



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0803625-0 A2**



(22) Data de Depósito: 29/09/2008
(43) Data da Publicação: 22/05/2012
(RPI 2159)

(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/18
C08J 9/04
B01J 31/02

(54) Título: CATALISADORES DE AMINA ADEQUADOS PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS MACIAS DE POLIURETANO POBRES EM EMISSÃO, ESTÁVEIS À RECATÁLISE

(30) Prioridade Unionista: 28/09/2007 DE 10 2007 046 860.3

(73) Titular(es): Evonik Goldshimidt GMBH

(72) Inventor(es): Annegret Terheiden, Hans-Heinrich Schloens, Roland Hubel, Rüdiger Landers

(57) Resumo: CATALISADORES DE AMINA ADEQUADOS PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS MACIAS DE POLIURETANO POBRES EM EMISSÃO, ESTÁVEIS À RECATÁLISE. A presente invenção refere-se à utilização de um catalisador de amina reativo, especialmente dietilaminoetoxietanol e/ou dietiletanolamina, em soluções aquosas ou orgânicas para a produção de espumas macias de poliuretano com alta estabilidade à recatálise, bem como uma combinação de catalisadores contendo pelo menos um catalisador de amina reativo utilizável de acordo com a invenção; e pelo menos um composto orgânico de potássio, estanho e/ou zinco; e/ou pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo que compreende trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina; e/ou pelo menos um derivado bloqueado por ácido de uma amina terciária.



PI0803625-0

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**CATALISADORES DE AMINA ADEQUADOS PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS MACIAS DE POLIURETANO POBRES EM EMISSÃO, ESTÁVEIS À RE-CATÁLISE**".

5 A presente da invenção refere-se ao uso de catalisadores de amina para a produção de espumas macias de poliuretano pobres em emissão, estáveis à recatálise, a uma combinação adequada de catalisadores, bem como a espumas macias de poliuretano produzidas a partir dos mesmos.

10 Espumas macias de poliuretano são usadas em um sem-número de aplicações técnicas no setor industrial e particular, por exemplo, para amortecer ruídos, para a produção de colchões ou para o estofamento de móveis. A indústria automobilística representa um mercado particularmente importante para os mais diferentes tipos de espumas de PU, tais como es-
15 pumas macias convencionais à base de éter e poliol de éster, espumas frias (freqüentemente também designadas como HR) e espumas duras, bem como espumas, cujas propriedades se encontram entre essas classificações.

 A produção das espumas macias de poliuretano é normalmente efetuada através da reação de di- e poliisocianatos com compostos que con-
20 têm pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos com grupos isocianato, na presença de agentes de expansão e coadjuvantes e substâncias aditivas usuais.

 É desvantajoso, que da maioria das espumas de poliuretano são emitidos compostos orgânicos voláteis, por exemplo, dimetilformamida
25 (DMF). Essas emissões representam para muitos campos de aplicação, por exemplo, indústria automobilística, uma maciça deficiência de qualidade.

 Especialmente no caso de móveis e colchões, as emissões, por exemplo, dimetilformamida (DMF), representam uma maciça deficiência de
30 qualidade ou ao ultrapassar limites máximos, representam mesmo riscos à saúde.

 Por isso, há uma crescente necessidade de espumas pobres em emissão.

Catalisadores de amina voláteis representam uma fonte essencial das emissões nas espumas, bem como impurezas das mesmas, tal como dimetilformamida.

5 Para impedir emissões nas espumas, foram utilizados catalisadores de amina reativos no estado da técnica, que são quimicamente ligados à espuma de poliuretano. Catalisadores de amina reativos, freqüentemente utilizados, apresentam grupos dimetilamino. Uma desvantagem dos compostos incorporáveis obteníveis no comércio, por exemplo do dimetilaminoetanol, contudo, representa a chamada recatálise. Por esse meio, as propriedades mecânicas da espuma de poliuretano pioram com o tempo. Além
10 disso, na recatálise podem se formar compostos voláteis, que podem contribuir novamente para a emissão.

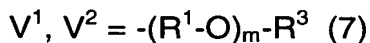
Além da desvantagem de que tais espumas de poliuretano tendem à recatálise, isto é, ocorre uma destruição da espuma de poliuretano, as
15 espumas macias de poliuretano correspondentemente produzidas apresentam freqüentemente um comportamento insuficiente de combustão.

O objetivo da presente invenção consiste em pôr espumas macias de poliuretano à disposição, que supere pelo menos uma das desvantagens do estado da técnica descritas acima.

20 Um outro objetivo da presente invenção pode consistir em disponibilizar catalisadores de amina para espumas macias de poliuretano que não apresentam ou apresentam uma emissão de amina nitidamente reduzida, especialmente emissão de DMF, com atividade de catálise simultaneamente elevada com obtenção de boas propriedades de espuma. Quando
25 são utilizados catalisadores de amina para a produção de espumas macias de poliuretano, que contêm um grupo dimetilamino como unidade estrutural, então as espumas resultantes emitem dimetilformamida freqüentemente em concentrações tão elevadas, que essa pode levar a não existência de testes ecologicamente corretos. A dimetilformamida é toxicologicamente crítica,
30 pois ela age, com maior probabilidade, de maneira teratogênica sobre a criança não nascida.

Mais um objetivo da presente invenção pode consistir em dispo-

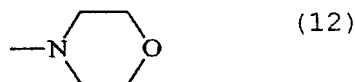
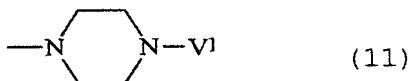
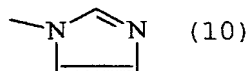
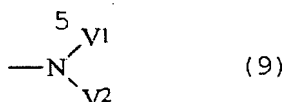
ramificado ou cíclico, alifático ou aromático, saturado ou insaturado, eventualmente substituído com um heteroátomo com C₂ a C₁₀ átomos de carbono,



com a condição, de que m = 0 a 15 e

5 R³, R⁴ igual ou diferente um do outro, é H ou R¹;

Y = H, OH, R, R¹ ou um radical amina da fórmula (8), (9), (10), (11) ou (12)



Z é um radical amina das fórmulas (8), (9), (10), (11), (12) acima ou é um radical amida da fórmula (13) abaixo



10 em que as aminas remanescentes na espuma apresentam pelo menos um grupo H ácido e/ou um peso molecular de ≥ 200 g/mol e ≤ 5000 g/mol.

A vantagem é que as espumas macias de poliuretano produzidas por meio do catalisador de amina de acordo com a invenção, bem como por meio da combinação de catalisador são pobres em emissão com respeito aos catalisadores de amina utilizados. A vantagem especial é que as espumas macias de poliuretano produzidas por meio do catalisador de amina de acordo com a invenção, bem como por meio da combinação de catalisadores são livres de DMF (DMF = dimetilformamida) ou livres de emissão de DMF.

"Pobre em emissão", com respeito à dimetilformamida (DMF)

significa no sentido da presente invenção, que a espuma macia de poliuretano apresenta uma emissão de DMF de $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, preferivelmente $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de modo particularmente preferido, $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, determinada pelo processo de câmara de teste DIN 13419-1, 24 horas após a carga na câmara de teste.

"Pobre em emissão", com respeito aos catalisadores de amina utilizados significa no sentido da presente invenção, que a espuma macia de poliuretano apresenta uma emissão de amina de $\geq 0 \mu\text{g}/\text{g}$ e $\leq 20 \mu\text{g}/\text{g}$, preferivelmente $\leq 10 \mu\text{g}/\text{g}$ e de modo particularmente preferido, $\leq 5 \mu\text{g}/\text{g}$, correspondente à instrução de teste Daimler-Chrysler BP VWT 709 determinação VOC, 30 minutos a 90°C .

O termo "emissão de amina" não contém a emissão de DMF.

O peso molecular das aminas pode ser também $\geq 300 \text{ g}/\text{mol}$ e $\leq 3000 \text{ g}/\text{mol}$ ou $\geq 500 \text{ g}/\text{mol}$ e $\leq 1000 \text{ g}/\text{mol}$, sendo preferidos catalisadores de amina com peso molecular mais baixo, com base na maior velocidade da catálise.

Uma outra característica essencial das espumas macias frias é a elasticidade de rebote. Um processo para a determinação da elasticidade de rebote é descrito, por exemplo, na ISO 8307. Nesse caso, uma esfera de aço com massa fixada é deixada cair de uma determinada altura sobre o corpo de teste e depois mede-se a altura do rebote em % da altura de descarga. Valores típicos para uma espuma macia fria encontram-se na faixa de $\geq 55 \%$. Em contrapartida, as espumas macias quentes ou espumas macias de éster de poliuretano, a seguir também mencionadas espumas de éster, apresentam valores de rebote de, no máximo 30% - 48% .

Para produzir uma espuma macia fria de poliuretano, reage-se uma mistura de polioliol, isocianato polifuncional, combinação de catalisadores de acordo com a invenção, estabilizador, agente de expansão, normalmente água, para a formação de CO_2 e eventualmente uma adição de agentes de expansão físicos, eventualmente com adição de outros aditivos, tais como agentes de proteção contra chamas, pastas corantes, materiais de enchimento, reticuladores ou outros agentes auxiliares de processamento usuais.

A diferença decisiva para a espuma quente na produção da espuma macia fria consiste em que, por um lado, utilizam-se polióis altamente reativos e opcionalmente também reticuladores de baixo peso molecular, sendo que a função do reticulador também pode ser assumida por isocianatos de funcionalidade mais elevada. Dessa maneira, já na fase de expansão (formação de CO_2 a partir de NCO e H_2O) da espuma, ocorre a reação dos grupos isocianato com os grupos hidroxila. Essa reação rápida de poliuretano leva, através do aumento de viscosidade, a uma estabilidade inerente relativamente alta da espuma durante o processo de expansão.

No caso das espumas macias frias de poliuretano trata-se, conseqüentemente, de espumas de alta elasticidade, nas quais a estabilização da zona superficial tem um papel importante. Devido à estabilidade inerente elevada, as células da extremidade do processo de espumação freqüentemente não estão suficientemente abertas e ainda precisam ser mecanicamente comprimidas. Nesse caso, a força de compressão necessária fornece uma medida para a proporção de células abertas. Espumas com alta proporção de células abertas, que necessitam meramente de pequenas forças de compressão, são desejáveis. Na moldagem por expansão as espumas macias frias de poliuretano, ao contrário de espumas macias quentes de poliuretano, são produzidas a uma temperatura, por exemplo, de $\leq 90^\circ\text{C}$.

Espumas macias de poliuretano de células abertas apresentam uma permeabilidade de gás em uma faixa de 1 a 50 mm de coluna de água, especialmente em uma faixa de 1 a 30 mm de coluna de água (determinada através da medição da diferença de pressão na passagem de uma amostra de espuma). Para esse fim, um disco de espuma de 5 cm de espessura é colocado sobre uma base lisa. Uma placa com peso de 800 g (10 cm x 10 cm) com perfuração central (diâmetro de 2 cm) e uma união de mangueira é colocada sobre a amostra de espuma. Através da perfuração central, uma corrente de ar constante de 8 l/min é conduzida para a amostra de espuma. A diferença de pressão ocorrida (relativa às emissões desimpedidas) é determinada por meio de uma coluna de água em um manômetro graduado. Quanto mais fechada é a espuma, tanto mais pressão é formada e tanto

mais o nível da coluna de água é empurrado para baixo e tanto mais valores elevados são medidos.

5 Nas espumas macias diferenciam-se, além de espumas macias frias de poliuretano e espumas macias quentes de poliuretano, ainda espumas de éster de poliuretano.

10 No caso das espumas de éster de poliuretano trata-se de espumas com uma estrutura celular muito regular. Uma estrutura irregular (a chamada estrutura de esponja) pode ser obtida através de uma falha da espuma. Espumas de éster de poliuretano são obteníveis através da reação de diisocianatos com poliésteres contendo grupos hidroxila, por exemplo, formados através da reação de ácidos dicarboxílicos e polihidroxiálcoois. Substâncias, que são adequadas para uma falha de espuma visada são, por exemplo, compostos polidimetilsiloxano com um peso molecular de ≥ 40.000 g/mol. Tais compostos de polissiloxano aplicáveis para a falha de espuma
15 apresentam freqüentemente uma viscosidade de pelo menos 4.000 mPas ou maior.

De acordo com a invenção, verificou-se, portanto, que através do uso dos catalisadores de amina reivindicados obtêm-se espumas macias de poliuretano, as quais, em relação às espumas macias de poliuretano, que
20 são obtidas com o uso de dimetilaminoetoxietanol, apresentam uma resistência nitidamente melhor ao envelhecimento, isto é, obtêm-se espumas macias de poliuretano, que não possuem ou possuem uma atividade de recatálise pelo menos nitidamente reduzida.

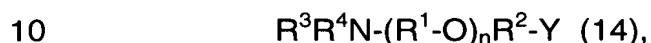
Tal como mostrado nos exemplos, ao usar dimetilaminoetoxietanol, a espuma macia de poliuretano é inteiramente destruída após temperar por uma hora a 180°C. Por outro lado, ao usar os catalisadores de amina reivindicados de acordo com a invenção, dependendo do catalisador de amina utilizado, a espuma macia de poliuretano apresenta uma estrutura estável da espuma macia de poliuretano.
25

30 Uma outra vantagem dos catalisadores de amina de acordo com a invenção em relação ao dimetilaminoetoxietanol, consiste em que esses, apesar das cadeias de alquila mais longas, apresentam pelo menos, parci-

almente, uma atividade catalítica comparável em relação à formação de poliuretano e adicionalmente não favorecem a recatálise.

Mais uma vantagem da utilização dos catalisadores de amina de acordo com a invenção consiste em que a espuma macia de poliuretano resultante é livre de dimetilformamida ou quase livre de dimetilformamida.

De acordo com uma outra forma de concretização preferida da invenção é possível utilizar aminas reativas para a produção de espumas macias de poliuretano, sendo que o catalisador de amina apresenta a seguinte fórmula 14:



na qual

R^1 , R^2 igual ou diferente um do outro é um radical alquilenos linear, um ramificado, um cíclico ou um aromático com C_2 até C_8 átomos de carbono;

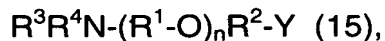
R^3 , R^4 igual ou diferente um do outro é um radical hidrocarboneto linear, um ramificado, um cíclico ou um aromático com C_2 até C_8 átomos de carbono;

n é um número inteiro de 0 - 6, preferivelmente 1 - 4;

Y é $-OH$ ou $-NH_2$.

Essas aminas reativas mencionadas acima com a fórmula $R^3R^4N-(R^1-O)_nR^2-Y$ apresentam uma atividade de catalisador aumentada em relação aos outros catalisadores de amina reativos reivindicados de acordo com a invenção, bem como nenhuma ou praticamente nenhuma atividade de recatálise após temperar a espuma macia de poliuretano produzida com os mesmos por uma hora a $180^\circ C$, em que a amina reativa de acordo com a invenção está quimicamente ligada à espuma macia de poliuretano.

Os catalisadores de amina reativos de acordo com a invenção, mencionados a seguir, apresentam, entre os catalisadores de amina mencionados acima, uma atividade de catalisador ainda melhor, bem como tão boa quanto nenhuma atividade de recatálise medida após uma têmpera da espuma macia de poliuretano produzida com os mesmos de uma hora a $180^\circ C$, em que a amina reativa de acordo com a invenção está quimicamente ligada à espuma macia de poliuretano. Esses catalisadores de amina reativos com propriedades ainda melhores apresentam a seguinte fórmula 15:



na qual

R^1 , R^2 igual ou diferente um do outro, é um radical alquilenos linear com C_2 -, C_3 - ou C_4 -átomos de carbono;

5 R^3 , R^4 , igual ou diferente um do outro, é um radical hidrocarboneto linear com C_2 -, C_3 - ou C_4 -átomos de carbono;

n é 0, 1, 2 ou 3, preferivelmente 1 ou 2;

Y é -OH ou -NH₂.

Utilizando-se, agora, por exemplo, dietilaminoetoxietanol ao invés de dimetilaminoetoxietanol para a produção de espumas macias de PU, então as espumas macias de poliuretano resultantes destacam-se por uma resistência nitidamente melhor ao envelhecimento. Enquanto a espuma macia de poliuretano está inteiramente destruída após uma têmpera de uma hora a 180°C quando é usado dimetilaminoetoxietanol, a espuma com dietilaminoetoxietanol não apresenta qualquer alteração na estrutura da espuma.

Dessa maneira, a vantagem decisiva do dietilaminoetoxietanol em relação ao dimetilaminoetoxietanol consiste em que neste caso, se trata de uma amina incorporável pobre em emissão, a qual apresenta uma atividade catalítica comparável com respeito à formação do poliuretano, contudo, não favorece a recatálise.

Uma outra vantagem da utilização de dietilaminoetoxietanol resulta do fato, de que a espuma macia de poliuretano resultante é livre de dimetilformamida.

Um outro objeto da presente invenção refere-se a uma combinação de catalisadores para a produção de espumas macias de poliuretano, especialmente de espumas macias de poliuretano de células abertas, com maior estabilidade à recatálise, em que a combinação de catalisadores apresenta pelo menos um catalisador de amina utilizável de acordo com a invenção e

30 - pelo menos um composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho; e/ou
- pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo que compreende trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina, em que a silamorfolina é

particularmente preferida; e/ou

- pelo menos um derivado bloqueado por ácidos de uma amina terciária.

Uma combinação de catalisadores, que compreende:

- dietilaminoetoxietanol e/ou dietiletanolamina; e

5 - pelo menos um composto de potássio, selecionado do grupo que compreende (2-etil-hexanoato) de potássio e/ou acetato de potássio, composto orgânico de zinco e/ou estanho de sais do ácido octanóico, ácido ricinólico, ácido acético, ácido oléico, ácido láurico e/ou ácido hexanóico; e/ou como complexo de quelato com acetilacetona, benzoilacetona, trifluoracetilacetona, acetoacetato de etila, salicilaldeído, ciclopentanon-2-carboxilato, salicilaldeidimina; e/ou

- pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo que compreende trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina, sendo que a silamorfolina é particularmente preferida; e/ou

15 - pelo menos um derivado bloqueado por ácido de uma amina terciária, pode ser ainda mais preferida.

Uma combinação de catalisadores, que compreende:

- dietilaminoetoxietanol e/ou dietiletanolamina; e

20 - pelo menos um composto de potássio, selecionado do grupo que compreende (2-etil-hexanoato) de potássio e/ou acetato de potássio, composto orgânico de zinco e/ou estanho de sais do ácido ricinólico e/ou ácido 2-etil-hexanóico, preferivelmente octoato de estanho (II), octoato de zinco (II), ricinoleato de estanho e/ou ricinoleato de zinco; e

25 - pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina, sendo que a silamorfolina é particularmente preferida; pode ser ainda mais preferida.

30 Os componentes individuais da combinação de catalisadores podem ser acrescentados à mistura de reação de isocianato e poliálcool simultaneamente ou sucessivamente.

Nesse caso, prefere-se a combinação dos catalisadores de amina de acordo com a invenção, com silamorfolina.

A utilização de acordo com a invenção, de dietiletanolamina em combinação com silamorfolina ou de dietilaminoetoxietanol em combinação com silamorfolina como catalisador de amina pode ser particularmente preferida. A utilização de dietilaminoetoxietanol em relação à dietiletanolamina é a
5 mais preferida, pois o dietilaminoetoxietanol impede a recatálise de maneira ainda melhor em relação à dietiletanolamina.

Os catalisadores de amina utilizados para a produção de espumas macias de poliuretano não agem, parcialmente, especificamente apenas sobre uma reação, isto é, eles catalisam tanto a reação de formação de
10 gás (reação de expansão) quanto também a reação de reticulação (reação de gel). Portanto, a extensão na qual a reação de formação de gás ou a reação de reticulação é mais intensamente catalisada, depende da estrutura da respectiva amina utilizável de acordo com a invenção. Dessa maneira, por exemplo, o dietilaminoetoxietanol catalisa mais intensamente a reação de
15 expansão, enquanto a amina silamorfolina catalisa mais intensamente a reação de reticulação. Dessa maneira, uma combinação dos dois produtos possibilita um ótimo ajuste/coordenação da velocidade de reação. Uma outra vantagem da amina silamorfolina consiste em que, diferentemente das outras aminas utilizadas para a produção de espumas macias, além de sua
20 eficácia catalítica, ela também possui propriedades tensoativas, que facilitam a miscibilidade de água com os participantes de reação/componentes/aditivos.

A proporção do teor de silamorfolina na combinação do catalisador pode perfazer 0,5 até 10 % em peso, preferivelmente 1 até 8 % em peso,
25 e preferivelmente 1,5 até 7 % em peso, em relação à quantidade do catalisador de amina de acordo com a invenção.

A utilização de trietilenodiamina como componente da combinação de catalisadores também pode ser particularmente preferida. Os componentes individuais podem ser acrescentados à mistura de reação de isocianato e polioliol simultânea ou sucessivamente.
30

A utilização de trimetilamina e/ou aminas substituídas por dimetila pode ser excluída de acordo com a invenção. Preferivelmente, a combina-

ção de catalisadores pode ser livre de trimetilamina e/ou aminas substituídas por dimetila.

5 A adição de silamorfolina aos catalisadores de amina e/ou à combinação de catalisadores utilizáveis de acordo com a invenção é particularmente preferida, pois por esse meio a velocidade de catálise pode ser adicionalmente aumentada, sem que com base na adição de silamorfolina seja iniciada ou provocada uma recatálise da espuma macia de poliuretano. Os componentes individuais podem ser acrescentados à mistura de reação de isocianato e polioliol simultânea ou sucessivamente.

10 De acordo com a invenção, pode ser preferível, que a combinação de catalisadores seja livre de aminas substituídas por metila.

15 A utilização de catalisadores adicionais, tais como sais de metais orgânicos e/ou compostos metalorgânicos, pode favorecer uma recatálise das aminas reativas, pois tanto os sais de metais e/ou compostos metalorgânicos quanto também as aminas reativas, desde que estas estejam ligadas, pelo menos, de modo covalente à espuma macia de poliuretano, permanecem na espuma macia de poliuretano de células abertas.

20 Verificou-se, agora, surpreendentemente, que a utilização de uma combinação de catalisadores compreendendo sais orgânicos dos metais potássio, zinco e/ou estanho, bem como catalisadores de amina reivindicados de acordo com a invenção, favorece nitidamente a reação de catálise na direção da espuma macia de poliuretano e apesar disso, não favorece uma recatálise da espuma macia de poliuretano, mesmo após uma têmpera da espuma macia de poliuretano de uma hora a 180°C produzida dessa maneira. Ao contrário, uma combinação de catalisadores de sais orgânicos dos metais potássio, zinco e/ou estanho com dimetilaminoetoxietanol com condições, ademais, iguais, leva à inteira destruição da espuma macia de poliuretano.

30 Como catalisadores de amina particularmente adequados para a combinação de catalisadores, foram comprovados os catalisadores de amina da fórmula 14 de acordo com a invenção, com atividade de catálise mais aperfeiçoada, os catalisadores de amina da fórmula 15 e o dietilaminoetoxie-

tanol como o particularmente preferido.

Os compostos de potássio utilizáveis de acordo com a invenção, podem ser selecionados do grupo que compreende (2-etil-hexanoato) de potássio e/ou acetato de potássio.

5 Os catalisadores orgânicos de zinco e/ou estanho utilizáveis de acordo com a invenção, que são adequados para a combinação de catalisadores, podem ser selecionados do grupo dos sais de metais de ácidos orgânicos e/ou do grupo dos complexos de quelato.

10 Como ácidos orgânicos tomam-se em consideração, por exemplo, ácido octanóico, ácido ricinólico, ácido acético, ácido oléico, ácido láurico e ácido hexanóico, como formadores de complexos tomam-se em consideração, por exemplo, acetilacetona, benzoilacetona, trifluoracetilacetona, acetoacetato de etila, salicilaldeído, ciclopentanon-2-carboxilato, salicilaldeidimina. Nesse caso, preferem-se particularmente compostos orgânicos de
15 zinco e/ou estanho, que consistem em sais do ácido ricinólico e/ou ácido 2-etil-hexanóico.

De modo especial, podem ser preferidos compostos de estanho ou compostos de zinco com radicais orgânicos inteiramente ou parcialmente ligados de forma covalente.

20 Preferivelmente, o octoato de estanho(II) e/ou ricinoleato de estanho pode ser utilizado para a combinação de catalisadores.

A utilização de dilaurato de dibutilestanho e/ou dilaurato de dibutilzinco pode ser excluída de acordo com a invenção.

25 Propriedades particularmente boas da espuma macia de poliuretano são obtidas quando se utiliza uma combinação de catalisadores, que apresenta 0,01 até 3 partes em peso de catalisador de amina e 0,01 até 2 partes em peso de composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho, em relação a 100 partes em peso de polioliol.

30 A formulação "poliol" no sentido desta invenção é o polioliol ou mistura de polioliol, que é utilizada para a produção da respectiva espuma macia de poliuretano.

Boas propriedades de compressão, propriedades de tração, pro-

priedades de dilatação por ruptura da espuma macia de poliuretano, que também permanecem essencialmente após o tratamento de temperatura, podem ser obtidas através de um ajuste visado das proporções quantitativas molares de catalisador de amina e do composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho.

Por isso, de acordo com a invenção, pode ser preferível que a combinação de catalisadores apresente o catalisador de amina e o composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho em uma proporção quantitativa molar de 1:0,5 até 0,05:1, preferivelmente 1:0,07 até 0,07:1 e preferivelmente de 1:0,1 até 0,1:1.

A combinação de catalisadores pode apresentar adicionalmente água e um estabilizador como outros componentes, preferivelmente um siloxano de poliéter. Os componentes individuais podem ser acrescentados à mistura de reação de isocianato e polioliol simultânea ou sucessivamente.

Para evitar a reação dos componentes entre si, especialmente entre o catalisador de amina utilizável de acordo com a invenção e o composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho, pode ser preferível armazenar esses componentes separados uns dos outros e depois aduzir simultânea ou sucessivamente à mistura de reação de isocianato e polioliol.

A combinação de catalisadores pode apresentar adicionalmente agentes de expansão, biocidas, antioxidantes, substâncias tampão, agente tensoativo e/ou agente de proteção contra chamas.

Entende-se por si, que o técnico, para produzir os diversos tipos de espuma macia de poliuretano, isto é, espumas macias de poliuretano quente, frio ou de éster, seleciona, correspondentemente, as substâncias necessárias em cada caso, tais como isocianato, polioliol, estabilizadores, agente tensoativo e outros, para obter o tipo de espuma macia de poliuretano desejada em cada caso.

A seguir, são mencionados uma série de direitos de proteção que descrevem componentes e processos adequados para a produção dos diversos tipos de espuma macia de poliuretano, isto é, espumas macias de poliuretano quente, frio bem como de éster, aos quais é feita referência em

plena extensão.

EP 0152878 A1; EP 0409035 A2; DE 102005050473 A1; DE 19629161 A1; DE 3508292 A1; DE 4444898 A1; EP 1061095 A1.

5 Outros dados das substâncias de partida, catalisadores, bem como coadjuvantes e substâncias aditivas a serem utilizados, encontram-se, por exemplo, no Kunststoff-Handbuch, volume 7, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag Munique, 1ª edição, 1966, 2ª edição, 1983 e 3ª edição, 1993.

10 Os seguintes compostos, componentes e aditivos são meramente mencionados como exemplos e podem ser substituídos por outras substâncias conhecidas pelo técnico.

As espumas macias de poliuretano, de acordo com a invenção, podem conter agentes tensoativos, que a seguir são designados também como "emulsificantes".

15 Agentes tensoativos, que são utilizados na produção de espumas macias de poliuretano, podem ser selecionados do grupo que compreende agentes tensoativos aniônicos, agentes tensoativos catiônicos, agentes tensoativos não iônicos e/ou agentes tensoativos anfóteros.

20 De acordo com a invenção, emulsificantes polímeros, tais como polialquilpolioxialquilpoliacrilatos, polivinilpirrolidonas ou acetatos de polivinila também podem ser utilizados como agentes tensoativos.

25 Como biocidas podem ser utilizados produtos usuais comercialmente, tais como clorofeno, benzisotiazolinona, hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil-s-triazina), cloro-metil-isotiazolinona, metil-isotiazolinona ou 1,6-diidrôxi-2,5-dioxohexano, que são conhecidos pelos nomes comerciais BIT 10, Nipacide BCP, Acticide MBS, Nipacide BK, Nipacide CI, Nipacide FC.

30 Os processos para a produção de emulsões, tais como processos de pastas, homogeneização por meio de homogeneizador de alta pressão, processos de agitação e outros conhecidos pelo técnico, podem ser utilizados para a produção das espumas macias de poliuretano, tais como também são descritos na patente DE 3024870, às quais é feita referência em plena extensão..

Muitas vezes, todos os componentes, além dos polióis e isocianatos, são misturados antes da espumação para formar uma solução ativadora. Esta contém, então, entre outros, os estabilizadores (siloxanos), os catalisadores utilizáveis de acordo com a invenção ou a combinação de catalisadores, o agente de expansão, por exemplo, água, bem como eventualmente outros aditivos, tais como agente de proteção contra chamas, cor, biocidas, etc., dependendo da receita da espuma macia de poliuretano.

No caso dos agentes de expansão, distingue-se entre agentes de expansão químicos e físicos. Nos agentes de expansão químicos inclui-se água, cuja reação com os grupos isocianato leva à formação de CO_2 . A densidade bruta da espuma pode ser regulada pela quantidade de água acrescentada, sendo que as quantidades de aplicação de água preferidas se encontram entre 0,5 e 7,5 partes, em relação a 100,0 partes de polioliol. Além disso, alternativamente e/ou também adicionalmente, podem ser utilizados agentes de expansão físicos, tais como dióxido de carbono, acetona, hidrocarbonetos, tais como n-, iso- ou ciclopentano, ciclohexano, hidrocarbonetos halogenados, tais como cloreto de metileno, tetrafluoretano, pentafluorpropano, heptafluorpropano, pentafluorbutano, hexafluorbutano e/ou dicloromonofluoretano. Nesse caso, a quantidade do agente de expansão físico encontra-se preferivelmente na faixa entre 1 a 20 partes em peso, especialmente de 1 a 15 partes em peso, a quantidade de água, preferivelmente na faixa entre 0,5 até 10 partes em peso, especialmente de 1 até 5 partes em peso. Dióxido de carbono é preferido pelos agentes de expansão físicos, o qual é preferivelmente utilizado em combinação com água como agente de expansão químico.

A solução ativadora pode conter adicionalmente todos os aditivos usuais conhecidos no estado da técnica para soluções ativadoras. Os aditivos podem ser selecionados do grupo que compreende agentes de proteção contra chamas, estabilizadores UV, corantes, biocidas, pigmentos, promotores de abertura de células, reticuladores e similares.

Para produzir uma espuma macia de poliuretano, uma mistura de polioliol, isocianato polifuncional, catalisador de amina, composto orgânico

de potássio, zinco e/ou estanho ou outros catalisadores contendo metal, estabilizador, agente de expansão, preferivelmente água, para a formação de CO₂ e, caso necessário, adição de agentes de expansão físicos, é reagida eventualmente com adição de agentes de proteção contra chamas, estabilizadores UV, pastas corantes, biocidas, materiais de enchimento, reticuladores ou outros agentes auxiliares de processamento usuais.

Como polióis prestam-se aqueles com pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos em relação aos grupos isocianato; preferivelmente utilizam-se polióis de poliéter. Esses polióis podem ser produzidos por processos conhecidos, por exemplo, através de polimerização aniônica de óxidos de alquileno na presença de hidróxidos de metal alcalino ou alcoolatos de metal alcalino como catalisadores e com adição de pelo menos uma molécula de partida, que contém 2 a 3 átomos de hidrogênio reativos ligados ou através de polimerização catiônica de óxidos de alquileno na presença de ácidos de Lewis, tais como, por exemplo, pentacloreto de antimônio ou etereato de fluoreto de boro ou através de catálise de cianeto de metal duplo. Óxidos de alquileno adequados contêm 2 a 4 átomos de carbono no radical alquileno. São exemplos o tetrahydrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- ou 2,3-butileno; preferivelmente utilizam-se óxido de etileno e/ou óxido de 1,2-propileno. Os óxidos de alquileno podem ser utilizados individualmente, sucessivamente alternados ou como misturas. Como molécula de partida tomam-se água ou álcoois bi- ou trivalentes em consideração, tais como etilenoglicol, propanodiol-1,2 e -1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, glicerina, trimetilolpropano e outros. Polióis polifuncionais, tais como, por exemplo, açúcar, também podem ser utilizados como moléculas de partida. Os polióis de poliéter, preferivelmente polióis de polioxipropileno-polioxietileno possuem uma funcionalidade de 2 a 8 e pesos moleculares de média numérica na faixa de 500 até 8000, preferivelmente 800 até 3500. Outros polióis são conhecidos pelo técnico e podem ser deduzidos, por exemplo, da Patente EP-A-0.380.993 ou da patente US-A-3 346557, aos quais é feita referência em plena extensão.

Para a produção de espumas macias de moldar ou altamente

elásticas são utilizados álcoois de poliéter bi- e/ou trifuncionais, que apresentam grupos hidroxila primários, preferivelmente acima de 50 %, especialmente aqueles com um bloco de óxido de etileno na extremidade da cadeia ou aqueles, que se baseiam apenas em óxido de etileno.

5 Para a produção de espumas macias em blocos, utilizam-se preferivelmente álcoois de poliéter bi- e/ou trifuncionais, que apresentam grupos hidroxila secundários, preferivelmente acima de 90 %, especialmente aqueles com um bloco de óxido de propileno ou bloco de óxido de propileno e etileno estatístico na extremidade da cadeia ou aqueles, que se baseiam
10 apenas em blocos de óxido de propileno.

Os chamados polióis de corpos de enchimento representam uma outra classe de polióis (polióis de polímeros). Esses se destacam pelo fato de conterem materiais de enchimento orgânicos sólidos até um teor sólido de 40 % ou mais em distribuição dispersa. Entre outros, são utilizados:

15 Polióis SAN: estes são polióis altamente reativos, os quais contêm um copolímero à base de estireno/acrilnitrila (SAN) disperso.

Polióis PHD: estes são polióis altamente reativos, os quais contêm poliuréia também em forma dispersa.

20 Polióis PIPA: estes são polióis altamente reativos, os quais contêm um poliuretano, por exemplo, formado através de reação in situ de um isocianato com uma alcanolamina em um polioliol convencional, em forma dispersa.

A proporção do corpo sólido que, dependendo da aplicação, encontra-se preferivelmente entre 5 e 40 % em peso, em relação ao polioliol, é responsável por uma abertura celular aperfeiçoada, de maneira que o polioliol
25 é controladamente espumável, especialmente com TDI e não ocorre qualquer encolhimento das espumas. Com isso, o corpo sólido age como auxiliar essencial do processo. Uma outra função consiste em controlar a dureza através da proporção sólida, pois proporções mais elevadas do corpo sólido causam uma maior dureza da espuma.

30 As formulações com polióis contendo sólido são nitidamente menos intrinsecamente estáveis e por isso, além da estabilização química através da reação de reticulação, necessitam antes, também, adicionalmen-

te de uma estabilização física.

Dependendo do teor sólido dos polióis, estes são utilizados sozinhos ou em mistura com os polióis não-enchidos mencionados acima.

5 Como isocianatos, podem ser utilizados compostos de isocianato orgânicos que contêm pelo menos dois grupos isocianato. Em geral, tomam-se em consideração os isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e preferivelmente aromáticos. De maneira particularmente preferida, são utilizados isocianatos em uma faixa de 60 até 140 % em mol, em relação à soma dos componentes que gastam isocianato.

10 Individualmente, são mencionados, por exemplo: alquilenodiisocianatos com 4 a 12 átomos de carbono no radical alqueno, tais como 1,12-dodecanodiisocianato, 2-etiltetrametilenodiisocianato-1,4, 2-metilpentametilenodiisocianato-1,5, tetrametilenodiisocianato-1,4 e preferivelmente hexametilenodiisocianato-1,6, diisocianatos cicloalifáticos, tais como
15 ciclohexan-1,3- e -1,4-diisocianato, bem como misturas desejadas desses isômeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- e 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato, bem como as misturas de isômeros correspondentes 4,4'-, 2,2'- e 2,4'-díciclohexilmetanodiisocianato, bem como misturas de isômeros coresondentes, e preferivelmente di- e poliisocianatos aromáticos, tais como, por exemplo, 2,4- e 2,6-toluilendiisocianato e
20 as misturas de isômeros correspondentes, 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difenilmetanodiisocianato e as misturas de isômeros correspondentes, misturas de 4,4'- e 2,2'-difenilmetanodiisocianatos, poliisocianatos de polifenilpolimetileno, misturas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- e 2,2'-difenilmetano e poliisocianatos de polifenilpolimetileno (MDI bruto) e misturas de MDI bruto e
25 diisocianatos de toluileno. Os di- e poliisocianatos orgânicos podem ser utilizados individualmente ou na forma de suas misturas.

Também é possível utilizar isocianatos que foram modificados através da incorporação de grupos uretano, uretodiona, isocianurato, alofanato e outros grupos modificados, os chamados isocianatos modificados.
30

Como poliisocianatos orgânicos comprovaram-se particularmente e por isso, são preferivelmente aplicados:

toluilenodiisocianato, misturas de isômeros de difenilmetanodiisocianato, misturas de difenilmetanodiisocianatos e poliisocianato de polifenilpolimetila ou toluenodiisocianato com difenilmetanodiisocianato e/ou poliisocianato de polifenilpolimetila ou os chamados pré-polímeros.

5 TDI (mistura de isômeros de diisocianato de 2,4- e 2,6-toluileno) como também MDI (4,4'-difenilmetanodiisocianato) podem ser utilizados. O chamado "MDI bruto" ou "MDI polímero" contém, além do isômero 4,4', também os isômeros 2,4'- e 2,2'-, bem como produtos polinucleares. Como "MDI puro" designam-se produtos binucleares principalmente de misturas de
10 isômeros 2,4'- e 4,4'- ou seus pré-polímeros. Outros isocianatos adequados são citados nos relatórios das patentes DE 444898 e EP 1095968, aos quais é feita referência em plena extensão.

Os estabilizadores compreendem preferivelmente estabilizadores de espuma à base de copolímeros de polidialquilsiloxano-
15 polioxialquileno, tais como são co-utilizados, de modo geral, para a produção de espumas de uretano. Em geral, esses compostos são formados de maneira tal, que por exemplo, um copolímero de cadeia longa de óxido de etileno e óxido de propileno está ligado a um radical polidimetilsiloxano. A ligação entre o polidialquilsiloxano e a parte poliéter pode ser efetuada, nesse
20 caso, através de uma ligação SiC ou uma ligação Si-O-C. Estruturalmente, o ou os diversos poliéteres podem estar ligados em posição terminal ou lateral ao polidialquilsiloxano. Nesse caso, o radical alquila ou os diversos radicais alquila podem ser alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos. Nesse caso, os grupos metila são vantajosos de modo muito particular. Com isso, o polidial-
25 quil-siloxano pode ser linear ou também conter ramificações. Outros estabilizadores de espuma são descritos na patente US-A-2.834.748; 2.917.480, bem como na patente US-A-3.629.308.

Como reticuladores são designados os compostos polifuncionais reativos em relação aos isocianatos, de baixo peso molecular. São adequa-
30 das substâncias terminadas em hidroxila ou amina, tais como glicerina, trietanolamina (TEOA), dietanolamina (DEOA) e trimetilolpropano. A concentração de aplicação encontra-se usualmente entre 0,5 e 5 partes, em relação a

100,0 partes de polioliol, dependendo da formulação, mas também pode desviar desta. Ao utilizar MDI bruto na espumação por expansão, essa assume igualmente uma função reticuladora. Por conseguinte, o teor de reticuladores de baixo peso molecular pode ser correspondentemente reduzido com quantidade crescente de MDI bruto.

As formulações, de acordo com a invenção, podem ser utilizadas tanto na espumação por blocos, quanto também na espumação por expansão. Todos os processos para a produção de espumas macias de poliuretano conhecidos pelo técnico podem ser utilizados. Dessa maneira, por exemplo, o processo de espumação pode ser efetuado tanto em sentido horizontal, quanto também no vertical em equipamentos descontínuos ou contínuos. Do mesmo modo, as formulações do estabilizador de acordo com a invenção, podem ser utilizadas para a tecnologia de CO₂. O uso em máquinas de baixa pressão e alta pressão é possível, sendo que as formulações de acordo com a invenção podem ser tanto dosadas diretamente na câmara de mistura ou são misturadas também já antes da câmara de mistura a um dos componentes que chega à câmara de mistura. A mistura pode ser efetuada também no tanque de matéria-prima.

Um outro objeto da presente invenção refere-se a uma espuma macia de poliuretano produzida com o uso do catalisador de amina ou da combinação de catalisadores de acordo com a invenção.

Através do uso do catalisador / da combinação de catalisadores de acordo com a invenção, na reação de polióis com isocianatos, pode ser obtida uma espuma macia de poliuretano, especialmente uma espuma macia de poliuretano de célula aberta com alta estabilidade à recatálise.

Tal como já foi descrito acima, aditivos usuais podem ser acrescentados à mistura de reação para a produção da espuma macia de poliuretano de acordo com a invenção.

De acordo com a invenção, pode ser preferível que a espuma macia de poliuretano seja livre de aminas substituídas por metila.

A espuma macia de poliuretano de acordo com a invenção, pode apresentar uma emissão de DMF de $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, preferivelmente

$\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de modo particularmente preferido $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, determinada pelo processo de câmara de teste DIN 13419-1, 24 horas após carregar a câmara de teste.

5 A espuma macia de poliuretano de acordo com a invenção pode ser preferivelmente livre de dimetilformamida. Por meio do uso do catalisador de amina ou da combinação de catalisadores de acordo com a invenção, a emissão de DMF na espuma macia de poliuretano pode ser nitidamente reduzida. As quantidades residuais de DMF eventualmente ainda detectáveis podem ser atribuídas a impurezas, que não podem ser removidas sem
10 gasto impudente na produção industrial dos catalisadores de amina utilizáveis de acordo com a invenção.

Espuma macia de poliuretano produzida de acordo com a invenção é estável à recatálise após tratamento de temperatura de 2 horas a 180°C e apresenta uma resistência à tração [kPa] de ≥ 75 .

15 Utilizando-se, por exemplo, dietilaminoetoxietanol ao invés de dimetilaminoetoxietanol para a produção de espumas macias de poliuretano, então as espumas resultantes destacam-se por uma resistência nitidamente melhor ao envelhecimento. Enquanto na utilização de dimetilaminoetoxietanol a espuma macia de poliuretano está inteiramente destruída após temperar por uma hora a 180°C , a espuma macia de poliuretano com dietilaminoetoxietanol não apresenta qualquer alteração.
20

A vantagem decisiva do dietilaminoetoxietanol em relação ao dimetilaminoetoxietanol consiste, dessa maneira, no fato de que nesse caso se trata de uma amina incorporável, pobre em emissão, a qual apresenta
25 uma atividade catalítica comparável em relação à formação de poliuretano, contudo, não favorece a recatálise.

Mais um objeto da presente invenção refere-se a um produto contendo uma espuma macia de poliuretano de acordo com a invenção.

30 O objetivo da presente invenção é ulteriormente esclarecido com base em exemplos.

Produção das espumas macias de poliuretano

Na espumação foram utilizados 300 g de polioli; os outros com-

ponentes da formulação foram correspondentemente convertidos. Nesse caso, por exemplo, 1,0 parte de um componente significou 1 g dessa substância para 100 g de polioli.

5 Para a espumação, o polioli, a água, a combinação de catalisadores (= catalisador de amina reivindicado de acordo com a invenção e composto de estanho orgânico) e o estabilizador de silicone foram bem misturados sob agitação. Após adicionar o isocianato, foi agitado com um agitador por 7 segundos a 3000 rotações/minuto, e a mistura foi vertida em uma caixa de madeira revestida de papel (área de 27 cm x 27 cm). Formou-se
10 uma espuma, submetida aos testes técnicos de aplicação descritos a seguir.

Testes técnicos de aplicação

Propriedades físicas das espumas macias de poliuretano

As espumas macias de poliuretano produzidas foram avaliadas com base nas seguintes propriedades físicas:

- 15 a) grau de afundamento da espuma após o fim da fase ascendente (= reincidência).
- b) Peso espacial (RG).
- c) A permeabilidade do ar da espuma foi determinada por uma medição de contrapressão de dosagem na espuma. A contrapressão de dosagem medida foi indicada em mm de coluna de água, sendo que depois, os valores de
20 contrapressão de dosagem mais baixos caracterizam a espuma mais aberta. Os valores foram medidos na faixa de 0 a 300 mm.
- d) Dureza de recalque CLD, 40 %.
- e) Teste de deformação sob pressão com compressão em torno de 90 % por
25 22 horas a 70°C.
- f) Elasticidade de rebote (teste de rebote).
- g) Estabilidade após têmpera a 180°C.
- h) Resistência à tração.
- i) Dilatação por ruptura.

30 Medição das emissões

Medição do teor VOC conforme a instrução de teste Daimler Chrysler

A emissão foi determinada com base na instrução de teste Daimler Chrysler PB VWT 709. A seguir, descreve-se a execução da dessorção térmica com subsequente copulação de cromatografia gasosa/espectroscopia de massa (GC/MS).

- 5 a) Técnica de medição: a dessorção térmica foi efetuada com um aparelho de termodessorção "TDS2" com trocadores de amostra da Fa. Gerstel, Müllheim, em contato com um sistema GC/MSD Hewlett Packard HP6890/HP5973.

b) Condições de medição:

dessorção térmica	Gerstel TDS2
temperatura de dessorção	90°C
duração da dessorção	30 minutos
vazão	60 ml/min
linha de transferência	280°C
focalização criogênica	HP 6890 PTV
revestimento	tubo vaporizador de vidro com lã de vidro silanizada
temperatura	-150°C

GC	Kapillar GC HP 6890
injetor	PTV Split 1:50
programa de temperatura	-150°C; 3 minutos; ↗12°C/s; 280°C
coluna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5 µm
vazão	1 ml/minuto de fluxo constante
programa de temperatura	50°C; 5 minutos; ↗3°C/min; 92°C; ↗5°C/min; 160°C; ↗10°C/min; 280°C, 20 min
detector	HP MSD 5973
modo	
avaliação	avaliação do cromatograma da corrente total de íons através do cálculo como equivalente de tolueno

- 10 c) Calibração

Para a calibração, 1 µl de uma mistura de tolueno e hexadecano em pentano (0,6 mg/ml cada) foi colocada em uma proveta de adsorção purificada, enchida com Tenax®TA (mesh 35/60 malha) e medida (dessorção 5 minutos; 280°C).

5 d) Preparação da amostra

10 10 mg de espuma foram introduzidos em três amostras parciais em uma proveta de dessorção térmica. Nesse caso, observou-se para que a espuma não seja comprimida.

Determinação da emissão de dimetilformamida de acordo com o chamado teste de câmara de teste:

15 A emissão de DMF das espumas obtidas foi determinada à temperatura ambiente com base na instrução DIN 13419-1. A coleta de amostra foi efetuada após 24 horas. Para isso, 2 litros da atmosfera da câmara de teste com uma taxa de vazão de 100 ml/minutos foram colocados em uma proveta de adsorção enchida com Tenax®TA (35/60 malha). A seguir, a execução da dessorção térmica é descrita com subsequente copulação de cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS).

20 No caso de Tenax®TA trata-se de uma resina de polímero porosa à base de óxido de 2,6-difenileno, obtível, por exemplo, pela firma Scientific Instrument Services, 1027 Old York Rd., Ringoes, NJ 08551.

e) Técnica de medição

A dessorção térmica foi efetuada com um aparelho de temodesorção "TDS2" com trocador de amostras da Fa. Gerstel, Mülheim, em contato com um sistema GC/MSD da Hewlett Packard HP6890/HP5973.

25 f) Condições de medição:

Dessorção térmica	Gerstel TDS2
temperatura de dessorção	280°C
duração da dessorção	5 minutos
vazão	60 ml/minutos
linha de transferência	280°C
focalização criogênica	HP 6890 PTV
revestimento	tubo evaporador de vidro com lã de vidro silanizada

temperatura	-150°C
GC	Kapillar-GC HP 6890
programa de temperatura	-150°C; 3 minutos; ↗12°C/s; 280°C
coluna	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0,32 mm dF 0,5µm
vazão	1 ml/minuto fluxo constante
programa de temperatura	50°C; 5 min; ↗3°C/min; 92°C; ↗5°C/min; 160°C; ↗10°C/min; 280°C, 20 min
detector	HP MSD 5973
avaliação	avaliação do cromatograma da corrente total de íons através de cálculo como equivalente de tolueno

g) Calibração

Para a calibração, 1 µl de uma mistura de tolueno e hexadecano em pentano (0,6 mg/ml cada) é colocada em uma proveta de adsorção purificada, enchida com Tenax®TA (mesh 35/60 malha) e medida (dessorção 5 min; 280°C).

Resultados da espumação - recatálise

Em uma receita à base de 4,0 partes de água, comparou-se o comportamento de dimetilaminoetoxietanol (TEGOAMIN® DMEE, obtível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH) com o dietilaminoetoxietanol. A amina trietilenodiamina, solução a 33 % em dipropilenoglicol (TEGOAMIN® 33, obtível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH) serve como referência. Sabe-se para essa amina, que esta não favorece a recatálise.

Exemplo 1:

Receita	
100	partes de poliol ^{*1}
4,0	partes de água
1,0	parte de estabilizador de espuma ^{*2} TEGOS-TAB®BF2370 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,2	parte de catalisador ^{*3} (Evonik Goldschmidt GmbH)
48,3	partes de isocianato (toluilenodiisocianato T80) (80 % de isômero 2,4, 20 % de isômero 2,6)

^{*1} Voranol® CP 3322, obtível pela firma Dow Chemical, nesse caso, trata-

se de um poliétertriol com o índice OH 47.

² = TEGOSTAB®BF2370, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH, nesse caso, trata-se de um copolímero por blocos de polissiloxano-polioxilquileno para o uso como estabilizador de espuma na produção de espumas em blocos e de moldar poliuretano flexível.

³ = KOSMO®29, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH, nesse caso, trata-se do sal de estanho-II do ácido etil-hexanóico.

A seguinte tabela mostra o tipo da amina e o resultado da espumação.

catalisador de amina	tempo de ascensão [s]	peso espacial [kg/m ³]	porosidade*	dureza de encalque CLD40, compressão [kPa]	resistência à tração [kPa]
0,15 parte de TEGOAMIN® 33	89	25,3	8	3,5	121
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE	88	25,4	8	3,6	107
0,182 parte (1,13 mol) de dietilaminoetoxietanol	95	25,4	9	3,6	116

10 * = (contrapressão de dosagem em mm de coluna de água).

catalisador de amina	dilatação por ruptura [%]	teste de deformação por pressão 90 %, 22 horas, 70°C [%]	elasticidade de rebote [%]	qualidade da espuma após 1 hora a 180°C
0,15 parte de TEGOAMIN® 33	199	-5	47	em ordem
0,15 parte (1,13 mol) de TEGOAMIN® DMEE	150	-6	47	destruída
0,182 parte (1,13 mol) de dietilaminoetoxietanol	171	-6	47	em ordem

A vantagem decisiva da amina dietilaminoetoxietanol em relação

a TEGOAMIN® DMEE consiste, portanto, no fato de que esta não favorece a recatálise.

Exemplo 2:

Resultados da espumação - Emissão

- 5 Para examinar a influência dos catalisadores de amina dietilaminoetoxietanol e dimetilaminoetoxietanol sobre a emissão de espuma foi selecionada uma receita, que contém uma combinação de catalisadores de acordo com a invenção, bem como um polioliol pobre em emissão.

Receita	
100	partes de polioliol ^{*4}
4,0	partes de água
1,0	parte de estabilizador de espuma ^{*2} (TE-GOSTAB®BF2370 ^{*2})
0,54	parte de catalisador ^{*5} (KOSMOS®EF ^{*5})
48,3	partes de isocianato (toluilenodiisocianato T80) (80 %, isômero 2,4, 20 % de isômero 2,6)
0,15 ou 0,182	parte de TEGOAMIN® DMEE parte de dietilaminoetoxietanol

- 10 ^{*4} Arcol 1105S®, obtenível pela firma Bayer AG, nesse caso, trata-se de um polietertriol pobre em emissão.

^{*5} = KOSMOS®EF, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH, nesse caso, trata-se de ricinoleato de estanho.

- 15 O comportamento de emissão das espumas descritas acima foi examinado de acordo com a determinação da instrução de teste Daimler-Chrysler BP VWT 709 VOC (30 minutos a 90°C).

Nesse caso, obtiveram-se os seguintes resultados:

catalisador de amina	teor VOC	
	emissão de amina	emissão total
dimetilaminoetoxietanol	< 1 µg/g	10 µg/g
dietilaminoetoxietanol	< 1 µg/g	10 µg/g

Exemplo 3:

Resultados da espumação - emissão de DMF

Para examinar a influência dos catalisadores de amina dietilaminoetoxietanol e dimetilaminoetoxietanol sobre a emissão de espuma de DMF, foi selecionada uma receita, que contém uma combinação de catalisadores de acordo com a invenção, bem como um polioliol pobre em emissão.

Receita	
100	partes de polioliol ^{*4}
2,5	partes de água
0,8	parte de estabilizador de espuma ^{*2} (TEGOS-TAB®BF2370 ^{*2})
0,42	catalisador ^{*5} (KOSMOS®EF ^{*5})
34,0	partes de isocianato (toluilenodiisocianato T80) (80 % de isômero 2,4, 20 % de isômero 2,6)
0,50 ou 0,61	parte de (TEGOAMIN®DMEE) parte de dietilaminoetoxietanol

5 ^{*4} = Arcol 1105S®, obtenível pela firma Bayer AG, nesse caso, trata-se de um poliétertriol pobre em emissão

^{*5} = KOSMOS®EF, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH, nesse caso, trata-se de um ricinoleato de estanho.

10 A emissão de DMF das espumas descritas acima foi examinada de maneira correspondente ao processo de câmara de teste com base na DIN 13419-1.

A coleta de amostra foi efetuada após 24 horas, obtiveram-se os seguintes resultados:

Emissão de DMF após o teste de câmara de teste:

catalisador de amina	emissão de DMF, 24 horas após carregar a câmara de teste
dimetilaminoetoxietanol	7 µg/m ³
dietilaminoetoxietanol	< 0,1 µg/m ³

15 Exemplo 4

Em uma receita à base de 4,0 partes de água, comparou-se o comportamento de dimetilaminoetoxietanol (TEGOAMIN® DMEE, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH) com dietilaminoetoxietanol. A amina

TEGOAMIN® 33 (obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH) serve como referência. Sabe-se para essa amina, que esta não favorece a recatálise.

Receita	
100	partes de poliol ^{*1} , Voranol® CP 3322 (Dow Chemical)
4,0	partes de água
1,0	parte de estabilizador de espuma ^{*2} TEGOSTAB®BF2370 (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,2 ou 0,54	parte de KOSMOS® 29 ^{*3} (Evonik Goldschmidt GmbH) ou parte de KOSMOS® EF ^{*5}
48,3	partes de isocianato (toluilenodiisocianato T80) (80 % de isômero 2,4, 20 % de isômero 2,6)

5 Para examinar o efeito da recatálise, as espumas, após sua produção, são examinadas por um lado sem qualquer pós-tratamento e, por outro lado, após uma têmpera a 180°C por 30 minutos, 60 minutos e 120 minutos. As seguintes tabelas mostram o tipo da amina e os resultados da espumação:

catalisadores	tempo de ascensão [s]	peso espacial [kg/m ³]	porosidade *	CLD, 40 % de compressão [kPa]	temperatura ambiente	após 30 minutos a 180°C	após 1 hora a 180°C	após 2 horas a 180°C
0,15 parte de TEGOAMIN® 33, 0,20 parte de KOSMOS® 29 ^{*3}	93	25,1	10	3,2		2,7	2,7	2,5
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DME-E, 0,20 parte de KOSMOS®	96	25,0	7	3,2		2,1	0,4	0,3

0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol, 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	98	25,2	9	3,5	2,9	2,2	1,7
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DME-E, 0,54 parte de KOSMOS® EF ⁵	86	24,6	8	3,2	1,9	0,5	0,5
0,182 partes (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol, 0,54 parte de KOSMOS EF ⁵	86	24,5	8	3,2	2,7	2,0	1,5

RT = temperatura ambiente 23°C sem têmpera

* = (contrapressão de dosagem em mm de coluna de água).

catalisadores	teste de	deformac�o	por pressão por	22 horas, 90 % de compressão, 70°C [%]
	sem têmpera	após 30 minutos a 180°C	após 1 hora a 180°C	após 2 horas a 180°C
0,15 parte de TEGOAMN® 33 0,20 parte de KOSMOS® 29 ⁸³	-6	-7	-7	-10
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE	-6	-9	-67	-82

0,20 parte de KOS-MOS® 29 ³ 0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,20 parte de KOS-MOS® 29 ³	-6	-8	-8	-12
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE 0,54 parte de KOS-MOS® EF ⁵	-6	-10	-66	-84
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,54 parte de KOS-MOS EF ⁵	-8	-8	-9	-10

catalisadores	resistência à tração [kPa]			
	sem têmpera	após 30 minutos a 180°C	após 1 hora a 180°C	após 2 horas a 180°C
0,15 parte de TEGOAMN® 33 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	105	113	110	104
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	94	76	14	15
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	91	118	104	78
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE 0,54 parte de KOSMOS® EF ⁵	94	59	24	19
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,54 parte de KOSMOS® EF ⁵	98	105	104	84

catalisadores	dilatação ruptura por [%]			
	sem têmpera	após 30 minutos a 180°C	após 1 hora a 180°C	após 2 horas a 180°C
0,15 parte de TEGOAMIN® 33 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	181	219	240	249
0,15 parte de (1,13 mmol) TEGOAMIN® DMEE 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	150	199	13	15
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	130	179	233	164
0,15 parte de (1,13 mmol) TEGOAMIN® DMEE 0,54 parte de KOSMOS® EF ⁵	171	141	66	14
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,54 parte de KOSMOS® EF ⁵	168	227	224	195

catalisadores	elasticidade de rebote			
	sem têmpera	após 30 minutos a 180°C	após 1 hora a 180°C	após 2 horas a 180°C
0,15 parte de TEGOAMIN® 33 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	46	47	46	45
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE 0,20 parte de KOSMOS® 29 ³	46	42	16	5
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol	46	46	42	38

0,20 parte de KOSMOS® 29 ^{*3}				
0,15 parte (1,13 mmol) de TEGOAMIN® DMEE 0,54 parte de KOSMOS® EF ^{*5}	46	40	10	0
0,182 parte (1,13 mmol) de dietilaminoetoxietanol 0,54 parte de KOSMOS® EF ^{*5}	46	45	42	30

A vantagem essencial da amina dietilaminoetoxietanol em relação a TEGOAMIN® DMEE consiste, portanto, no fato de que ela quase não favorece à recatálise. Dessa maneira, as espumas com dietilaminoetoxietanol, também após uma têmpera de uma hora a 180°C apresentam propriedades físicas, que são comparáveis com as da espuma não tratada. Do mesmo modo, as outras propriedades físicas para DMEE, tais como resistência à tração, dilatação por ruptura, elasticidade de rebote, bem como deformação por pressão, apresentam drásticas mudanças já após temperar por uma hora a 180°C.

Exemplo 5

Comportamento de combustão

Em uma receita à base de 4,0 partes de água, comparou-se a influência das espumas de poliuretano de dimetiletanolamina (TEGOAMIN® DMEA) e dietiletanolamina (DEEA) sobre o comportamento de combustão.

Receita	
100	partes de polioliol, Voranol® CP 3322 ^{*1} (Dow Chemical)
4,0	partes de água
0,8	parte de estabilizador de espuma TEGOS-TAB®B8239 ^{*6} (Evonik Goldschmidt GmbH)
0,2	parte de KOSMOS® 29 ^{*3} (Evonik Goldschmidt GmbH)
50,6	partes de isocianato (toluilenodiisocianato T80) 80 % de isômero 2,4, 20 % de isômero 2,6)

*⁶ = TEGOSTAB®B8239, obtenível pela firma Evonik Goldschmidt GmbH, nesse caso, trata-se de um polietersiloxano.

Para examinar o comportamento de combustão, as espumas são submetidas ao teste de combustão UL94 após sua produção. A seguinte tabela mostra o tipo da amina e os resultados de combustão.

5

catalisadores	tempo de ascensão [s]	peso espacial [kg/m ³]	porosidade*	comportamento de combustão UL94 taxa de combustão [mm/min]
0,1 parte de DMEA				
8,0 partes de Fyrol A-300 TB ⁷	114	25,2	16	85
0,1 parte de DMEA				
10,0 partes de Fyrol A-300 TB ⁷	117	25,7	14	88
0,1315 parte de DEEA				
8,0 partes de Fyrol A-300 TB ⁷	117	25,2	22	75
0,1315 parte de DEEA				
10,0 partes de Fyrol A-300 TB ⁷	121	25,6	21	84

* = (contrapressão de dosagem em mm de coluna de água)

*⁷ = Fyrol A-300 TB, obtenível pela firma Akzo Nobel Chemicals GmbH, nesse caso, trata-se de uma mistura de éster de fosfato com tris(1,3-dicloroisopropil)fosfato número CAS 13674-87-8; número EG 237-159-2.

10

O corpo do teste é fixado em posição horizontal e exposto às chamas por 15 segundos com um bico de Bunsen.

Utilizando as 4,0 partes de água da receita, foi possível mostrar, na comparação DEEA em relação a TEGOAMIN® DMEA, que as espumas resultantes sob utilização de DEEA (dietiletanolamina), apresentam um melhor comportamento de combustão.

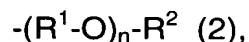
15

REIVINDICAÇÕES

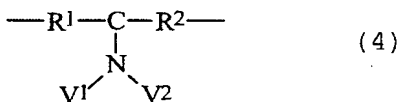
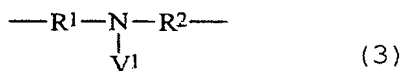
1. Utilização de pelo menos um catalisador de amina reativo em soluções aquosas ou orgânicas para a produção de espumas macias de poliuretano, especialmente espumas macias de poliuretano de células abertas com alta estabilidade à recatálise, caracterizada pelo fato de que o catalisador de amina apresenta a seguinte fórmula:



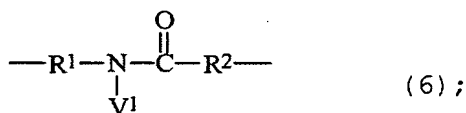
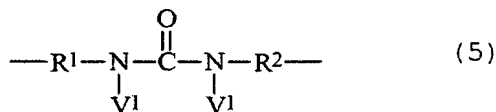
R = radical poliéter da fórmula (2)



- 10 com a condição de que n = 0-6
ou uma amina da fórmula (3) ou (4)



ou uma amida da fórmula (5) ou (6)



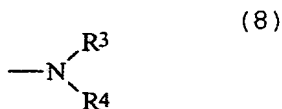
em que

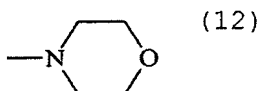
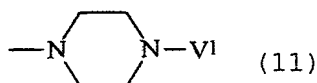
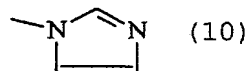
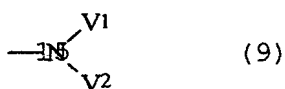
- 15 R¹, R² igual ou diferente um do outro, é um radical hidrocarboneto linear, ramificado ou cíclico, alifático ou aromático, saturado ou insaturado, eventualmente substituído com um heteroátomo com C₂ a C₁₀ átomos de carbono,
V¹, V² = -(R¹-O)_m-R³ (7)

com a condição de que m = 0 a 15 e

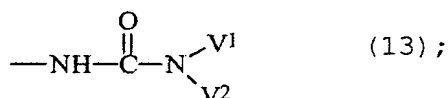
R³, R⁴ igual ou diferente um do outro, é H ou R¹;

- 20 Y = H, OH, R, R¹ ou um radical amina da fórmula (8), (9), (10), (11) ou (12)



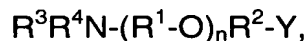


Z é um radical amina das fórmulas (8), (9), (10), (11), (12) acima ou é um radical amida da fórmula (13) abaixo



em que as aminas remanescentes na espuma apresentam pelo menos um grupo H ácido e/ou um peso molecular de ≥ 200 g/mol e ≤ 5000 g/mol.

- 5 2. Utilização de um catalisador de amina reativo de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador de amina apresenta a seguinte fórmula:



na qual

- 10 R^1 , R^2 igual ou diferente um do outro, é um radical alquilenos linear, um ramificado, um cíclico ou um aromático com C_2 até C_8 átomos de carbono;
 R^3 , R^4 igual ou diferente um do outro, é um radical hidrocarboneto linear, um ramificado, um cíclico ou um aromático com C_2 até C_8 átomos de carbono;
 n é um número inteiro de 0 - 6, preferivelmente 1 - 4;
- 15 Y é -OH ou -NH₂.

3. Utilização de um catalisador de amina reativo de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador de amina apresenta a seguinte fórmula:



20 na qual

R^1 , R^2 igual ou diferente um do outro, é um radical alquilenos linear com C_2 -, C_3 - ou C_4 -átomos de carbono;

R^3 , R^4 , igual ou diferente um do outro, é um radical hidrocarboneto linear com C_2 -, C_3 - ou C_4 -átomos de carbono;

n é 0, 1, 2 ou 3, preferivelmente 1 ou 2;

Y é -OH ou -NH₂.

5 4. Utilização de um catalisador de amina reativo de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador de amina compreende dietilaminoetoxietanol e/ou dietiletanolamina, em que o dietilaminoetoxietanol é o mais preferido.

10 5. Combinação de catalisadores para a produção de espumas macias de poliuretano, especialmente espumas macias de poliuretano de células abertas, com alta estabilidade à recatálise, caracterizada pelo fato de que a combinação de catalisadores apresenta pelo menos um catalisador de amina como definido nas reivindicações de 1 a 4 e

- pelo menos um composto orgânico de potássio, zinco e/ou estanho; e/ou

15 - pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo que compreende trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina, sendo que a silamorfolina é particularmente preferida; e/ou

- pelo menos um derivado bloqueado por ácido de uma amina terciária.

20 6. Combinação de catalisadores de acordo com a reivindicação 5, em que o composto de potássio é selecionado do grupo que compreende (2-etil-hexanoato) de potássio e/ou acetato de potássio; o composto orgânico de zinco e/ou estanho é selecionado do grupo que compreende sais de metais de ácidos orgânicos, preferivelmente ácido octanóico, ácido ricinólico, ácido acético, ácido oléico, ácido láurico e/ou ácido hexanóico; e/ou comple-
25 xos de quelato, preferivelmente acetilacetona, benzoilacetona, trifluoracetilacetona, acetoacetato de etila, salicilaldeído, ciclopentanon-2-carboxilato, salicilaldeidimina; sendo que os compostos orgânicos de zinco e/ou estanho de sais do ácido ricinólico e/ou ácido 2-etil-hexanóico são particularmente preferidos.

30 7. Combinação de catalisadores de acordo com a reivindicação 5 ou 6, em que a combinação de catalisadores apresenta 0,01 a 3 partes em peso de catalisador de amina e 0,01 a 2 partes em peso de composto de

potássio, zinco e/ou estanho, em relação a 100 partes em peso de polioli.

8. Combinação de catalisadores de acordo com uma das reivindicações 5 a 7, em que a combinação de catalisadores apresenta o catalisador de amina e o composto orgânico de potássio, zinco ou estanho em uma proporção quantitativa molar de 1:0,05 a 0,05:1, preferivelmente de 1:0,07 a 0,07:1 e preferivelmente de 1:0,1 a 0,1:1.

9. Combinação de catalisadores de acordo com uma das reivindicações 5 a 8, em que a combinação de catalisadores apresenta adicionalmente água e um estabilizador, preferivelmente um poliétersiloxano.

10. Combinação de catalisadores de acordo com uma das reivindicações 5 a 9, em que a combinação de catalisadores apresenta adicionalmente agentes de expansão, biocidas, antioxidantes, substâncias tampão, agente tensoativo e/ou agentes de proteção contra chamas.

11. Espuma macia de poliuretano, especialmente espuma macia de poliuretano de células abertas, com alta estabilidade à recatálise, obtível da reação de polióis com isocianatos utilizando um catalisador/uma combinação de catalisadores como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10.

12. Espuma macia de poliuretano de acordo com a reivindicação 11, com uma emissão de DMF de $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $\leq 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, preferivelmente $\leq 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de modo particularmente preferido, $\leq 0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

13. Espuma macia de poliuretano de acordo com a reivindicação 11 ou 12, com uma emissão de amina de $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $\leq 20 \mu\text{g}/\text{g}$, preferivelmente $\leq 10 \mu\text{g}/\text{g}$ e de modo particularmente preferido, $\leq 5 \mu\text{g}/\text{g}$.

14. Espuma macia de poliuretano de acordo com uma das reivindicações 11 a 13, em que a espuma macia de poliuretano com uma alta estabilidade à recatálise após tratamento de temperatura de 2 horas a 180°C apresenta uma resistência à tração [kPa] de ≥ 75 .

15. Produto contendo uma espuma macia de poliuretano como definida em uma das reivindicações 11 a 14.

RESUMO

Patente de Invenção: **"CATALISADORES DE AMINA ADEQUADOS PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS MACIAS DE POLIURETANO POBRES EM EMISSÃO, ESTÁVEIS À RECATÁLISE"**.

5 A presente invenção refere-se à utilização de um catalisador de amina reativo, especialmente dietilaminoetoxietanol e/ou dietiletanolamina, em soluções aquosas ou orgânicas para a produção de espumas macias de poliuretano com alta estabilidade à recatálise, bem como uma combinação de catalisadores contendo pelo menos um catalisador de amina reativo utili-
10 zável de acordo com a invenção; e pelo menos um composto orgânico de potássio, estanho e/ou zinco; e/ou pelo menos uma amina terciária selecionada do grupo que compreende trietilenodiamina, trietilamina e/ou silamorfolina; e/ou pelo menos um derivado bloqueado por ácido de uma amina terciária.