial compreendido entre 115°C e 125°C. O catalisador e a temperatura devem ser escolhidos de modo a que o catalisador tenha um ritmo razoável de decomposição relativamente ao tempo de permanência no reactor, no caso de um reactor de fluxo contínuo, ou relativamente ao tempo de carga para um reactor semi-contínuo.

As condições de mistura utilizadas são as obtidas utilizando um reactor com realimentação da mistura (v.g., um balão agitado ou uma autoclave agitada). Os reactores deste tipo mantêm a mistura de reacção relativamente homogénea e por isso evitam elevadas proporções entre monómero e macrómero em pontos localizados, tal como ocorre nos reactores tubulares, em que todo o monómero é acrescentado no início da reacção.

O estabilizador pré-formado (B) da presente invenção é constituído por dispersões do diluente e de qualquer monómero que não tenha reagido, em que o estabilizador pré-

formado (B) se encontra provavelmente presente sob a forma de moléculas individuais ou sob a forma de grupos de moléculas em "micelas", ou sobre a superfície de pequenas partículas poliméricas.

Os compostos adequados utilizáveis como monómeros etilenicamente insaturados, isto é, o componente (C) da presente invenção, compreendem, por exemplo, os monómeros etilenicamente insaturados descritos anteriormente a propósito do estabilizador pré-formado. Os monómeros adequados compreendem, por exemplo, os dienos conjugados alifáticos, tais como o butadieno e o isopreno; os monómeros de monovilideno aromáticos, tais como os seleccionados entre estireno, α -metil-estireno, (t-butil)-estireno, cloroestireno, cianoestireno e bromoestireno; os ácidos carboxílicos α,β -etilenicamente insaturados e os seus sais, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de 2-hidroetilo, acetilato de butilo, ácido itacónico, anidrido maleico e outros semelhantes; amidas e nitrilos α,β -etilenicamente insaturados, tais como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, N,N-dimetil-acrilamida, N-(dimetilaminometil)-acrilamida e semelhantes; ésteres vinílicos, tais como o acetato de vinilo; éteres vinílicos, vinil-cetonas, halogenetos de vinilo e de vinilideno e também uma grande variedade de outros materiais etilenicamente insaturados que são copolimerizáveis com o aducto monomérico supramencionado ou com o monómero reactivo. Faz-se observar que também são utilizadas convenientemente misturas de dois ou vários dos monómeros supramencionados para a preparação do estabilizador pré-formado. Entre os monómeros referidos antes, são preferíveis os monómeros aromáticos de monovilideno, em particular o estireno, e os nitrilos etilenicamente insaturados, em particular o acrilonitrilo. De acordo com este aspecto da presente invenção, é preferível que estes monómeros etilenicamente insaturados compreendam o estireno e os seus derivados, acrilonitrilo, acrilato de

metilo, metacrilato de metilo, cloreto de vinilideno, sendo o estireno e o acrilonitrilo os monómeros particularmente preferíveis.

É preferível que o estireno e o acrilonitrilo sejam utilizados em quantidades suficientes, de tal modo que a proporção em peso entre estireno e acrilonitrilo (S:NA) esteja compreendida entre cerca de 80:20 e 40:60 e mais preferencialmente entre cerca de 75:25 e 45:55. Estas proporções são adequadas para os polióis poliméricos e para os processos para a sua preparação, independentemente de compreenderem ou não macrómeros etilenicamente insaturados ou os estabilizadores pré-formados da presente invenção.

Genericamente, a quantidade de monómeros etilenicamente insaturados presentes nos polióis poliméricos compreendendo o estabilizador pré-formado é, preferencialmente, pelo menos igual a cerca de 30% em peso, mais preferencialmente é pelo menos igual a cerca de 40% em peso e muito mais preferencialmente é pelo menos igual a cerca de 45% em peso, tomando por base 100% em peso do poliálcool polimérico. A quantidade dos monómeros etilenicamente insaturados presentes nos polióis poliméricos é preferencialmente igual ou inferior a cerca de 65% em peso e mais preferencialmente é inferior ou igual a cerca de 60% em peso. Os polióis poliméricos da presente invenção possuem, tipicamente, um teor em sólidos compreendido entre qualquer combinação destes valores máximos e mínimos, *v.g.*, entre 30% e 65% em peso, inclusive, de preferência entre 30% e 60% em peso, tomando por base o peso total de poliálcool polimérico. É mais preferencial que o teor em sólidos seja inferior a 60% em peso, é mais particularmente preferível que o teor em sólidos seja menor ou igual a cerca de 59% em peso, ainda mais preferência que o teor em sólidos seja inferior ou igual a cerca de 58% em peso e é ainda muito mais particularmente preferível que o teor em sólidos seja inferior ou igual a cerca de 55% em peso.

Os iniciadores de radicais livres adequados utilizáveis como componente (D) na presente invenção compreendem, por exemplo, os anteriormente descritos para a formação dos estabilizadores pré-formados. Como exemplos de iniciadores de polimerização de radicais livres adequados para a presente invenção refere-se os iniciadores tais como, por exemplo, os peróxidos, incluindo os derivados de alquilo e de arilo seleccionados entre hidroperóxidos, persulfatos, perboratos, percarbonatos, compostos azo, etc.. Como exemplos específicos refere-se os catalisadores tais como os seleccionados entre peróxido de hidrogénio, peróxido de di(t-butilo), peroxi-dietilacetato de t-butilo, peroctoato de t-butilo, peroxi-isobutirato de t-butilo, peroxi-3,4,5-trimetil-hexanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-amilo, peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, peróxido de lauroílo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo), etc..

Os iniciadores úteis compreendem também, por exemplo, os catalisadores que possuem um período de semi-vida satisfatório nos intervalos de temperaturas utilizados para a formação do poliol polimérico. De uma forma típica, o período de semi-vida do catalisador deve ser igual ou inferior a cerca de 25% do tempo de residência no reaktor em qualquer momento determinado. Os iniciadores preferíveis para esta parte da invenção compreendem os peróxidos de acilo, tais como o peróxido de didecanoílo e o peróxido de dilauroílo, os peróxidos de alquilo, tais como peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo, perpivalato de t-butilo, peroxi-pivalato de t-amilo, peroctoato de t-amilo, hexoato de 2,5-dimetil-hexano-2,5-di-per-2-etilo, perneodecanoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo e peroxi-2-etil-hexanoato de 1,1-dimetil-3-hidroxibutilo, e os catalisadores de grupo azo, tais como azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo bis-(2-metoxil-

-butironitrilo) e suas misturas. São mais preferíveis os peróxidos de acilo descritos anteriormente e os catalisadores de grupo azo. O iniciador particularmente preferível é o azobis(isobutironitrilo).

Para a prática da presente invenção considera-se particularmente preferível a utilização de catalisadores de grupo azo e os peróxidos de acilo supramencionados de fórmula geral indicada anteriormente. Os peróxidos de acilo preferíveis são aqueles que têm a vantagem única de efectuarem o grau desejado de polimerização praticamente sem aumento da viscosidade do poliol polimérico acima do valor conseguido com um catalisador de grupo azo. Isto melhora a possibilidade de se conseguir obter polióis poliméricos com maiores teores em sólidos e com boa estabilidade do produto, sem aumento da viscosidade do produto. Tais peróxidos de acilo podem ser utilizados em quantidades molares bastante inferiores às quantidades necessárias quando se utiliza outros catalisadores de radicais livres para a formação dos polióis poliméricos.

A quantidade de iniciador de radicais livres aqui utilizada não é crítica e pode variar dentro de limites amplos. Em geral, a quantidade de iniciador está compreendida entre cerca de 0,01 e 2% em peso, tomando por base 100% em peso do poliol polimérico final. Os aumentos da concentração do catalisador têm como consequência aumentos na conversão do monómero, até um determinado ponto, mas os aumentos para além desse ponto não determinam aumentos significativos na conversão. A concentração escolhida para um catalisador particular irá corresponder, normalmente, a um valor óptimo, tomando em consideração todos os factores, incluindo o preço.

Os agentes adequados de controlo do polímero para utilização como componente (E) na presente invenção compreendem, por exemplo, aqueles sobre os quais se sabe que são úteis nos polióis poliméricos e nos processos para a

preparação de polióis, tais como os descritos, por exemplo, nas patentes de invenção norte-americanas n.ºs 3 953 393, 4 119 586, 4 463 107, 5 324 774, 5 814 699 e 6 624 209. Os agentes de controlo dos polímeros compreendem diversos monoóis (isto é, álcoois mono-hidroxilados), hidrocarbonetos aromáticos e éteres.

Os agentes de controlo dos polímeros também são vulgarmente designados por moderadores de reacção. Sabe-se que estes controlam o peso molecular do poliálcool polimérico. Na medida em que o composto utilizado como agente de controlo do polímero não afecte prejudicialmente os resultados pretendidos para o poliálcool polimérico, então considera-se adequado para utilização na prática da invenção. São preferíveis os monoóis devido à facilidade de os retirar da composição final de polímero/poliálcool. Como agentes de controlo do polímero é possível utilizar misturas de um ou vários monoóis. A escolha do monoálcool não é rigorosamente crítica. Não deve formar duas fases nas condições de reacção e deve ser possível retirá-lo facilmente da composição final de polímero/poliálcool.

Os agentes adequados de controlo do polímero compreendem, por exemplo, um ou vários monoóis seleccionados, tipicamente, entre álcoois que contenham pelo menos um átomo de carbono, tais como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, álcoois alílicos e outros semelhantes e ainda as suas misturas. O monoálcool preferível é o isopropanol. Há outros agentes conhecidos de controlo do polímero que compreendem compostos tais como, por exemplo, o etil-benzeno e o tolueno. De acordo com a presente invenção, os agentes de maior preferência de controlo do polímero são seleccionados entre isopropanol, etanol, terc.-butanol, tolueno, etil-benzeno, etc..

A quantidade do agente total de controlo do polímero utilizável na presente invenção é superior a cerca de 5,0%

em peso, de preferência é pelo menos cerca de 5,2%, mais preferencialmente é pelo menos cerca de 5,5% e muito mais preferencialmente é pelo menos cerca de 6,0% em peso, tomando por base 100% em peso da totalidade dos componentes que constituem o poliol polimérico, antes de se retirar o produto (isto é, os componentes (A), (B), (C), (D) e (E)). A totalidade do agente de controlo do polímero também é utilizada em quantidades inferiores ou iguais a 20% em peso, de preferência inferiores ou iguais a cerca de 18%, mais preferencialmente inferiores ou iguais a 16% e muito mais preferencialmente iguais ou inferiores a cerca de 15% em peso, com base no peso total de todos os componentes introduzidos no reactor. A totalidade do agente de controlo do polímero pode ser utilizada numa quantidade qualquer compreendida entre as possíveis combinações destes valores mínimos e máximos inclusive, *v.g.*, desde um valor superior a cerca de 5,0% até cerca de 20% em peso, de preferência entre cerca de 5,2% e cerca de 18% em peso, mais preferencialmente entre cerca de 5,5% e cerca de 16% em peso e muito mais preferencialmente entre cerca de 6,0% e cerca de 15% em peso, com base em 100% em peso do agente total de controlo do polímero.

Além disso, o poliol polimérico e o processo para a preparação do poliol polimérico podem compreender, facultativamente, um agente de transferência de cadeias. A utilização de agentes de transferência de cadeias e a sua natureza são conhecidas na especialidade. Como exemplos de materiais adequados refere-se os compostos tais como os mercaptanos, incluindo, *v.g.*, os seleccionados entre dodecano-tiol, etano-tiol, octano-tiol, tolueno-tiol, etc., os hidrocarbonetos halogenados tais como, *v.g.*, tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, clorofórmio, etc., aminas, tais como as dietilamina, os éteres enólicos, etc.. No caso de se utilizar realmente na presente invenção um agente de transferência de cadeias, então é preferível

utilizá-lo em quantidades compreendidas entre cerca de 0,1 e cerca de 2% em peso, e mais preferencialmente entre cerca de 0,2 e cerca de 1% em peso, com base no peso total do poliol polimérico (antes de ser retirado).

Os polióis poliméricos da presente invenção podem ser preparados utilizando quaisquer processos (incluindo os processo contínuos e semi-contínuos) e a configuração do reactor considerada conveniente para a preparação dos polióis poliméricos, por exemplo, um sistema de reacção em dois andares constituído por um reactor com depósito agitado continuamente (CSTR) equipado com um ou vários rotores de bombas centrífugas e deflectores (primeiro andar) e um reactor de êmbolo (segundo andar). Um sistema de reacção típico pode estar equipado com qualquer combinação de semi-serpentina / câmara de arrefecimento, tubos / serpentinas internas ou refrigerador / circuito fechado externo para eliminar o calor de reacção. Além disso, o sistema de reacção pode utilizar uma grande variedade de condições de mistura. O sistema de reacção pode ser caracterizado por diversas potências nominais entre 0,5 e 350 cavalos-vapor por cada 1000 galões, considerando-se particularmente útil uma potência nominal de mistura com um valor compreendido entre 2 e 50 cavalos-vapor por cada 1000 galões, em média, de volume da fase de mistura geral. A mistura pode ser efectuada por meio de qualquer combinação de rotores de bombas centrífugas e mistura por jacto / circuito fechado de bombagem com retorno. Faz-se observar aos especialistas na matéria que a potência óptima irá variar, fundamentalmente, em função da estabilidade da dispersão e com o peso molecular do poliéter poliol de base, v.g., é preferível uma potência maior para os produtos com maiores viscosidades. Além disso, os polióis poliméricos da presente invenção podem ser preparados a partir de diversos tipos e combinações de rotores de bombas centrífugas que actuam axial e/ou radial e/ou tangencialmente, incluindo, mas sem

que isso constitua qualquer limitação, hélices de quatro pás inclinadas, hélices de seis pás inclinadas, hélices de quatro pás direitas, hélices de seis pás direitas, turbina de pás inclinadas, turbina de pás direitas, coluna de Rushton, coluna de fluxo máximo, propulsores, etc.. Num processo de produção contínua para a preparação de polióis poliméricos, incluindo os descritos na presente invenção, pode ser particularmente útil um período de residência compreendido entre cerca de 30 e cerca de 180 minutos.

Os reagentes são bombeados a partir dos depósitos de carga por meio de uma misturadora estática montada em série e depois, através de um tubo de carga, entram no reactor. Pode ser particularmente útil preparar uma mistura prévia do iniciador com uma parte da corrente de poliol, e também de poliol e de estabilizador. Há outras condições do processo que podem ser úteis, referindo-se o arrefecimento do tubo de injeção no reactor. Além disso, as condições de reacção adequadas para os polióis poliméricos em geral e também para os produtos específicos resultantes da mistura da presente invenção, caracterizam-se por uma temperatura de reacção no intervalo entre 100 e 150°C e uma pressão no intervalo entre 30 e 60 psig. De uma forma típica, o produto pode ser tratado depois num passo de remoção em um ou em vários andares em que são removidos os produtos voláteis antes de entrarem num andar que pode ser constituído, essencialmente, por qualquer combinação de meios de filtração e/ou arrefecimento do produto. No caso presente, a percentagem em peso do polímero total no produto foi calculada a partir das concentrações dos monómeros, medidas no poliol polimérico primitivo, antes de ser retirado.

De acordo com a presente invenção, os polióis poliméricos são produzidos, preferencialmente, utilizando uma proporção pequena entre monómero e poliol que deve ser mantida homogeneamente na mistura de reacção durante o processo, Isto é conseguido recorrendo a condições que

permitam uma rápida conversão do monómero em polímero. Na prática, mantém-se uma proporção pequena entre monómero e poliol, no caso de funcionamento contínuo e semi-contínuo, regulando a temperatura e as condições de mistura, e no caso do funcionamento semi-contínuo, acrescentando também, lentamente, os monómeros ao poliol.

O intervalo de temperaturas não é crítico e pode estar compreendidos entre cerca de 100 e cerca de 150°C ou pode até ser maior, de preferência entre cerca de 100 e cerca de 140°C, sendo o intervalo mais preferencial o que está compreendido entre 115 e 125°C. Conforme já se fez observar aqui, o catalisador e a temperatura devem ser escolhidos de tal modo que o catalisador tenha um regime razoável de decomposição relativamente ao tempo de permanência no reactor, no caso de um reactor de fluxo contínuo, ou relativamente ao tempo de carga, no caso de um reactor semi-contínuo.

Um processo contínuo adequado para a preparação dos polióis poliméricos consiste em (1) preparar uma mistura heterogénea do estabilizador pré-formado e facultativamente do diluente líquido, em combinação com um poliol, um monómero etilenicamente insaturado e polimerizável por polimerização radicalar e um iniciador de polimerização de radicais livres, (2) numa zona de reacção mantida a uma temperatura suficiente para iniciar uma reacção de radicais livres, e com uma pressão suficiente para manter apenas fases líquidas na zona de reacção, durante um intervalo de tempo suficiente para que reaja pelo menos a maior parte do monómero etilenicamente insaturado para formar uma mistura heterogénea que contém o poliol polimérico melhorado, os monómeros que não reagiram e o diluente, e retirar os monómeros que não reagiram e o diluente para os separar do poliol polimérico melhorado, para recuperar os monómeros que não reagiram e o diluente. Este processo contínuo permite produzir polióis poliméricos incolores de elevado

teor em sólidos com viscosidades menores e uma boa estabilidade. Este produto revela uma excelente estabilidade e necessita de menos catalisador de radicais livres no processo de produção. Por exemplo, na patente de invenção norte-americana nº 5 196 476 é possível encontrar outros pormenores pertinentes para o processo contínuo de preparação de polióis poliméricos.

As condições de mistura utilizadas são as obtidas quando se utiliza um reactor com mistura de retorno (*v.g.*, um balão agitado ou uma autoclave agitada). Os reactores deste tipo mantêm a mistura de reacção relativamente homogénea e evitam que haja proporções elevadas e localizadas entre monómero e polioliol, tal como acontece nos reactores tubulares quando tais reactores funcionam com a totalidade dos monómeros acrescentada no início da reacção.

Os polióis poliméricos da presente invenção têm uma viscosidade inferior ou igual a:

$$be^{[2,7c]} \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

em que:

b = viscosidade do polioliol de base em centistokes (cSt),

e

c = % em peso de sólidos do polioliol polimérico/(100-% em peso de sólidos no polioliol polimérico).

Os polióis poliméricos da presente invenção são caracterizados, tipicamente, por um índice de OH ≥ 20 , de preferência ≥ 35 e mais preferencialmente ≥ 50 .

Os polióis poliméricos da presente invenção compreendem dispersões em que as partículas de polímero (podendo ser tanto partículas individuais como aglomerados de partículas individuais) têm dimensões relativamente pequenas e possuem, na variante preferencial, dimensões médias ponderadas inferiores a cerca de 10 μm . No entanto, quando são utilizados elevados teores de estireno, as partículas têm tendência para serem maiores; todavia os

polióis poliméricos resultantes são muitíssimo úteis, em particular quando a aplicação de utilização final necessite de um tratamento térmico tão pequeno quanto possível.

A seguir à polimerização, os constituintes voláteis, em particular os provenientes da PCA e dos resíduos de monómeros são geralmente retirados do produto pelo método habitual de destilação hipobárica, facultativamente numa camada fina de um evaporador de película cadente. O produto isento de monómeros pode ser utilizado tal qual ou pode ser filtrado para remoção de quaisquer partículas grandes que possam ter sido criadas.

Na variante preferencial, todo o produto (isto é, 100%) irá passar através do filtro no teste de resistência à filtração (isto é, filtrabilidade) através de uma malha de calibre 150, sendo esse teste descrito em conjunto com os exemplos. Isto garante que os produtos de polióis poliméricos podem ser trabalhados industrialmente com êxito em todos os tipos de sistemas mecânicos relativamente sofisticados presentemente utilizados para a produção em grande escala de produtos de poliuretano, incluindo aqueles em que se pratica a mistura de tipo colisão em que é necessário utilizar filtros que não toleram nenhuma quantidade significativa de partículas relativamente grandes. Além disso, a variante preferencial da presente invenção tem por finalidade produzir PMPO que tenham viscosidades menores e índices de hidroxilo maiores do que os PMPO que são produzidos utilizando outros processos.

Os exemplos subsequentes ilustram melhor e mais minuciosamente a preparação e a utilização das composições da presente invenção. Salvo quando especificado de outro modo, todas as temperaturas estão indicadas em graus Celsius e todas as partes e percentagens são respectivamente partes em peso e percentagens em peso.

EXEMPLOS

Foram utilizados os componentes seguintes nos exemplos experimentais da presente invenção.

Poliol A: é um aducto de óxido de propileno e sorbitol, contendo 8% de óxido de etileno com um índice de hidroxilo igual a 28,

Poliol A de base: é um aducto de óxido de propileno e trimetilol-propano com um índice de hidroxilo igual a cerca de 380 e com uma viscosidade de 660 centistokes (cSt) a 25°C,

Poliol B de base: é um aducto de óxido de propileno e glicerina com um índice de hidroxilo igual a cerca de 238 e com uma viscosidade de 265 cSt a 25°C,

Poliol C de base: é um aducto de óxido de propileno e etileno-glicol com um índice de hidroxilo igual a cerca de 147 e com uma viscosidade de 120 cSt a 25°C,

Poliol D de base: é um aducto de óxido de propileno e glicerina com um índice de hidroxilo igual a cerca de 168 e com uma viscosidade de 240 cSt a 25°C,

Poliol E de base: é um aduto de etileno-glicol com óxido de propileno com um índice de hidroxilo igual a cerca de 111 e com uma viscosidade de 163 cSt a 25°C,

PCA: isopropanol, um agente de controlo do polímero,

S:AN: estireno: acrilonitrilo,

TMI: isocianato de isopropenil-dimetil-benzilo (um isocianato alifático insaturado), comercializado com a marca TMI® por 'Cyttec Industries',

TBPO: peróxido de terc-butilo,

AIBN: 2,2'-azobisisobutironitrilo, um iniciador de polimerização de radicais livres, comercializado com a marca VAZO 64 por E.I. Du Pont de Nemours e Co.,

Viscosidade: as viscosidades foram medidas com um viscosímetro Cannon-Fenske (cSt a 25°C),

Resistência à filtração (isto é filtrabilidade): determina-se a filtrabilidade diluindo uma parte em peso de amostra (v.g., 200 g) de polioliol polimérico com duas partes

em peso de isopropanol anidro (v.g. 400 g) para se eliminar todas as limitações impostas pela viscosidade e utilizando uma quantidade fixa de material calculada relativamente a uma área de secção transversal fixa de um crivo (v.g., com um diâmetro de 1 1/8 polegadas), de tal modo que todas as soluções de poliol polimérico e de isopropanol passem por gravidade através de um crivo de malha 150. O crivo de malha 150 tem uma malha quadrada em que o tamanho médio das aberturas da malha é de 150 μm , sendo um crivo de malha quadrada de calibre 150 da escala de classificação "Standard Tyler".

PROCEDIMENTO GERAL PARA OS MACRÓMEROS

Macrómero A: preparado aquecendo o poliol A (100 partes), o TMI (2 partes) e 100 ppm de catalisador de octoato estanhoso a 75°C durante 2 horas.

PREPARAÇÃO DO ESTABILIZADOR PRÉ-FORMADO (EPF)

Preparou-se o estabilizador pré-formado num sistema de reacção de dois andares constituído por um reactor com depósito agitado continuamente (RDAC) equipado com um rotor de bomba centrífuga e 4 separadores (primeiro andar) e por um reactor de tipo êmbolo (segundo andar). O tempo de residência em cada reactor foi de cerca de 60 minutos. Os reagentes foram bombeados continuamente para o reactor a partir dos depósitos de carga, por meio de uma misturadora estática montada em série e depois, através de um tubo de carga, entraram no reactor, onde ficaram bem misturados. Regulou-se a temperatura da mistura de reacção para o valor de $120 \pm 1^\circ\text{C}$. O produto do reactor do segundo andar escoou-se continuamente através de um regulador de pressão concebido para regular a pressão em cada andar a 65 psig. Depois fez-se passar o produto, isto é, o estabilizador pré-formado, através de um refrigerador, a caminho de um recipiente de

recolha. A formulação do estabilizador pré-formado está indicada no quadro 1.

Quadro 1: Composição do estabilizador pré-formado

	PFS A
Tipo de PCA	isopropanol
Concentração do PCA na carga, % em peso	60,0%
Macrómero	Macrómero A
Concentração do macrómero na carga, % em peso	24,0%
Concentração dos monómeros na carga, % em peso	15,9%
Razão entre estireno/acrilonitrilo na carga, % em peso	50/50
Concentração do TBPO, % em peso	0,1%

No quadro anterior, as concentrações apresentadas em percentagem em peso tem por base a carga total.

PREPARAÇÃO DO POLIOL POLIMÉRICO

Esta série de exemplos descreve a preparação dos polióis poliméricos. Os polióis poliméricos foram preparados num sistema de reacção de dois andares constituído por um reactor com depósito agitado continuamente (RDAC) equipado com um rotor de bomba centrífuga e 4 separadores (primeiro andar) e um reactor de tipo êmbolo (segundo andar). O tempo de residência em cada reactor foi de cerca de 60 minutos. Os reagentes foram bombeados continuamente para os depósitos de carga através de uma misturadora estática montada em série e depois, através de um tubo de carga, foram introduzidos no reactor, onde ficaram bem misturados. Regulou-se a temperatura da mistura de reacção para $115 \pm 1^\circ\text{C}$. O produto proveniente do reactor do segundo andar escoou-se continuamente através de um regulador de pressão concebido para regular a pressão em cada andar a 45 psig. Depois fez-se passar o produto, isto é, o poliol polimérico, através de um refrigerador para dentro de um recipiente de recolha. O produto bruto foi objecto de uma operação de separação hipobárica para remoção dos componentes voláteis. Calculou-se a percentagem em peso total de polímero

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o IEP não assume nenhuma responsabilidade.

Patentes de invenção citadas na descrição

- US RE28715 E [0003]
- US 3383351 A [0003]
- US RE29118 E [0003]
- US 3304273 A [0003]
- US 4522976 A [0010]
- US 4690956 A [0011]
- US 3073788 A [0030]
- US 4148840 A, Shah [0033]
- US 5196476 A, Simroth [0033] [0039] [0074]
- US 5364906 A, Critchfield [0033]
- US 5990185 A, Fogg [0033] [0037]
- US 6013731 A, Holeschovsky [0033]
- US 6455603 A, Fogg [0033]
- US 4883832 A, Cloetens [0036]
- US 4521546 A [0041]
- US 4242249 A [0050]
- US 3953393 A [0065]
- US 4119586 A [0065]
- US 4463107 A [0065]
- US 5324774 A [0065]
- US 5814699 A [0065]
- US 6624209 B [0065]

Lisboa, 24.02.2009

REIVINDICAÇÕES

1. Poliol polimérico de fraca viscosidade e estável que possui um índice de hidroxilo ≥ 20 e uma viscosidade inferior ou igual a:

$$be^{[2,7c]}$$

em que:

b representa a viscosidade do poliol de base,

e

c representa o valor [% em peso de sólidos no poliol polimérico/(100-% em peso de sólidos no poliol polimérico)],

com um teor em sólidos compreendido entre 30% e 65% em peso, com base no peso total do poliol polimérico, que pode ser obtido fazendo reagir:

(A) um poliol de base com um índice de hidroxilo compreendido entre 60 e 1900, uma funcionalidade entre 1 e 10 e um peso equivalente (média em número) entre 30 e 900,

(B) um estabilizador pré-formado, que pode ser obtido fazendo reagir um macrómero que contenha uma insaturação reactiva, com um ou vários monómeros, e

(C) pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de

(D) um iniciador de polimerização por radicais livres, e

(E) pelo menos um agente de controlo do polímero seleccionado entre álcoois mono-hidroxilados, hidrocarbonetos aromáticos e éteres.

2. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, que é **caracterizado por** um índice de hidroxilo pelo menos igual a 35.

3. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que (A) o referido poliol de base possui um índice de hidroxilo compreendido entre 70 e 600, uma funcionalidade entre 2 e 6 e um peso equivalente entre 100 e 600.

4. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que (A) o referido poliol de base possui um índice de OH compreendido entre 90 e 400, uma funcionalidade entre 2 e 3 e um peso equivalente entre 200 e 500.

5. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que (C) o referido monómero etilenicamente insaturado é constituído por uma mistura de estireno e de acrilonitrilo.

6. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que o estireno e o acrilonitrilo estão presentes numa proporção em peso compreendida entre 80:20 e 40:60.

7. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que (D) o referido iniciador de polimerização por radicais livres é seleccionado entre o conjunto constituído por compostos de grupo azo, grupos peróxido e suas misturas.

8. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 7, em que os referidos compostos do grupo azo são seleccionados entre o conjunto constituído por azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) e suas misturas.

9. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 7, em que os referidos compostos peróxido são seleccionados entre o conjunto constituído por peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, persulfatos, perboratos, percarbonatos e suas misturas.

10. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, em que o referido agente de controlo do polímero compreende um ou vários álcoois que contêm pelo menos um átomo de carbono.

11. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 10, em que o referido agente de controlo do polímero é o isopropanol.

12. Poliol polimérico de baixa viscosidade e estável de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** possuir um índice de hidroxilo pelo menos igual a 50.

13. Processo para a preparação de um poliol polimérico de baixa viscosidade e estável que possui um índice de hidroxilo ≥ 20 , uma viscosidade que é inferior ou igual a:

$$b e^{[2,7c]}$$

em que:

b representa a viscosidade do poliol de base,

e

c representa o valor [% em peso de sólidos no poliol polimérico/(100-% em peso de sólidos no poliol polimérico)],

com um teor em sólidos compreendido entre 30% e 65% em peso, com base no peso total do poliol polimérico, o qual consiste em

(1) fazer reagir:

(A) um poliol de base com um índice de hidroxilo compreendido entre 60 e 1900, uma funcionalidade entre 1 e 10 e um peso equivalente (média em número) entre 30 e 900,

(B) um estabilizador pré-formado, que pode ser obtido fazendo reagir um macrómero que contenha um insaturação reactiva, com um ou vários monómeros, e

(C) pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, na presença de

(D) um iniciador de polimerização por radicais livres, e

(E) pelo menos um agente de controlo do polímero, seleccionado entre álcoois mono-hidroxilados, hidrocarbonetos aromáticos e éteres.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que o poliol polimérico de baixa viscosidade e estável é **caracterizado por** um índice de hidroxilo pelo menos igual a 35.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que (A) o referido poliol de base possui um índice de hidroxilo compreendido entre 70 e 600, uma funcionalidade entre 2 e 3 e um peso equivalente entre 100 e 600.

16. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que (A) o referido poliol de base possui um índice de OH compreendido entre 90 e 400, uma funcionalidade entre 2 e 6 e um peso equivalente entre 200 e 500.

17. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que (C) o referido monómero etilenicamente insaturado é constituído por uma mistura de estireno e de acrilonitrilo.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, em que o estireno e o acrilonitrilo estão presentes numa proporção em peso compreendida entre 80:20 e 40:60.

19. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que (D) o referido iniciador de polimerização por radicais livres é seleccionado entre o conjunto constituído por compostos de grupo azo, grupos peróxido e suas misturas.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, em que os referidos compostos do grupo azo são seleccionados entre o conjunto constituído por azobis(isobutironitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo) e suas misturas.

21. Processo de acordo com a reivindicação 19, em que os referidos compostos peróxido são seleccionados entre o conjunto constituído por peróxidos de acilo, peróxidos de alquilo, persulfatos, perboratos, percarbonatos e suas misturas.

22. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que o referido agente de controlo do polímero compreende um ou vários álcoois que contêm pelo menos um átomo de carbono.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22, em que o referido agente de controlo do polímero é o isopropanol.

24. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que o referido poliol polimérico de baixa viscosidade e estável é **caracterizado por** um índice de hidroxilo pelo menos igual a 50.

25. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que o processo é semi-contínuo.

26. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que o processo é contínuo.

Lisboa, 24.02.2009