



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

(11) BR 112019013260-0 B1



(22) Data do Depósito: 27/12/2017

(45) Data de Concessão: 27/12/2022

(54) Título: ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO, ARTIGO COMPÓSITO, PRANCHA DE SURFE, MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO E SISTEMA DE POLIURETANO PARA USO NA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO PARA UMA PRANCHA DE SURFE

(51) Int.Cl.: C08G 18/66; C08G 18/76; C08G 18/10; C08G 18/32; C08G 18/48.

(30) Prioridade Unionista: 27/12/2016 US 62/439,186.

(73) Titular(es): BASF SE.

(72) Inventor(es): CHULHOON JANG; JOSEPH OGONOWSKI; ACHARA BOWORNPRASIRTKUL.

(86) Pedido PCT: PCT US2017068512 de 27/12/2017

(87) Publicação PCT: WO 2018/125907 de 05/07/2018

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/06/2019

(57) Resumo: Um artigo de espuma de poliuretano compreende o produto da reação de um componente isocianato e uma composição reativa a isocianato na presença de um agente de expansão. O componente isocianato inclui um pré-polímero de isocianato compreendendo o produto da reação de um primeiro poliol poliéter e um di-isocianato de difenilmetileno. A composição reativa a isocianato compreende um segundo poliol poliéter que possui grupos hidroxila terminais secundários e um poliol poliéter catalítico iniciado por amina que possui grupos hidroxila primários. Um método para a fabricação do artigo de espuma de poliuretano compreende as etapas de reação do primeiro poliol poliéter e di-isocianato de difenilmetileno para formar o pré-polímero de isocianato e a reação do pré-polímero de isocianato com a composição reativa a isocianato na presença do agente de expansão para formar o artigo de espuma de poliuretano.

**“ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO, ARTIGO COMPÓSITO,
PRANCHA DE SURFE, MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO
DE ESPUMA DE POLIURETANO E SISTEMA DE POLIURETANO PARA
USO NA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO
PARA UMA PRANCHA DE SURFE”**

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se de modo geral a um artigo de espuma de poliuretano e a um método para formar o artigo de espuma de poliuretano. Mais especificamente, a presente invenção refere-se a um método de formação de um artigo de espuma de poliuretano compreendendo o produto da reação de uma composição reativa a isocianato e um componente isocianato, na presença de um agente de expansão.

2. DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA RELACIONADO

[002] O uso de artigos de espuma de poliuretano em transportes, edifícios, esportes e outras indústrias já é bem conhecido no estado da técnica. Na indústria esportiva, os artigos de espuma de poliuretano são utilizados para produzir pranchas de surfe. Como pranchas de surfe, os artigos de espuma de poliuretano proporcionam excelente flutuação combinada com excelente resistência e durabilidade.

[003] Tal como conhecido no estado da técnica, os artigos de espuma de poliuretano são formados pela reação exotérmica de uma composição de resina reativa a isocianato e um isocianato na presença de um agente de expansão. A composição de resina reativa a isocianato, o isocianato e o agente de expansão, coletivamente conhecidos como sistema de poliuretano, são selecionados para aperfeiçoar a eficiência de fabricação e as propriedades de desempenho do artigo de espuma de poliuretano para um uso particular. Por exemplo, ao utilizar a espuma de poliuretano para uma prancha

de surfe, os componentes do sistema de poliuretano são selecionados para eficiência de moldagem e para produzir um artigo de espuma de poliuretano (por exemplo, uma prancha de surfe) com excepcional fluabilidade, resistência, durabilidade, cor, estabilidade de cor e outras propriedades de desempenho.

[004] Em aplicações de pranchas de surfe, a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato são tipicamente misturados na presença do agente de expansão para formar uma mistura de reação, a qual é injetada em um molde e reage para formar o bloco bruto de pranchas de surfe. Em aplicações anteriores de pranchas de surfe, tem-se utilizado o di-isocianato de tolueno para formar os blocos flutuantes de pranchas de surfe com excelente resistência e cor (isto é, cor branca). No entanto, preocupações de segurança e meio ambiente começaram a impedir que os fabricantes de pranchas de surfe utilizem o di-isocianato de tolueno.

[005] Recentemente, os fabricantes de pranchas de surfe tentaram utilizar di-isocianato de difenilmetano monomérico e polimérico, di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de isoforona e outros isocianatos para a produção dos blocos de pranchas de surfe. Muitas dessas tentativas falharam. Por exemplo, o uso de di-isocianato de difenilmetano monomérico e polimérico faz frequentemente com que os blocos brutos das pranchas de surfe descorem, partam, ressequem, queimem, adiram ao molde e apresentem outros problemas associados com uma exotérmica descontrolada gerada durante a formação dos blocos das pranchas de surfe. Além disso, uma vez formadas, os blocos de prancha de surfe formados com di-isocianato de difenilmetano monomérico e polimérico podem exibir fraca resistência e estabilidade de cor.

[006] Para esta finalidade, foram desenvolvidos vários sistemas de poliuretano que não utilizam di-isocianato de tolueno na tentativa de

produzir blocos de pranchas de surfe. Apesar deste desenvolvimento, continua a ser necessário melhorar ainda mais os sistemas de poliuretano e os blocos brutos de pranchas formados a partir destes.

DESCRIÇÃO RESUMIDA E VANTAGENS DA INVENÇÃO

[007] O presente objeto da invenção provê um artigo de espuma de poliuretano compreendendo o produto da reação de um componente isocianato e uma composição reativa a isocianato na presença de um agente de expansão. O componente isocianato inclui um pré-polímero de isocianato compreendendo o produto da reação de um primeiro poliol poliéter e um di-isocianato de difenilmetileno. A composição reativa a isocianato compreende um segundo poliol poliéter que possui grupos hidroxila terminais secundários e um poliol poliéter catalítico iniciado por amina que possui grupos hidroxila primários.

[008] A presente invenção também provê um método para fabricação do artigo de espuma de poliuretano compreendendo as etapas de reação do primeiro poliol poliéter e di-isocianato de difenilmetileno para formar o pré-polímero de isocianato e reação do pré-polímero de isocianato com a composição reativa a isocianato na presença do agente de expansão para formar o artigo de espuma de poliuretano.

[009] De modo vantajoso, o artigo de espuma de poliuretano pode ser produzido de forma segura e eficiente para produzir um artigo de espuma de poliuretano (por exemplo, uma prancha de surfe) que possui excepcional fluatuabilidade, resistência, durabilidade, cor, estabilidade de cor e outras propriedades de desempenho.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[010] É divulgado um artigo de espuma de poliuretano. O artigo de espuma de poliuretano resulta de uma reação exotérmica de um sistema de poliuretano compreendendo uma composição de resina reativa a isocianato e

um componente isocianato na presença de um agente de expansão. O artigo de espuma de poliuretano da presente invenção é tipicamente utilizado como um bloco bruto para prancha de surfe. Entretanto, deve ser compreendido que a espuma de poliuretano rígida da divulgação da invenção também pode ser utilizada para muitas outras aplicações diferentes.

[011] O presente objeto da invenção provê um artigo de espuma de poliuretano compreendendo o produto da reação de um componente isocianato e uma composição reativa a isocianato na presença de um agente de expansão. O componente isocianato inclui um pré-polímero de isocianato compreendendo o produto da reação de um primeiro poliol poliéter e um diisocianato de difenilmetileno. A composição reativa a isocianato compreende um segundo poliol poliéter que possui grupos hidroxila terminais secundários e um poliol poliéter catalítico iniciado por amina que possui grupos hidroxila primários. A composição de resina reativa a isocianato não reagida, o componente isocianato e o agente de expansão são coletivamente referidos como um sistema de poliuretano.

[012] O artigo de espuma de poliuretano inclui o produto de reação do componente isocianato e a composição reativa a isocianato na presença do agente de expansão, ou seja, o pré-polímero de isocianato e os polióis do componente reativo a isocianato reagem quimicamente na presença do agente de expansão. A presente descrição também descreve um sistema de poliuretano compreendendo o componente isocianato e o componente reativo a isocianato. O sistema é tipicamente fornecido em dois ou mais componentes discretos, tais como o componente isocianato e a composição reativa a isocianato (ou resina), ou seja, como um sistema de dois componentes (ou 2K), que está adicionalmente descrito abaixo. Deve-se compreender que a referência ao componente isocianato e composição reativa a isocianato aqui utilizados é meramente para fins de estabelecer um ponto de referência para a

colocação dos componentes individuais do sistema, e estabelecer uma base de partes em peso. Assim, não deve ser interpretado que presente divulgação está limitada apenas a um sistema 2K. Por exemplo, os componentes individuais do sistema podem ser mantidos distintos um do outro e misturados individualmente antes da aplicação. Como outro exemplo, um componente tipicamente incluído (e descrito no presente como tal) na composição reativa a isocianato pode ser misturado e utilizado com o componente isocianato.

[013] O artigo de espuma de poliuretano da presente invenção tem tipicamente um teor de células fechadas superior a cerca de 85%, alternativamente cerca de 85% a cerca de 95%, quando testado de acordo com a norma ASTM D2856-94.

[014] O artigo de espuma de poliuretano da presente divulgação tem tipicamente uma densidade de cerca de 16 a cerca de 240, de cerca de 24 a cerca de 80, de cerca de 28 a cerca de 60, de cerca de 40 a cerca de 60, de cerca de 47 a cerca de 52 kg/m³ quando testado de acordo com norma ASTM D1622-14.

[015] O artigo de espuma de poliuretano da presente invenção pode ser descrito como uma “espuma rígida de poliuretano”. A terminologia “espuma rígida de poliuretano” descreve uma classe particular de espuma de poliuretano e contrasta com a espuma flexível de poliuretano. A espuma rígida de poliuretano é geralmente não porosa, possuindo células fechadas e características elásticas mínimas, enquanto a espuma flexível de poliuretano é geralmente porosa e tem células abertas.

COMPONENTE ISOCIANATO

[016] O sistema de poliuretano da presente divulgação inclui o componente isocianato. O componente isocianato inclui o pré-polímero de isocianato. O pré-polímero de isocianato compreende o produto da reação do primeiro poliol poliéter e o di-isocianato de difenilmetileno. Em alguns exemplos

de realização, o pré-polímero de isocianato consiste essencialmente no produto da reação do primeiro poliol poliéter e do di-isocianato de difenilmetileno na presença de vários aditivos. Em alguns exemplos de realização, o pré-polímero de isocianato consiste do produto da reação do primeiro poliol poliéter e do di-isocianato de difenilmetileno.

[017] Os polióis de poliéter aqui descritos e adequados para os propósitos da presente invenção incluem, mas não se limitam a, produtos obtidos pela polimerização de um óxido cíclico (ou seja, um óxido de alquilenos), por exemplo, óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO) ou tetrahidrofurano na presença de iniciadores polifuncionais. Os compostos iniciadores adequados contêm uma pluralidade de átomos de hidrogênio ativos e incluem água, butanodiol, etilenoglicol, propilenoglicol (PG), dietilenoglicol, trietilenoglicol, dipropilenoglicol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, tolueno diamina, dietil tolunodiamina, fenildiamina, difenilmetano diamina, etilenodiamina, ciclohexanodiamina, ciclohexano dimetanol, resorcinol, bisfenol A, glicerol, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol e combinações dos mesmos.

[018] Para este fim, os polióis poliéteres aqui descritos incluem uma pluralidade de grupos alquilenoxi. O termo grupo alquilenoxi descreve um *mer*, ou unidade. O grupo alquilenoxi é a unidade que resulta da polimerização do óxido de alquilenos, por exemplo, grupos EO, grupos PO e grupos BO. Se referenciado, a quantidade de grupos alquilenoxi nos polióis poliéteres é referenciada em partes em peso, com base no peso total dos grupos alquilenoxi utilizados para formar o poliol poliéter. A pluralidade de grupos alquilenoxi pode ser arranjada para formar polióis poliéteres que são descritos como polióis que possuem grupos alquilenoxi aleatórios (que formam segmentos heteréticos), polímeros possuindo grupos alquilenoxi repetidos, e polímeros possuindo grupos alquilenoxi bloqueados. A pluralidade de cadeias

laterais poliméricas possui capeamentos de extremidades (*end caps*) alcóxila selecionados a partir do grupo de *end caps* etilenoxi, *end caps* propilenoxi, *end caps* butilenoxi e combinações dos mesmos. A quantidade de capeamento de extremidades (*end caps*) alquilenoxi nos polióis poliéteres é referida em percentagem (%), com base no número total de protetores de extremidade em uma determinada amostra de poliál poliéter.

[019] Com referência agora ao primeiro poliál poliéter, o primeiro poliál poliéter tem tipicamente uma funcionalidade superior a cerca de 2, alternativamente superior a cerca de 3, alternativamente de cerca de 2 a cerca de 5, alternativamente de cerca de 3 a cerca de 5, alternativamente cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 200 a cerca de 900, alternativamente de cerca de 300 a cerca de 700, alternativamente de cerca de 300 a cerca de 500, alternativamente de cerca de 350 a cerca de 450 g/mol; um valor de hidroxila de cerca de 30 a cerca de 1100, alternativamente de cerca de 400 a cerca de 900, alternativamente de cerca de 435 a cerca de 570, alternativamente de cerca de 435 a cerca de 465, alternativamente de cerca de 540 a cerca de 570 mg KOH/g; e uma viscosidade a 20°C de cerca de 1.000 a cerca de 8.000, alternativamente de cerca de 4.000 a cerca de 6.000, alternativamente de cerca de 4.800 a cerca de 5.600, cps quando testada de acordo com norma ASTM D2196-15. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[020] Em alguns exemplos de realização, o primeiro poliál poliéter é iniciado por pentaeritritol. Um iniciador, também referido como ativador, funciona como uma base de reação para compostos, tais como óxidos de alquilenos, que são polimerizados para formar polióis, e também serve para ancorar polióis durante a formação. O primeiro poliál poliéter destes exemplos de realização pode compreender grupos EO, PO e/ou BO e possui várias

percentagens de capeamento (*capping*) de PO. O primeiro poliol poliéter tem cerca de mais de 90, alternativamente mais de 95, alternativamente mais de 99, alternativamente cerca de 100% de *capping* de PO. Mais especificamente, “cerca de” 100% de *capping* de PO, entende-se que todo *capping* pretendido do primeiro poliol poliéter é um *capping* de PO, sendo qualquer *capping* não EO resultante de quantidades vestigiais de outros óxidos de alquilenos ou outras impurezas. Assim, o *capping* é tipicamente cerca de 100% de *capping* de PO, mas pode ser ligeiramente inferior, tal como pelo menos cerca de 99% de *capping* de PO, dependendo das variáveis do processo e da presença de impurezas durante a produção do primeiro poliol poliéter.

[021] Em um exemplo de realização, o primeiro poliol poliéter é um poliol poliéter iniciado por pentaeritritol com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 400 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 555 mg de KOH/g.

[022] Referindo-se agora ao di-isocianato de difenilmetileno, o di-isocianato de difenilmetileno é um líquido com um teor de NCO (% em peso) de cerca de 33,5. A determinação do teor de NCO (% NCO) é realizada por uma análise de titulação química padrão conhecida pelos técnicos hábeis no assunto. O di-isocianato de difenilmetileno inclui isômeros selecionados a partir do grupo do isômero 2,2', isômero 2,4' e isômero 4,4'.

[023] Em alguns exemplos de realização, o di-isocianato de difenilmetileno compreende: menos de 12, alternativamente menos de 10, alternativamente menos de 5, alternativamente menos de 1, alternativamente cerca de 0, alternativamente de cerca de 2 a cerca de 12% em peso de isômero-2,2'; superior a 40, alternativamente de cerca de 0 a 90, alternativamente de cerca de 20 a 60, alternativamente de cerca de 40 a 55, alternativamente cerca de 50% em peso de isômero-2,4'; e acima de 40, alternativamente de cerca de 0 a 90, alternativamente de cerca de 20 a 60,

alternativamente cerca de 40 a 55, alternativamente cerca de 50% em peso de isômero 4,4', sendo a % em peso baseada no peso total do di-isocianato de difenilmetileno. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[024] Em um exemplo de realização, o di-isocianato de difenilmetileno compreende: menos de 10% em peso do isômero 2,2'; de cerca de 40 a cerca de 60% em peso do isômero 2,4'; e de cerca de 40 a cerca de 60% em peso do isômero 4,4', sendo a % em peso baseada no peso total do di-isocianato de difenilmetileno. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[025] Em um exemplo de realização, o di-isocianato de difenilmetileno compreende: quantidades vestigiais (por exemplo, menos de 1, a menos de 0,5% em peso) do isômero 2,2'; cerca de 50% em peso (por exemplo, $50 \pm 0,5$, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,% em peso) do isômero 2,4'; e cerca de 50% em peso (por exemplo, $50 \pm 0,5$, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,% em peso) do isômero 4,4'.

[026] Em outro exemplo de realização, o di-isocianato de difenilmetileno inclui cerca de 50% em peso de isômero de 2,4' com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno com o outro cerca de 50% compreendendo qualquer combinação de isômero de isômero 2,2' e 4,4'.

[027] Tal como exposto acima, o pré-polímero de isocianato compreende o produto da reação do primeiro poliálcool poliéter e o di-isocianato de difenilmetileno. Em diversos exemplos de realização, o primeiro poliálcool poliéter está presente no pré-polímero de isocianato em uma quantidade de cerca de 2 a cerca de 20, alternativamente de cerca de 5 a cerca de 15, alternativamente de cerca de 7 a cerca de 10% em peso com base no peso total de o referido

pré-polímero de isocianato e o referido di-isocianato de difenilmetileno está presente no referido pré-polímero de isocianato em uma quantidade de cerca de 80 a cerca de 98, alternativamente de cerca de 85 a cerca de 95, alternativamente de cerca de 90 a cerca de 93% em peso com base no peso total do referido pré-polímero de isocianato. Evidentemente, o pré-polímero de isocianato compreende o produto da reação do primeiro poliol poliéter e do di-isocianato de difenilmetileno, e os intervalos acima são essencialmente, ou podem ser considerados de maneira alternativa, as quantidades do primeiro poliol poliéter e di-isocianato de difenilmetileno que reagiram e formaram o pré-polímero de isocianato. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[028] Além disso, são contemplados na presente invenção exemplos de realização em que o pré-polímero de isocianato compreende o produto da reação de mais do que um isocianato (por exemplo, diferentes isocianatos além do di-isocianato de difenilmetileno) e/ou mais do que um poliol (por exemplo, diferentes polióis além do primeiro poliol poliéter). Em tais exemplos de realização, a quantidade total de todos os polióis incluídos está dentro dos intervalos acima.

[029] A reação química do primeiro poliol poliéter e do di-isocianato de difenilmetileno para formar o pré-polímero de isocianato pode ser realizada na presença de um ou mais aditivos. Os aditivos adequados para os propósitos da presente invenção incluem, mas não se limitam a, catalisadores, extensores de cadeia, reticulantes, terminadores de cadeia, inibidores de reação, aditivos de processamento, plastificantes, promotores de adesão, antioxidantes, antiespumantes, agentes antiespuma, removedores de água, peneiras moleculares, sílicas pirogênicas, estabilizadores de luz ultravioleta, cargas, agentes tixotrópicos, silicones, corantes, diluentes inertes e

combinações destes. Em alguns exemplos de realização, a reação ocorre na presença de um inibidor de reação, tal como cloreto de benzoíla e/ou um plastificante, tal como fosfito de tributíla. Se incluído, o aditivo pode ser incluído na composição de resina reativa a isocianato em diversas quantidades. Por exemplo, em quantidades inferiores a 5, 4, 3, 2, 1, 0,5, 0,1, 0,05, de 0,005 a 0,03% em peso com base no peso total dos reagentes utilizados para formar o pré-polímero ou com base no peso total do pré-polímero.

[030] Em muitos exemplos de realização, o pré-polímero de isocianato tem uma gravidade específica compreendida entre cerca de 1,05 a 1,10 g/cm³ e é um líquido a 25°C. Além disso, em muitos desses exemplos de realização, o pré-polímero de isocianato tem uma viscosidade de cerca de 900 a cerca de 1300, alternativamente de cerca de 900 a cerca de 1300 cps a 25°C. Além disso, em muitos desses exemplos de realização, o pré-polímero de isocianato tem um teor de NCO de cerca de 15 a cerca de 40, alternativamente de cerca de 20 a cerca de 30, alternativamente de cerca de 26 a cerca de 28% em peso. A determinação do teor de NCO (% NCO) é realizada por uma análise de titulação química padrão conhecida pelos técnicos hábeis no assunto. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[031] Em alguns exemplos de realização, o componente isocianato inclui um ou mais tipos de isocianatos suplementares. O isocianato suplementar pode ser um poli-isocianato com dois ou mais grupos funcionais, por exemplo, dois ou mais grupos funcionais NCO. Os isocianatos suplementares adequados para os propósitos da presente divulgação incluem, mas não estão limitados a, isocianatos alifáticos e aromáticos. Em diversos exemplos de realização, o isocianato suplementar é selecionado a partir do grupo de di-isocianatos de difenilmetano (MDIs), di-isocianatos de

difenilmetano poliméricos (pMDIs), di-isocianatos de tolueno (TDIs), di-isocianatos de hexametileno (HDIs), di-isocianatos de isoforona (IPDIs) e combinações dos mesmos.

[032] O isocianato suplementar pode ser um pré-polímero de isocianato suplementar que é diferente do pré-polímero de isocianato mencionado acima. O pré-polímero de isocianato suplementar é tipicamente um produto da reação de um isocianato e um poliol e/ou uma poliamina. O isocianato utilizado no pré-polímero de isocianato suplementar pode ser qualquer isocianato descrito acima. O poliol utilizado para formar o pré-polímero de isocianato suplementar é tipicamente selecionado a partir do grupo de etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, butanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trietanolamina, pentaeritritol, sorbitol, biopolióis e combinações dos mesmos. A poliamina utilizada para formar o pré-polímero é tipicamente selecionada a partir do grupo de etilenodiamina, tolueno diamina, diaminodifenilmetano e poliaminas de polimetileno polifenileno, aminoálcoois e suas combinações. Exemplos de aminoalcoóis adequados incluem etanolamina, dietanolamina, trietanolamina e suas combinações.

[033] Isocianatos suplementares específicos que podem ser utilizados para os propósitos da presente divulgação incluem, mas não se limitam a, di-isocianato de toluileno; di-isocianato de 4,4'-difenilmetano; di-isocianato de m-fenileno; di-isocianato de 1,5-naftaleno; 4-cloro-1; di-isocianato de 3-fenileno; di-isocianato de tetrametileno; di-isocianato de hexametileno; di-isocianato de 1,4-diciclo-hexila; di-isocianato de 1,4-ciclo-hexila, tri-isocianato de 2,4,6-toluileno, 2,4-di-isocianato de 1,3-di-isopropilfenileno; 2,4-di-isocianato de 1-metil-3,5-dietilfenileno; 2,4-di-isocianato de 1,3,5-trietilfenileno; 2,4-di-isocianato de 1,3,5-tri-isopropil-fenileno; 4,4'-di-isocianato de 3,3'-dietilbisfenila; 4,4'-di-isocianato de 3,5,3',5'-tetraetil-difenilmetano; 4,4'-di-isocianato de 3,5,3',5'-tetraisopropildifenilmetano; 2,5-di-isocianato de 1-etil-4-etoxi-fenila;

2,4,6-tri-isocianato de 1,3,5-trietilbenzeno; 2,4,6-tri-isocianato de 1-etil-3,5-di-isopropilbenzeno e 2,4,6-tri-isocianato de 1,3,5-tri-isopropilbenzeno.

[034] O componente isocianato pode compreender um ou mais aditivos. Os aditivos podem ser incluídos no componente isocianato como parte do pré-polímero de isocianato ou podem ser adicionados ao pré-polímero de isocianato para uma finalidade específica. Aditivos adequados para os propósitos da presente invenção incluem quaisquer aditivos descritos na presente invenção, bem como outros aditivos conhecidos no estado da técnica.

COMPOSIÇÃO REATIVA A ISOCIANATO

[035] O sistema de poliuretano da presente invenção compreende a composição de resina reativa a isocianato. A composição reativa a isocianato compreende um segundo poliol poliéter que possui grupos hidroxila terminais secundários, opcionalmente um terceiro poliol poliéter, e um poliol poliéter catalítico iniciado por amina que possui grupos hidroxila primários.

[036] Com referência agora ao segundo poliol poliéter, o segundo poliol poliéter tem tipicamente uma funcionalidade superior a cerca de 4, alternativamente superior a cerca de 5, alternativamente de cerca de 4 a cerca de 8, alternativamente de cerca de 5 a cerca de 7, alternativamente cerca de 6; um peso molecular médio ponderal de cerca de 400 a cerca de 2.000, alternativamente de cerca de 500 a cerca de 900, alternativamente de cerca de 600 a cerca de 800, alternativamente de cerca de 650 a cerca de 725, g/mol; um valor de hidroxila de cerca de 30 a cerca de 1100, alternativamente de cerca de 300 a cerca de 900, alternativamente de cerca de 400 a cerca de 600, alternativamente de cerca de 450 a cerca de 550, mg de KOH/g; e uma viscosidade a 25°C de cerca de 15.000 a cerca de 30.000, alternativamente de cerca de 20.000 a cerca de 24.000, alternativamente de cerca de 21.000 a cerca de 23.000, cps quando testados de acordo com a norma ASTM D2196-

15. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[037] Em alguns exemplos de realização, o segundo polioli poliéter é iniciado por sorbitol. Um iniciador, também referido como ativador, funciona como uma base de reação para compostos, tais como óxidos de alquilenos, que são polimerizados para formar polióis, e também serve para ancorar polióis durante a formação. O segundo polioli poliéter destes exemplos de realização pode compreender grupos EO, PO e/ou BO e possui várias percentagens de *capping* de PO. O segundo polioli poliéter tem cerca de mais de 90, alternativamente mais de 95, alternativamente mais de 99, alternativamente cerca de 100% de *capping* de PO. Mais especificamente, “cerca de” 100% de *capping* de PO, entende-se que todo *capping* pretendido do segundo polioli poliéter é um *capping* de PO, sendo qualquer outro *capping* não PO resultante de quantidades vestigiais de outros óxidos de alquilenos ou outras impurezas. Assim, o capeamento (*capping*) é tipicamente cerca de 100% de *capping* de PO, mas pode ser ligeiramente inferior, tal como pelo menos cerca de 99% de *capping* de PO, dependendo das variáveis do processo e da presença de impurezas durante a produção do segundo polioli poliéter.

[038] Cerca de 100% do *capping* de PO proporciona substancialmente (cerca de 100%) todos os grupos hidroxila secundários, que tipicamente reagem mais lentamente do que os grupos hidroxila primários e produzem uma exotermia mais controlada. Em outras palavras, o segundo polioli poliéter possuindo cerca de 100% de *capping* de PO tipicamente também reage mais lentamente do que um polioli com *capping* de EO, uma vez que um polioli com *capping* de PO é estericamente impedido e um polioli com *capping* de EO não é estereoquimicamente impedido.

[039] Em um exemplo de realização, o segundo poliálcool poliéter é um poliálcool poliéter iniciado por sorbitol com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 6; um peso molecular médio ponderal de cerca de 687 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 490 mg de KOH/g.

[040] Em diversos exemplos de realização, o segundo poliálcool poliéter está presente na composição reativa a isocianato em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 90, alternativamente de cerca de 20 a cerca de 70, alternativamente de cerca de 20 a cerca de 60, alternativamente de cerca de 30 a cerca de 50 alternativamente de cerca de 35 a cerca de 45% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[041] Com relação ao terceiro poliálcool poliéter, se incluído, o terceiro poliálcool poliéter é diferente do segundo poliálcool poliéter. O terceiro poliálcool poliéter tem tipicamente uma funcionalidade superior a cerca de 2, alternativamente de cerca de 2 a cerca de 4, alternativamente cerca de 3; um peso molecular médio ponderal de cerca de 300 a cerca de 1.500, alternativamente de cerca de 400 a cerca de 1.300, alternativamente de cerca de 500 a cerca de 1.100, alternativamente de cerca de 600 a cerca de 800, alternativamente de cerca de 650 a cerca de 750 g/mol; um valor de hidroxila entre cerca de 100 e cerca de 400, alternativamente entre cerca de 150 e cerca de 300, alternativamente entre cerca de 200 e cerca de 260, mg de KOH/g; e uma viscosidade a 25°C de cerca de 200 a cerca de 1.000, alternativamente de cerca de 200 a cerca de 500, alternativamente de cerca de 250 a cerca de 300, cps quando testada de acordo com a norma ASTM D2196-15. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[042] Em alguns exemplos de realização, o primeiro polioli poliéter é iniciado por glicerina. Um iniciador, também referido como ativador, funciona como uma base de reação para compostos, tais como óxidos de alquilenos, que são polimerizados para formar polióis, e também serve para ancorar polióis durante a formação. O terceiro polioli poliéter destes exemplos de realização pode compreender grupos EO, PO e/ou BO e possui várias percentagens de *capping* de PO. O terceiro polioli poliéter tem cerca de mais de 90, alternativamente mais de 95, alternativamente mais de 99, alternativamente cerca de 100% de *capping* de PO. Mais especificamente, “cerca de” 100% de *capping* de PO, entende-se que todo *capping* pretendido do terceiro polioli poliéter seja um *capping* de PO, sendo outro qualquer *capping* não PO resultante de quantidades vestigiais de outros óxidos de alquilenos ou outras impurezas. Assim, o *capping* é tipicamente cerca de 100% de *capping* de PO, mas pode ser ligeiramente inferior, tal como pelo menos cerca de 99% de *capping* de PO, dependendo das variáveis do processo e da presença de impurezas durante a produção do terceiro polioli poliéter.

[043] Cerca de 100% do *capping* de PO proporciona substancialmente (cerca de 100%) todos os grupos hidroxila secundários, que tipicamente reagem mais lentamente do que os grupos hidroxila primários e produzem uma exotermia mais controlada. Em outras palavras, o terceiro polioli poliéter possuindo cerca de 100% de *capping* de PO tipicamente também reage mais lentamente do que um polioli com capeamento da extremidade (*end-capping*) de EO, uma vez que um polioli com *capping* de PO é estericamente impedido e um polioli com *capping* de EO não é estereoquimicamente impedido.

[044] Em um exemplo de realização, o terceiro polioli poliéter é um polioli poliéter iniciado por glicerina com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 3; um peso molecular médio ponderal de cerca de

700 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 222 a cerca de 237 mg de KOH/g.

[045] Em diversos exemplos de realização, o terceiro poliálcool poliéter está presente na composição reativa a isocianato em uma quantidade de cerca de 20 a cerca de 70, alternativamente de cerca de 20 a cerca de 60, alternativamente de cerca de 20 a cerca de 50, alternativamente de cerca de 25 a cerca de 45% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[046] Com referência agora ao poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina, o poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina tem tipicamente uma funcionalidade superior a cerca de 3, alternativamente de cerca de 2 a cerca de 6, alternativamente de cerca de 3 a cerca de 5, alternativamente cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 200 a cerca de 1.500, alternativamente de cerca de 200 a cerca de 1.000, alternativamente de cerca de 200 a cerca de 500, alternativamente de cerca de 250 a cerca de 450, alternativamente de cerca de 300 a cerca de 400 g/mol; um valor de hidroxila de cerca de 100 a cerca de 1.000, alternativamente de cerca de 300 a cerca de 700, alternativamente de cerca de 400 a cerca de 500, alternativamente de cerca de 450 a cerca de 550 mg KOH/g; e uma viscosidade a 25°C de cerca de 200 a cerca de 1.000, alternativamente de cerca de 200 a cerca de 500, alternativamente de cerca de 250 a cerca de 350, cps quando testada de acordo com norma ASTM D2196-15. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[047] Em alguns exemplos de realização, o poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina é iniciado por monoetanolamina. Um iniciador,

também referido como ativador, funciona como uma base de reação para compostos, tais como óxidos de alquilenos, que são polimerizados para formar polióis, e também serve para ancorar polióis durante a formação. Como exposto acima, o poliálcool catalítico é derivado de um iniciador baseado em amina. O poliálcool catalítico é referido como um poliálcool “catalítico” porque o poliálcool catalítico pode ser utilizado em vez de um catalisador para facilitar a reação química do isocianato com o componente poliálcool. Em outras palavras, um componente poliálcool que inclui o poliálcool catalítico irá tipicamente reagir quimicamente com o isocianato em temperaturas mais baixas na presença de menos catalisador (ou mesmo sem catalisador) do que um componente poliálcool que não inclui o poliálcool catalítico. Sem estar ligado ou limitado por qualquer teoria particular, acredita-se que o teor em amina do poliálcool catalítico facilita a reação do isocianato com o componente poliálcool.

[048] O poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina destes exemplos de realização pode compreender grupos EO, PO e/ou BO e possui várias percentagens de *capping* de EO. O poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina tem cerca de mais de 90, alternativamente mais de 95, alternativamente mais de 99, alternativamente cerca de 100% de *capping* de EO. Mais especificamente, “cerca de” 100% de *capping* de EO, entende-se que todo *capping* pretendido do poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina seja um *capping* de EO, sendo qualquer *capping* não EO resultante de quantidades vestigiais de outros óxidos de alquilenos ou outras impurezas. Assim, o *capping* é tipicamente cerca de 100% de *capping* de EO, mas pode ser ligeiramente inferior, tal como pelo menos cerca de 99% de *capping* de EO, dependendo das variáveis do processo e da presença de impurezas durante a produção do poliálcool poliéter catalítico iniciado por amina.

[049] Cerca de 100% do *capping* de EO proporciona substancialmente (cerca de 100%) todos os grupos hidroxila primários, que

tipicamente reagem mais rápido do que os grupos hidroxila secundários e produzem um efeito catalítico mais pronunciado. Em outras palavras, o poliol poliéter catalítico iniciado por amina, possuindo cerca de 100% de *capping* de EO, reage tipicamente mais rapidamente do que o segundo e terceiro polióis poliéteres que têm um capeamento de extremidade de PO, uma vez que o poliol com *capping* de PO é estericamente impedido.

[050] Em um exemplo de realização, o poliol poliéter catalítico iniciado por amina é um poliol poliéter com *capping* de EO que tem: uma funcionalidade de cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 334 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 500 mg de KOH/g.

[051] Em diversos exemplos de realização, o poliol poliéter catalítico iniciado por amina está presente na composição reativa a isocianato em uma quantidade inferior a cerca de 10, inferior a cerca de 8, de cerca de 1 a cerca de 10, alternativamente de cerca de 2 a cerca de 8, alternativamente de cerca de 3 a cerca de 7, alternativamente de cerca de 4 a cerca de 6% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[052] A composição de resina reativa a isocianato pode incluir opcionalmente um ou mais de um poliol suplementar diferente do segundo poliol poliéter, do terceiro poliol poliéter e do poliol catalítico iniciado por amina. O poliol suplementar inclui um ou mais grupos funcionais OH, tipicamente pelo menos dois grupos funcionais OH. Tipicamente, o poliol suplementar é selecionado a partir do grupo dos polióis poliéteres, polióis poliésteres, polióis poliéteres/ésteres e suas combinações; no entanto, outros polióis também podem ser utilizados. Se poliol suplementar pode ser incluído na composição de resina reativa a isocianato em diversas quantidades.

[053] A composição de resina reativa a isocianato inclui tipicamente um catalisador. A composição de resina reativa a isocianato pode incluir um ou mais catalisadores adequados selecionados a partir dos catalisadores conhecidos no estado da técnica. O catalisador está tipicamente presente na composição de resina reativa a isocianato para catalisar a reação exotérmica entre a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato. Deve ser entendido que o catalisador tipicamente não é consumido na reação exotérmica entre a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato. Ou seja, o catalisador tipicamente participa, mas não é consumido na reação exotérmica. Exemplos de catalisadores adequados incluem, mas não estão limitados a, catalisadores de gelificação, por exemplo, catalisadores de amina em dipropilenoglicol; catalisadores de expansão, por exemplo, bis(dimetilaminoetil)éter em dipropilenoglicol; e catalisadores metálicos, por exemplo, estanho, bismuto, chumbo, etc. Em alguns exemplos de realização, a composição de resina reativa a isocianato compreende um ou mais catalisadores de amina, por exemplo, N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA). Se incluído, o catalisador pode ser incluído em diversas quantidades.

[054] A composição de resina reativa a isocianato inclui tipicamente um estabilizador de espuma. A composição de resina reativa a isocianato pode incluir um ou mais estabilizadores de espuma adequados, selecionados a partir dos estabilizadores de espuma conhecidos no estado da técnica. Exemplos não limitativos de estabilizadores de espuma adequados incluem copolímeros de siloxanoalquila e outros organopolissiloxanos, alquilfenóis oxietilados, alcoóis graxos oxietilados, óleos parafínicos, ésteres de óleo de rícino ou, ésteres ricinoleicos, óleos de parafina, ésteres de óleo de rícino, ésteres de ácido ricinoleico, óleo de rícino sulfatado (*turkey red oil*) e óleo de amendoim. Em um exemplo de realização, o estabilizador de espuma é um copolímero de siloxano-poliéter resistente à hidrólise. Se incluído, o

estabilizador de espuma pode ser incluído na composição de resina reativa a isocianato em diversas quantidades.

[055] A composição de resina reativa a isocianato pode incluir opcionalmente um tensoativo. A composição de resina reativa a isocianato pode incluir um ou mais tensoativos adequados selecionados a partir dos tensoativos conhecidos no estado da técnica. O tensoativo suporta tipicamente a homogeneização do agente de expansão e do poliol e regula uma estrutura celular da espuma de poliuretano. Exemplos não limitantes de tensoativos adequados incluem diversos tensoativos de silicone, sais de ácidos sulfônicos, por exemplo, sais de metal alcalino ou de amônio de ácido dodecilbenzeno- ou dinaftilmetanodissulfônico e ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, tais como copolímeros de siloxanoalquilenos e outros organopolissiloxanos, alquilfenóis oxietilados, alcoóis graxos oxietilados, óleos parafínicos, óleo de rícino, ésteres de óleo de rícino e ésteres de ácido ricinoleico, e reguladores celulares, tais como parafinas, alcoóis graxos e dimetilpolisiloxanos. Se incluído, o tensoativo pode ser incluído na composição de resina reativa a isocianato em diversas quantidades.

[056] A composição de resina reativa a isocianato pode opcionalmente incluir um pacote de UV (por exemplo, componente UV compreendendo um ou mais componentes UV tais como componentes UV selecionados de absorvedores de ultra-violeta; estabilizadores de luz de amina impedida, branqueadores óticos e combinações dos mesmos.

[057] Em muitos exemplos de realização, o pacote UV compreende uma ou mais de uma amina, isto é, um único tipo de amina ou mais de um tipo de amina. A amina pode incluir um ou mais grupos amina. Ou seja, a amina pode ser uma mono-, di-, triamina, etc. A amina pode incluir um grupo amina terciária, um grupo amina secundária, um grupo amina primária ou combinações destas. A amina pode incluir qualquer combinação de aminas

terciárias, primárias e secundárias. Por exemplo, a amina pode incluir 2 grupos de amina terciária. Em muitos exemplos de realização, a amina compreende 1 ou mais grupos –COOC–, 1 ou mais grupos piperidinila, e/ou 1 ou mais grupos sebacato. Em diversos exemplos de realização, a amina é hidroxil funcional, isto é, inclui 1 ou mais grupos hidroxila. As uma ou mais aminas do pacote UV são diferentes dos polióis iniciados com amina e aditivos descritos acima.

[058] Em diversos exemplos de realização, a amina tem um peso molecular médio ponderal (M_w) entre cerca de 100 e cerca de 2.000, alternativamente entre cerca de 100 e cerca de 1.500, alternativamente entre cerca de 100 a cerca de 1.000, alternativamente entre cerca de 100 a cerca de 900, alternativamente entre cerca de 100 a cerca de 700, alternativamente de cerca de 100 a cerca de 600, alternativamente entre cerca de 100 a cerca de 500, alternativamente entre cerca de 100 a cerca de 400, alternativamente entre cerca de 200 a cerca de 300 g/mol.

[059] Em um exemplo de realização específico, o pacote UV inclui (1) pelo menos 1 diamina multifuncional de piperidina e pelo menos uma primeira amina;

[060] Por exemplo, em um desses exemplos de realização, o pacote UV inclui:

(1) um primeiro componente estabilizador de luz de amina impedida líquido compreendendo uma mistura de *bis*(1,2,2,6,6,-pentametil-4-piperidinil)-sebacato e 1-(metil)-8-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato tipicamente disperso em água;

(2) um segundo estabilizador de luz de amina impedida líquido (hidroxifeniltriazina (HPT) absorvedora de UV) compreendendo uma mistura de 2-[4-[(2-Hidroxi-3-dodeciloxypropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina e 2-[4-[(2-Hidroxi-3-trideciloxypropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina dispersa em 1-metoxi-2-propanol; e

(3) um branqueador óptico compreendendo uma mistura de N-(4-etoxicarbonilfenil)-N-fenilformaidina e com um teor de OH de cerca de 13 a cerca de 15 mg/KOH/g e uma viscosidade a 25°C de cerca de 700 a cerca de 1.500 cps quando testado de acordo com norma ASTM D2196-15.

[061] Em diversos exemplos de realização, a uma ou mais aminas do pacote UV estão presentes na composição reativa a isocianato em uma quantidade inferior a cerca de 10, inferior a cerca de 8, de cerca de 0,1 a cerca de 6, alternativamente de cerca de 0,2 a cerca de 8, alternativamente de cerca de 0,3 a cerca de 7, alternativamente de cerca de 0,4 a cerca de 6% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados. Por exemplo, uma ou mais aminas podem estar presentes na composição reativa a isocianato em quantidades a partir de qualquer um dos seguintes valores de faixa inferior: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, ou 5 até qualquer um dos seguintes valores de faixa superior: 1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9, 5,1, 5,2, 5,3, 5,4, 5,5, 5,6, 5,7, 5,8, 5,9, 6, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, 6,6, 6,7, 6,8, 6,9, 7, 7,1, 7,2, 7,3, 7,4, 7,5, 7,6, 7,7, 7,8, 7,9 ou 8% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato. Evidentemente, deve ser compreendido que mais de uma amina pode ser incluída na composição lubrificante, nesse caso a quantidade total de toda a amina incluída estaria dentro dos limites acima.

[062] A composição de resina reativa a isocianato pode incluir opcionalmente um ou mais aditivos. O aditivo pode incluir qualquer aditivo

adequado ou misturas de aditivos conhecidos no estado da técnica. Os aditivos adequados para os propósitos da presente invenção incluem, mas não se limitam a, extensores de cadeia, reticulantes, terminadores de cadeia, aditivos de processamento, promotores de adesão, antioxidantes, antiespumantes, agentes antiespuma, removedores de água, peneiras moleculares, retardadores de chama, sílicas pirogênicas, cargas, agentes tixotrópicos, silicones, corantes, diluentes inertes e combinações destes. Se incluído, o aditivo pode ser incluído na composição de resina reativa a isocianato em diversas quantidades.

[063] O componente isocianato e a composição reativa a isocianato reagem na presença de um agente de expansão para formar o artigo de espuma de poliuretano. Como é conhecido no estado da técnica, durante a reação exotérmica da composição de resina reativa a isocianato e do isocianato, o agente de expansão promove a liberação de um gás de expansão que forma espaços vazios, ou células, no artigo de espuma de poliuretano. O agente de expansão pode ser um agente de expansão físico, um agente de expansão químico ou uma combinação de um agente de expansão físico e um agente de expansão químico. O agente de expansão pode ser incluído na composição reativa a isocianato.

[064] A terminologia agente de expansão físico descreve agentes de expansão que não reagem quimicamente com o isocianato e/ou componente reativo a isocianato. O agente de expansão físico pode ser um gás ou líquido. O agente de expansão físico líquido normalmente evapora na forma de gás quando aquecido, e normalmente retorna ao estado líquido quando resfriado. Exemplos não limitantes de agentes de expansão físicos incluem hidrofluorcarbonetos (HFCs), hidrocarbonetos e combinações dos mesmos.

[065] A terminologia agente de expansão químico descreve agentes de expansão que reagem quimicamente com o isocianato ou com

outros componentes para libertar um gás para a formação de espuma. Dois exemplos específicos e não limitantes de agentes de expansão químicos são a água e o ácido fórmico. Em diversos exemplos de realização, o agente de expansão inclui ácido fórmico, água e combinações destes.

[066] Conforme estabelecido acima, o artigo de espuma de poliuretano compreende o produto de reação do componente isocianato e a composição reativa a isocianato. Tipicamente, a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato são combinados em um índice de isocianato de cerca de 75 a cerca de 140, alternativamente de cerca de 90 a cerca de 140, alternativamente de cerca de 90 a cerca de 130, alternativamente de cerca de 90 a cerca de 130, alternativamente de cerca de 100 a cerca de 130, alternativamente de cerca de 110 a cerca de 130, alternativamente de cerca de 115 a cerca de 125.

[067] Em muitos exemplos de realização, o artigo de espuma de poliuretano é uma um bloco bruto de prancha de surfe, isto é, ele é utilizado para formar uma prancha de surfe. O sistema de poliuretano da presente invenção produz um artigo de espuma de poliuretano que possui excelente estabilidade, cor e estabilidade de cor. Sem estar ligado à teoria, acredita-se que o polioli específico reage para produzir o pré-polímero de isocianato e a formação do pré-polímero reduz a exotérmica produzida quando o componente isocianato e o componente reativo a isocianato reagem para formar o bloco da prancha de surfe. Além disso, a combinação particular de polióis terminais secundários lentos e “lentos” com um polioli “catalítico” incluído na composição reativa a isocianato reage para produzir blocos de prancha de surfe com excelente resistência, estrutura celular uniforme, e uma aparência branca com excelente estabilidade ao UV. Isto é, a exotérmica é controlada produzindo primeiro um pré-polímero de isocianato e depois controlada por reação do isocianato com uma combinação particular de polióis “lentos” e polióis

“catalíticos” para proporcionar excelentes resultados inesperados.

[068] Além disso, o sistema de poliuretano forma uma prancha de surfe que tem boas características para moldagem e polimento. Além disso, as pranchas de surfe formadas a partir dos blocos brutos de pranchas de surfe da presente invenção têm um melhor desempenho do que as pranchas de surfe formadas a partir de blocos de espuma convencionais que compreendem espumas à base de di-isocianato de tolueno ou espumas estirênicas.

[069] Em um exemplo de realização, também é divulgado na presente invenção um artigo compósito incluindo o artigo de espuma de poliuretano como um núcleo/bloco de prancha e uma composição laminada compreendendo resina epóxi e fibra de vidro disposta sobre o artigo de espuma de poliuretano. Em outro exemplo de realização, o bloco de prancha surfe é revestido com uma composição laminada compreendendo resina de poliéster (ao invés da composição laminada compreendendo resina epóxi e fibra de vidro) para formar o laminado. Em diversos exemplos de realização, como o artigo de espuma de poliuretano/bloco de prancha de surfe tem estrutura celular uniforme e excelente resistência, é necessário apenas um único revestimento ou camada da composição laminada.

MÉTODO DE FABRICAÇÃO DO ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO

[070] A presente invenção também provê um método de fabricação do artigo de espuma de poliuretano compreendendo as etapas de reação do primeiro poliol poliéter e di-isocianato de difenilmetileno para formar o pré-polímero de isocianato e reação do pré-polímero de isocianato com a composição reativa a isocianato na presença do agente de expansão para formar o artigo de espuma de poliuretano. O componente isocianato, o pré-polímero de isocianato e a composição reativa a isocianato são exatamente como previamente descritos.

[071] A composição de resina reativa a isocianato não reagida, o

componente isocianato e o agente de expansão são coletivamente referidos como o sistema de poliuretano. O método inclui as etapas de proporcionar a composição de resina reativa a isocianato, o componente isocianato e o agente de expansão. Em outras palavras, a composição de resina reativa a isocianato, o componente isocianato e o agente de expansão podem ser fornecidos para utilização no método. O agente de expansão pode ser fornecido com a composição de resina reativa a isocianato ou fornecido separadamente. Tipicamente, a composição de resina reativa a isocianato e o componente isocianato são formulados fora do local e entregues na área onde serão utilizados. Normalmente, o sistema de poliuretano, incluindo a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato, são fornecidos em conjunto.

[072] A composição de resina reativa a isocianato e o isocianato podem ser combinados (reagidos) por qualquer mecanismo conhecido no estado da técnica para formar a mistura de reação. Normalmente, a etapa de combinação ocorre em um aparelho de mistura tal como um misturador estático, misturador de impacto (*impingement mixing chamber*), ou uma bomba misturadora. A composição de resina reativa a isocianato e o isocianato também podem ser combinados em um bocal de pulverização.

[073] Em um exemplo de realização típico, a etapa de reação do pré-polímero de isocianato com a composição reativa a isocianato é adicionalmente definido como a moldagem de uma mistura de reação compreendendo o pré-polímero de isocianato e a composição reativa a isocianato. Por exemplo, a mistura de reação pode ser moldada na forma de uma prancha de surfe, ou seja, em um bloco de prancha. Em tais exemplos de realização, a etapa de moldagem pode ser conduzida a uma pressão de cerca de 0,68 a cerca de 13,79 MPa (100 a cerca de 2.000 psi), alternativamente cerca de 1,37 a cerca de 13,79 MPa (200 a cerca de 2000 psi), alternativamente cerca de 6,89 a cerca de 13,79 MPa (1.000 a cerca

de 2.000 psi), alternativamente cerca de 8,62 a cerca de 12,06 MPa (1.250 a cerca de 1.750 psi) e/ou em temperaturas de cerca de 25°C a cerca de 95°C. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados. Por exemplo, a etapa de moldagem pode ser conduzida a pressões de qualquer um dos seguintes valores de faixa inferior: 0,34; 0,68; 1,03; 1,37; 2,06; 2,76; 3,45; 4,14; 4,83; 5,51; 6,20; 6,89; 7,58; 8,27; 8,96; 9,65; ou 10,34 (50, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1.000, 1.100, 1.200, 1.300, 1.400 ou 1.500) até qualquer um dos seguintes valores de faixa superior: 1,34; 2,06; 2,76; 3,45; 4,14; 4,83; 5,51; 6,20; 6,89; 7,58; 8,27; 8,96; 9,65; 10,34; 11,03; 11,72; 12,41; 13,10 ou 13,79 MPa (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1.000, 1.100, 1.200, 1.300, 1.400, 1.500, 1.600, 1.700, 1.800, 1.900 ou 2.000 psi). Por exemplo, a etapa de moldagem pode ser conduzida a temperaturas de qualquer um dos seguintes valores de faixa inferior: 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 ou 90°C até qualquer dos seguintes valores de faixa superior: 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95°C.

[074] Em alguns exemplos de realização do método, o artigo de espuma de poliuretano é curado (no molde ou fora do molde) a temperaturas de qualquer um dos seguintes valores de faixa inferior; 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90°C até qualquer um dos seguintes valores de faixa superior; 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95°C, durante tempos a partir de qualquer um dos seguintes valores de faixa inferior; 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 minutos, até qualquer um dos seguintes valores de faixa superior: 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 minutos.

[075] Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são

expressamente contemplados.

[076] Em alguns exemplos de realização do método, a composição de resina reativa a isocianato e o isocianato são aquecidos a uma temperatura a partir de cerca de 30°C até cerca de 55°C antes da etapa de reação/moldagem. No método, a composição de resina reativa a isocianato e o componente isocianato ou pré-polímero de isocianato são reagidos em um índice de isocianato tal como exposto acima, por exemplo, em um índice de isocianato de cerca de 90 a cerca de 120.

[077] O método pode incluir a etapa de aplicar uma composição laminada em um artigo de espuma de poliuretano de superfície exterior (por exemplo, bloco bruto da prancha de surfe) para formar o laminado. Em alguns exemplos de realização, a composição laminada do método compreende resina de poliéster. Em outros exemplos de realização, a composição laminada do método compreende resina epóxi e fibra de vidro. Além disso, o método pode incluir a etapa de aquecer o artigo de espuma de poliuretano que tem a composição laminada para curar a composição laminada e formar um laminado. Por exemplo, o artigo de espuma de poliuretano tendo a composição laminada é colocado a uma temperatura de 35 a 85°C durante até 8 horas. Em diversos exemplos de realização não limitantes, todos os valores e intervalos de valores entre os valores mencionados acima são expressamente contemplados.

[078] Os exemplos a seguir destinam-se a ilustrar a presente invenção e não devem ser vistos de qualquer forma como limitantes do escopo da presente invenção.

EXEMPLO

[079] O Exemplo 1 é aqui descrito. O componente isocianato do Exemplo 1 consiste essencialmente no pré-polímero de isocianato. O pré-polímero de isocianato está descrito na Tabela 1, com quantidades em % de

peso com base no peso total dos componentes utilizados para formar o pré-polímero de isocianato ou com base no peso total do pré-polímero de isocianato. Os componentes da Tabela 1 são combinados ou reagidos para formar o pré-polímero de isocianato.

TABELA 1

FORMAÇÃO DO PRÉ-POLÍMERO DE ISOCIANATO

Ingrediente	% em peso
Isocianato	80-98
Primeiro polioli poliéter	2-20
Total	100,00

[080] O isocianato é o di-isocianato de difenilmetileno que contém quantidades vestigiais (por exemplo, inferiores a 0,5% em peso) de isômero-2,2', cerca de 50% em peso de isômero-2,4' e cerca de 50% em peso de isômero-4,4'.

[081] O primeiro polioli poliéter é um polioli poliéter iniciado por pentaeritritol com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 400 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 555 mg de KOH/g.

[082] O sistema isocianato do Exemplo 1 está descrito na Tabela 2, em quantidades em % em peso com base no peso total da composição reativa a isocianato. Os componentes na Tabela 2 são submetidos a reação sob pressão em um molde para formar o artigo de espuma de poliuretano na forma de um bloco de prancha de surfe.

TABELA 2

ARTIGO DA ESPUMA DE POLIURETANO

Ingrediente	% em peso
Segundo Polioli Poliéter	30-50
Terceiro Polioli Poliéter	30-50
Polioli catalítico iniciado por amina	1-10
Estabilizador de espuma	cerca de 2
Catalisador A	< 1
Catalisador B	< 1

Ingrediente	% em peso
Pacote UV	1-8
Agente de Expansão A	cerca de 3
Agente de Expansão B	cerca de 1,5
Componente Isocianato	
Componente de isocianato/pré-polímero de isocianato conforme definido na tabela 1	Índice de Isocianato: 118

[083] O segundo polioli poliéter é um polioli poliéter iniciado por sorbitol com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 6; um peso molecular médio ponderal de cerca de 687 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 490 mg de KOH/g.

[084] O terceiro polioli poliéter é um polioli poliéter iniciado por glicerina com *capping* de PO que tem: uma funcionalidade de cerca de 3; um peso molecular médio ponderal de cerca de 700 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 222 a cerca de 237 mg de KOH/g.

[085] O Polioli catalítico Iniciado por amina é um polioli poliéter com *capping* de EO que possui: uma funcionalidade de cerca de 4; um peso molecular médio ponderal de cerca de 334 g/mol e um número de hidroxila de cerca de 500 mg de KOH/g.

[086] O estabilizador de espuma é um copolímero de siloxano-poliéter resistente à hidrólise.

[087] Os catalisadores A e B são catalisadores de amina.

[088] O Pacote UV contém bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato e 1- (metil)-8-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-sebacato, 2-[4-[(2-hidroxi-3-dodeciloxypropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[4-[(2-hidroxi-3-trideciloxypropil)oxi]-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, e N-(4-etoxycarbonilfenil)-N-fenilformamidina.

[089] O agente de expansão A é água.

[090] O agente de expansão B é ácido fórmico.

[091] Vantajosamente, o artigo de espuma de poliuretano da

presente invenção é melhorado em relação ao da técnica anterior. Ou seja, o sistema de poliuretano do Exemplo 1 produz um artigo de espuma de poliuretano que tem uma excelente resistência, cor e estabilidade de cor quando usado como/em um bloco de prancha de surfe. A combinação particular de polióis terminais secundários “lentos” com um poliol “catalítico” incluído na composição reativa a isocianato reage para produzir blocos de prancha de surfe com excelente resistência, estrutura celular uniforme, e uma aparência branca com excelente estabilidade ao UV. Isto é, a exotermia do poliuretano é controlada produzindo primeiro um pré-polímero de isocianato e depois é controlada por reação do isocianato com uma combinação particular de polióis “lentos” e polióis “catalíticos” para proporcionar excelentes resultados inesperados.

[092] Além disso, o sistema de poliuretano do Exemplo 1 forma um bloco de prancha de surfe que tem boas características para moldagem e polimento. Além disso, as pranchas de surfe formadas a partir dos blocos de pranchas de surfe da presente invenção têm um melhor desempenho do que as pranchas de surfe formadas a partir de blocos de espuma convencionais que compreendem espumas à base de di-isocianato de tolueno ou espumas estirênicas.

[093] Também deve ser entendido que quaisquer intervalos e subintervalos invocados na descrição dos diversos exemplos de realização da presente invenção, independentemente e coletivamente, caem dentro do escopo das reivindicações anexas, e são entendidos como descrevendo e contemplando todos os intervalos e faixas, incluindo valores inteiros e/ou fracionários, mesmo que tais valores não estejam expressamente escritos no presente. Um técnico hábil no assunto reconhecerá prontamente que os intervalos e subintervalos enumerados descrevem e permitem suficientemente diversos exemplos de realização da presente invenção, e tais intervalos e

subintervalos podem ser adicionalmente delineados em metades, terços, quartos, quintos e assim por diante. Apenas como um exemplo, um intervalo “de 0,1 a 0,9” pode ser delineado em um terço inferior, de 0,1 a 0,3, um terço médio, de 0,4 a 0,6, e um terço superior, de 0,7 a 0,9, que individualmente e coletivamente estão dentro do escopo das reivindicações anexas, e pode ser individualmente e/ou coletivamente invocado e fornecer suporte adequado para exemplos de realização específicos dentro do escopo das reivindicações anexas. Além disso, com relação à linguagem que define ou modifica um intervalo, como “pelo menos”, “maior que”, “superior a”, “menor que”, “inferior a”, “não mais que” e assim por diante, deve ser entendido que tal linguagem inclui subintervalos e/ou um limite superior ou inferior. Como outro exemplo, um intervalo de “pelo menos 10” inclui inerentemente um subintervalo de pelo menos 10 a 35, um subintervalo de pelo menos 10 a 25, um subintervalo de 25 a 35, e assim por diante, e cada subintervalo pode ser invocado individualmente e/ou coletivamente e fornecer suporte adequado para os exemplos de realização específicos dentro do escopo das reivindicações anexas. Finalmente, um número individual dentro de um intervalo divulgado pode ser invocado e fornecer suporte adequado para exemplos de realização específicos dentro do escopo das reivindicações anexas. Por exemplo, um intervalo “de 1 a 9” inclui vários inteiros individuais, como 3, bem como números individuais, incluindo um ponto decimal (ou fração), como 4,1, que pode ser invocado e fornecer suporte adequado para exemplos de realização dentro do escopo das reivindicações anexas.

[094] A presente invenção foi descrita de uma maneira ilustrativa, e deve ser compreendido que a terminologia utilizada visa estar na essência das palavras da descrição e não deve ser interpretada como limitante do escopo da invenção. Obviamente, muitas modificações e variações da presente invenção são possíveis à luz dos ensinamentos acima. Portanto, deve ser

compreendido que dentro do escopo das reivindicações anexas, a presente invenção pode ser praticada de maneira diferente daquela especificamente descrita.

REIVINDICAÇÕES

1. ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO, caracterizado por compreender o produto de reação de:

(A) um componente isocianato compreendendo um pré-polímero de isocianato, e o referido pré-polímero de isocianato compreendendo o produto de reação de:

- (i) um primeiro poliol poliéter; e
- (ii) um di-isocianato de difenilmetileno, dito di-isocianato de difenilmetileno compreendendo:

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-2,4', com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno;

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-4,4', com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno;

e

menos que 10% em peso de isômero-2,2' com base no peso total de di-isocianato de difenilmetileno; e

(B) uma composição reativa a isocianato, compreendendo:

(i) um segundo poliol poliéter possuindo grupos hidroxila terminais secundários; e

(ii) um poliol poliéter catalítico iniciado por amina possuindo grupos hidroxila primários; na presença de um agente de expansão.

2. ARTIGO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo referido primeiro poliol poliéter ter um peso molecular médio ponderal de 200 a 900 g/mol.

3. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo referido primeiro poliol poliéter possuir uma funcionalidade hidroxila de 2 a 5.

4. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo referido primeiro poliálcool poliéter compreender mais do que 99% de capeamentos de extremidade (*end caps*) de propilenoxi com base em um número total de *end caps* presentes no referido primeiro poliálcool poliéter.

5. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo referido primeiro poliálcool poliéter estar presente no referido pré-polímero de isocianato em uma quantidade de 2% a 20% em peso com base no peso total do referido pré-polímero de isocianato, e o referido diisocianato de difenilmetileno estar presente no referido pré-polímero de isocianato em uma quantidade de 80% a 98% em peso com base no peso total do referido pré-polímero de isocianato.

6. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo referido pré-polímero de isocianato ter um teor de NCO de 15% a 40% em peso com base no peso total do referido pré-polímero de isocianato.

7. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo referido segundo poliálcool poliéter ter um peso molecular médio ponderal de 400 a 2.000 g/mol e/ou uma funcionalidade hidroxila de 4 a 8.

8. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo referido segundo poliálcool poliéter estar presente na referida composição reativa a isocianato em uma quantidade de 20% a 90% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato.

9. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pela referida composição reativa a isocianato compreender ainda um terceiro poliálcool poliéter que possui grupos hidroxila terminais secundários que é diferente do referido segundo poliálcool poliéter.

10. ARTIGO, de acordo a reivindicação 9, caracterizado pelo

referido terceiro poliol poliéter ter um peso molecular médio ponderal de 300 a 1.500 g/mol e/ou uma funcionalidade hidroxila de 2 a 4.

11. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 10, caracterizado pelo referido terceiro poliol poliéter estar presente na referida composição reativa a isocianato em uma quantidade de 20% a 60% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato.

12. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo referido poliol poliéter catalítico iniciado por amina ter um peso molecular médio ponderal de 200 a 1.500 g/mol e/ou uma funcionalidade hidroxila de 2 a 6.

13. ARTIGO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo referido poliol poliéter catalítico iniciado por amina estar presente na referida composição reativa a isocianato em uma quantidade inferior a 10% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato.

14. ARTIGO COMPÓSITO, caracterizado por compreender:

- um núcleo compreendendo o referido artigo de espuma de poliuretano, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 13; e
- um laminado compreendendo fibra de vidro e epóxi disposto sobre o referido artigo de espuma de poliuretano.

15. PRANCHA DE SURFE, caracterizado por compreender o referido artigo compósito, conforme definido na reivindicação 14.

16. MÉTODO PARA A FABRICAÇÃO DE UM ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO, caracterizado por compreender as etapas de:

(A) reação de um primeiro poliol poliéter e di-isocianato de difenilmetileno para formar um pré-polímero de isocianato, em que o di-isocianato de difenilmetileno compreende:

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-2,4' com base

no peso total do di-isocianato de difenilmetileno;

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-4,4' com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno; e

menos que 10% em peso de isômero-2,2' com base no peso total de di-isocianato de difenilmetileno; e

(B) reação de pré-polímero de isocianato com uma composição reativa a isocianato na presença de um agente de expansão para formar o artigo de espuma de poliuretano, em que a composição de resina reativa a isocianato compreende:

(i) um segundo poliol poliéter possuindo grupos hidroxila terminais secundários; e

(ii) um poliol poliéter catalítico iniciado por amina possuindo grupos hidroxila primários.

17. SISTEMA DE POLIURETANO PARA USO NA FORMAÇÃO DE UM ARTIGO DE ESPUMA DE POLIURETANO PARA UMA PRANCHA DE SURFE, caracterizado pelo referido sistema de poliuretano compreender:

(A) um componente isocianato compreendendo um pré-polímero de isocianato, e o referido pré-polímero de isocianato compreendendo o produto de reação de:

(i) um primeiro poliol poliéter; e

(ii) um di-isocianato de difenilmetileno; e o referido difenilmetileno compreender:

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-2,4' com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno;

de 40% em peso a 60% em peso de isômero-4,4' com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno;

e

menos que 10% em peso de isômero-2,2' com base no peso total do di-isocianato de difenilmetileno; e

(B) uma composição reativa a isocianato, compreendendo:

(i) um segundo poliol poliéter possuindo grupos hidroxila terminais secundários e uma funcionalidade hidroxila de 5 a 7;

(ii) um terceiro poliol poliéter possuindo grupos hidroxila terminais secundários e uma funcionalidade hidroxila de 2 a 4; e

(iii) um poliol poliéter catalítico iniciado por amina que possui grupos hidroxila primários e presente na referida composição reativa a isocianato em uma quantidade inferior a 10% em peso com base no peso total da referida composição reativa a isocianato.