

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

(22) Data de pedido: 2009.10.13	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2008.10.15 EP 08166708	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2011.07.06	(72) Inventor(es): GERLINDE TISCHER	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2012.09.05 234/2012	LIONEL GEHRINGER	FR
	GUNNAR KAMPF	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **POLIÉSTER-POLIÓIS À BASE DO ÁCIDO TEREFTÁLICO**

(57) Resumo:

POLIÉSTER-POLIOL CONTENDO O PRODUTO DE ESTERIFICAÇÃO DE A) 10 A 70% DE MOL DE UMA COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS, CONTENDO A1) DE 50 A 100% DE MOL DE UM MATERIAL À BASE DO ÁCIDO TEREFTÁLICO, SELECIONADO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO, TEREFTALATO DE DIMETILO E TEREFTALATO DE POLIALQUILENO E DAS SUAS MISTURAS, A2) 0 A 50% DE MOL DO ÁCIDO FTÁLICO, ANIDRIDO DO ÁCIDO FTÁLICO OU ÁCIDO ISOFTÁLICO, A3) 0 A 50% DE MOL DE UM OU MAIS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS, B) 2 A 30% DE MOL DE UM OU MAIS ÁCIDOS GORDOS E/OU DE DERIVADOS DE ÁCIDOS GORDOS E/OU DO ÁCIDO BENZÓICO, C) 10 A 70% DE MOL DE UM OU MAIS DIÓIS ALIFÁTICOS OU CICLOALIFÁTICOS COM 2 A 18 ÁTOMOS DE C OU ALCOXILATOS DOS MESMOS, D) 2 A 50% DE MOL DE UM POLIOL DE ELEVADA FUNCIONALIDADE, SELECIONADO DO GRUPO COMPOSTO POR GLICERINA, GLICERINA ALCOXILADA, TRIMETIOLPROPANO, TRIMETIOLPROPANO ALCOXILADO, PENTAERITRITO E PENTAERITRITO ALCOXILADO, TRANSFORMANDO-SE POR KG DE POLIÉSTER-POLIOL PELO MENOS 200 MMOLES, PREFERENCIALMENTE PELO MENOS 500 MMOLES E, COM PARTICULAR PREFERÊNCIA, PELO MENOS 800 MMOLES DE POLIÓIS D) COM UMA FUNCIONALIDADE OH ≥ 2,9.

RESUMO

"POLIÉSTER-POLIÓIS À BASE DO ÁCIDO TEREFTÁLICO"

Poliéster-poliol contendo o produto de esterificação de a) 10 a 70% de mol de uma composição de ácidos dicarboxílicos, contendo a1) de 50 a 100% de mol de um material à base do ácido tereftálico, selecionado de ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo e tereftalato de polialquilenos e das suas misturas, a2) 0 a 50% de mol do ácido ftálico, anidrido do ácido ftálico ou ácido isoftálico, a3) 0 a 50% de mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos, b) 2 a 30% de mol de um ou mais ácidos gordos e/ou de derivados de ácidos gordos e/ou do ácido benzóico, c) 10 a 70% de mol de um ou mais dióis alifáticos ou cicloalifáticos com 2 a 18 átomos de C ou alcoxilatos dos mesmos, d) 2 a 50% de mol de um poliols de elevada funcionalidade, selecionado do grupo composto por glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritrito e pentaeritrito alcoxilado, transformando-se por kg de poliéster-poliol pelo menos 200 mmoles, preferencialmente pelo menos 500 mmoles e, com particular preferência, pelo menos 800 mmoles de polióis d) com uma funcionalidade $OH \geq 2,9$.

DESCRIÇÃO

"POLIÉSTER-POLIÓIS À BASE DO ÁCIDO TEREFTÁLICO"

A invenção é relativa a poliéster-polióis à base do ácido tereftálico e à respetiva utilização na produção de espumas duras de poliuretano.

Conhece-se a produção de espumas duras de poliuretano através da transformação de di-isocianatos ou de poliisocianatos orgânicos ou orgânicos modificados com um composto de maior peso molecular com pelo menos dois átomos de hidrogénio reativos, em particular com poliéter-polióis da polimerização com óxido de alquilenos ou poliéster-polióis da policondensação de álcoois com ácidos dicarboxílicos na presença de catalisadores de poliuretano, prolongadores de cadeia e/ou reticulantes, agentes de expansão e outras substâncias auxiliares e aditivos, e encontra-se descrita em inúmeras publicações de patentes e da literatura.

Refere-se a título de exemplo o *Kunststoffhandbuch*, Volume VII, *Polyurethane*, Carl-Hanser-Verlag, München, 1.^a edição 1966, editado por Dr. R. Vieweg e Dr. A. Höchtlen, e 2.^a edição 1983 e 3.^a edição 1993, editada por Dr. G. Oertel. Através da seleção apropriada dos componentes estruturais e das suas relações de quantidade, é possível produzir espumas de poliuretano com propriedades mecânicas muito boas.

No caso da utilização de poliéster-polióis, é usual utilizar policondensados de ácidos dicarboxílicos aromáticos e/ou alifáticos e alcanodióis e/ou alcanotrióis ou éter-dióis. No entanto, também é possível processar os

resíduos de poliésteres e neste caso sobretudo os resíduos de tereftalato de polietileno (PET) ou de tereftalato de polibutileno (PBT). Neste intuito, conhece-se e encontra-se descrita uma série completa de processos. A base de alguns processos é a transformação do poliéster num diéster do ácido tereftálico, como, por exemplo, em tereftalato de dimetilo. No DE-A 1003714 ou no US-A 5,051,528 é feita a descrição deste tipo de transesterificações com a utilização de metanol e de catalisadores de transesterificação.

O US 2007/0225392 descreve a produção de poliéster-polióis a partir de dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, tereftalato, pentaeritrito e óleo de milho. O Kg de poliéster-poliol contém 300 mmoles de pentaeritrito.

O WO 99/42508 revela a produção de poliéster-polióis a partir de anidrido do ácido ftálico, DEG, pentaeritrito e óleo de soja. O Kg de poliéster-poliol contém 160 mmoles de pentaeritrito.

Além disso, sabe-se que os ésteres à base do ácido tereftálico são superiores aos ésteres à base do ácido ftálico em termos de comportamento em caso de incêndio. No entanto, constitui uma desvantagem a grande tendência de recristalização e, assim, a reduzida estabilidade de armazenamento dos ésteres à base do ácido tereftálico.

De modo a aumentar a estabilidade de armazenamento dos poliéster-polióis à base do ácido tereftálico, que têm tendência para uma rápida recristalização, adiciona-se usualmente ácidos dicarboxílicos alifáticos. No entanto, estes têm um efeito negativo no comportamento em caso de

incêndio (resistência à chama) das espumas de poliuretano com eles produzidas.

A invenção tem por objetivo preparar poliéster-polióis à base do ácido tereftálico ou de derivados do ácido tereftálico, que apresentem uma melhor estabilidade de armazenamento. A invenção tem ainda por objetivo preparar poliéster-polióis com uma melhor estabilidade de armazenamento, que levem a espumas de poliuretano com um melhor comportamento em caso de incêndio.

O objetivo é atingido por um poliéster-poliol contendo o produto de esterificação de

- a) 10 a 70% de mol, preferencialmente 20 a 70% de mol e, com particular preferência, 25 a 50% de mol de uma composição de ácidos dicarboxílicos, contendo
 - a1) de 50 a 100% de mol de um material à base do ácido tereftálico, selecionado de ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, tereftalato de polialquileno e das suas misturas,
 - a2) de 0 a 50% de mol de ácido ftálico, anidrido do ácido ftálico ou ácido isoftálico,
 - a3) de 0 a 50% de mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos,
- b) 2 a 30% de mol, preferencialmente 3 a 20% de mol, com particular preferência 4 a 15% de mol de um ou mais ácidos gordos e/ou de derivados de ácidos gordos e/ou do ácido benzóico,
- c) 10 a 70% de mol, preferencialmente 20 a 60% de mol, com particular preferência 25 a 55% de mol de um ou

mais dióis alifáticos ou cicloalifáticos com 2 a 18 átomos de C ou alcoxilatos dos mesmos,

- d) 2 a 50% de mol, preferencialmente 2 a 40% de mol, com particular preferência 2 a 35% de mol de um poliol de elevada funcionalidade, selecionado do grupo composto por glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritrato e pentaeritrato alcoxilado, transformando-se por kg de poliéster-poliol pelo menos 800 mmoles de polióis d) com uma funcionalidade $\text{OH} \geq 2,9$.

Preferencialmente, a composição de ácidos dicarboxílicos contém a) mais de 50% de mol do material à base do ácido tereftálico a1), preferencialmente mais de 75% de mol e, com particular preferência, 100% de mol do material à base do ácido tereftálico a1). Preferencialmente, o diol alifático é selecionado do grupo composto por etilenoglicol, dietilenoglicol, polietilenoglicol, propilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol e alcoxilatos dos mesmos, em particular etoxilatos dos mesmos. Em particular, o diol alifático é dietilenoglicol.

Preferencialmente, o ácido gordo ou o derivado de ácido gordo b) é um ácido gordo ou um derivado de ácido gordo à base de recursos renováveis, selecionados do grupo composto por óleo de rícino, ácidos poli-hidroxigordos, ácido ricinoleico, óleos hidroxil-modificados, óleo das grainhas da uva, óleo de alcaravia preto, óleo de semente de abóbora, óleo de semente de borragem, óleo de soja, óleo de germen de trigo, óleo de colza, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de semente de alperce, óleo de pistácio, óleo de amêndoas, azeite, óleo de noz de macadâmia, óleo de

abacate, óleo de fruto de salgueiro, óleo de sésamo, óleo de cânhamo, óleo de avelã, óleo de primula, óleo de rosa selvagem, óleo de cártamo, óleo de noz, ácidos gordos hidroxil-modificados e ésteres de ácidos gordos à base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linólico, ácido α -linolénico e γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico e ácido cervónico.

Realiza-se a esterificação ou a transesterificação sob condições de esterificação ou de transesterificação usuais. Neste intuito, transforma-se os ácidos dicarboxílicos ou ésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos e alifáticos e álcoois polivalentes sem catalisadores ou preferencialmente na presença de catalisadores de esterificação, convenientemente numa atmosfera de gás inerte, como, por exemplo, nitrogénio, monóxido de carbono, hélio, argon, entre outros, na massa fundida a temperaturas de 150 a 260°C, preferencialmente de 180 a 250°C, eventualmente a baixa pressão, em que o álcool de baixo peso molecular libertado pela transesterificação (por exemplo, o metanol), é separado por destilação, preferencialmente a baixa pressão. Como catalisadores de esterificação são considerados, por exemplo, os catalisadores de ferro, de cádmio, de cobalto, de chumbo, de zinco, de antimónio, de magnésio, de titânio e de estanho na forma de metais, óxidos metálicos ou sais metálicos. Também é possível realizar a transesterificação na presença de diluentes e/ou de cossolventes, como, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno ou clorobenzeno, com vista à separação por destilação azeotrópica da água de condensação.

A invenção também é relativa a um processo para a produção de espumas duras de poliuretano, através da transformação de

- A) di-isocianatos e/ou poli-isocianatos orgânicos e/ou orgânicos modificados com
- B) os poliéster-polióis especiais de acordo com a invenção, podendo o componente B) apresentar até 50% em peso de outros poliéster-polióis,
- C) eventualmente polieteróis e/ou outros compostos com pelo menos dois grupos reativos em relação a isocianatos e, eventualmente, prolongadores de cadeia e/ou reticulantes,
- D) agentes de expansão,
- E) catalisadores, e eventualmente
- F) outras substâncias auxiliares e/ou outros aditivos,
- G) agentes ignífugos.

Na produção das espumas duras de poliuretano de acordo com o processo de acordo com a invenção, utiliza-se, a par dos poliéster-polióis especiais acima descritos, os componentes estruturais de si conhecidos, apresentando-se em detalhe relativamente a estes o que se segue.

Como poli-isocianatos orgânicos e/ou orgânicos modificados

A) tem-se os isocianatos de si conhecidos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos e preferencialmente os isocianatos polivalentes aromáticos.

Em pormenor, refere-se a título de exemplo: alquilenodi-isocianatos com 4 a 12 átomos de carbono no radical alquilenos, como 1,12-dodecanodi-isocianato, 2-etiltetrametilenodi-isocianato-1,4, 2-metilpentametilenodi-isocianato-1,5, tetrametilenodi-isocianato-1,4, e preferencialmente hexametilenodi-isocianato-1,6; di-isocianatos cicloalifáticos, como ciclo-

hexano-1,3-di-isocianato e 1,4-di-isocianato, bem como misturas opcionais destes isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano (IPDI), 2,4-hexa-hidrotoluilenodi-isocianato e 2,6-hexa-hidrotoluilenodi-isocianato, bem como as respectivas misturas isoméricas, 4,4'-diciclo-hexilmetanodi-isocianato, 2,2'-diciclo-hexilmetanodi-isocianato e 2,4'-diciclo-hexilmetanodi-isocianato, bem como as respectivas misturas isoméricas, e preferencialmente di-isocianatos e poli-isocianatos aromáticos, como, por exemplo, 2,4-toluilenodi-isocianato e 2,6-toluilenodi-isocianato e as respectivas misturas isoméricas, 4,4'-difenilmetanodi-isocianato, 2,4'-difenilmetanodi-isocianato e 2,2'-difenilmetanodi-isocianato e as respectivas misturas isoméricas, misturas de 4,4'-difenilmetanodi-isocianatos e 2,2'-difenilmetanodi-isocianatos, polifenilpolimetilenopoli-isocianatos, misturas de 2,4'-difenilmetanodi-isocianatos, 2,4'-difenilmetanodi-isocianatos e 2,2'-difenilmetanodi-isocianatos e polifenilpolimetilenopoli-isocianatos (MDI bruto) e misturas de MDI bruto e toluilenodi-isocianatos. É possível empregar os di-isocianatos e poli-isocianatos orgânicos individualmente ou na forma das suas misturas.

Os di-isocianatos e poli-isocianatos preferidos são toluilenodi-isocianato (TDI), difenilmetanodi-isocianato (MDI) e, em particular, misturas de difenilmetanodi-isocianato e polifenilpolimetilenopoli-isocianatos (polímero-MDI ou PMDI).

Com frequência, emprega-se também os denominados isocianatos polivalentes modificados, ou seja, os produtos que são obtidos através da transformação química de di-isocianatos e/ou poli-isocianatos orgânicos. Como exemplo, refere-se os di-isocianatos e/ou poli-isocianatos contendo grupos de éster, de ureia, de biureto, de alofanato, de

carbodi-imida, de isocianurato, de uretodiona, de carbamato e/ou de uretano.

Na produção de espumas duras de poliuretano emprega-se com total preferência polímero-MDI.

No estado da técnica, é eventualmente usual incorporar grupos isocianurato no poli-isocianato. Neste intuito, emprega-se preferencialmente catalisadores que formam grupos isocianurato, como, por exemplo, o sais de metais alcalinos por si só ou em combinação com aminas terciárias. A formação de isocianurato leva a espumas de poli-isocianurato resistentes à chama (espumas de PIR), que são preferencialmente empregues na espuma dura técnica, por exemplo na construção como placa isoladora ou elementos de sanduíche.

Outros poliéster-polióis adequados podem ser produzidos a partir, por exemplo, de ácidos dicarboxílicos orgânicos com 2 a 12 átomos de carbono, preferencialmente ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 a 6 átomos de carbono, e álcoois polivalentes, preferencialmente dióis, com 2 a 12 átomos de carbono, preferencialmente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos, entram em linha de conta por exemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico. Neste caso, é possível utilizar os ácidos dicarboxílicos individualmente ou em misturas uns com os outros. Em vez dos ácidos dicarboxílicos livres, também é possível empregar os respetivos derivados do ácido dicarboxílico, tais como, por exemplo, ésteres do ácido dicarboxílico de álcoois com 1 a 4 átomos de carbono ou anidridos do ácido dicarboxílico. Preferencialmente, emprega-se misturas de

ácidos dicarboxílicos compostas por ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico em relações de quantidade de, por exemplo, 20 a 35 : 35 a 50 : 20 a 32 partes de peso e, em particular, ácido adípico. Os exemplos de álcoois bivalentes e polivalentes, em particular de dióis, são: etanodiol, dietilenoglicol, 1,2-propanodiol ou 1,3-propanodiol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano e pentaeritrato. Preferencialmente emprega-se etanodiol, dietilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol ou misturas de pelo menos dois dos dióis mencionados, em particular misturas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol e 1,6-hexanodiol. Ainda se pode empregar poliéster-polióis de lactonas, como, por exemplo ϵ -caprolactona ou ácidos hidroxicarboxílicos, como, por exemplo, o ácido ω -hidroxicaprónico.

Na produção dos poliéster-polióis, é possível policondensar os ácidos policarboxílicos orgânicos, por exemplo, aromáticos e preferencialmente alifáticos e/ou os seus derivados, e álcoois polivalentes sem catalisadores ou preferencialmente na presença de catalisadores de esterificação, convenientemente numa atmosfera de gás inerte, como, por exemplo, nitrogénio, monóxido de carbono, hélio, argon, entre outros, na massa fundida a temperaturas de 150 a 260°C, preferencialmente de 180 a 250°C, eventualmente a baixa pressão até ao índice de acidez pretendido, que é com vantagem inferior a 10, preferencialmente inferior a 2. De acordo com uma forma de execução preferida, a mistura de esterificação é policondensada às temperaturas acima referidas até a um índice de acidez de 80 a 20, preferencialmente de 40 a 20, à pressão normal e depois a uma pressão inferior a 500 mbar, preferencialmente de 40 a 200 mbar. Como catalisadores de esterificação, entram em linha de conta,

por exemplo, os catalisadores de ferro, de cádmio, de cobalto, de chumbo, de zinco, de antimónio, de magnésio, de titânio e de estanho na forma de metais, óxidos metálicos ou sais metálicos. No entanto, também é possível realizar a policondensação em fase líquida na presença de diluentes e/ou de cossolventes, como, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno ou clorobenzeno, na separação por destilação azeotrópica da água de condensação.

Na produção dos poliéster-polióis, policondensa-se os ácidos policarboxílicos orgânicos e/ou os derivados de ácidos policarboxílicos e álcoois polivalentes, com vantagem numa relação molecular de 1:1 a 2,1, preferencialmente de 1:1,05 a 1,9.

Os poliéster-polióis obtidos possuem preferencialmente uma funcionalidade de 2 a 4, em particular de 2 a 3, e um peso molecular de 300 a 3000, preferencialmente de 400 a 1000 e, em particular, de 450 a 800.

Também é possível empregar ao mesmo tempo poliéter-polióis, que são produzidos por processos conhecidos, através, por exemplo, de polimerização aniónica com hidróxidos alcalinos, como, por exemplo, hidróxido de sódio ou de potássio ou alcoolatos alcalinos, tais como, por exemplo, metilato de sódio, etilato de sódio ou etilato de potássio ou isopropilato de potássio, como catalisadores e com a utilização de pelo menos uma molécula iniciadora, contendo ligados 2 a 8, de preferência 2 a 6, átomos de hidrogénio reativos, ou através de polimerização catiónica com ácidos de Lewis, como pentacloreto de antimónio, eterato de fluoreto de boro, entre outros, ou terra descorante, como catalisadores de um ou mais óxidos de alquilenos com 2 a 4 átomos de carbono no radical alquilenos.

Os óxidos de alquilenos apropriados são, por exemplo, tetra-hidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2-butileno ou óxido de 2,3-butileno, óxido de estireno e preferencialmente óxido de etileno e óxido de 1,2-propileno. É possível empregar os óxidos de alquilenos individualmente, de forma consecutiva alternada ou na forma de misturas. Os óxidos de alquilenos preferidos são óxido de propileno e óxido de etileno, sendo o óxido de etileno particularmente preferido.

Como moléculas iniciadoras, entram em linha de conta, por exemplo: água, ácidos dicarboxílicos orgânicos, tais como, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico e ácido tereftálico, diaminas alifáticas e aromáticas, eventualmente N-monoalquilsustituídas, N,N-dialquilsustituídas e N,N'-dialquilsustituídas com 1 a 4 átomos de carbono no radical alquilo, como eventualmente etilenodiamina, dietilenotriamina, trietilenotetramina, 1,3-propilenodiamina, 1,3-butilenodiamina ou 1,4-butilenodiamina, 1,2-hexametilenodiamina, 1,3-hexametilenodiamina, 1,4-hexametilenodiamina, 1,5-hexametilenodiamina e 1,6-hexametilenodiamina, fenilenodiaminas, 2,3-toluilenodiamina, 2,4-toluilenodiamina e 2,6-toluilenodiamina e 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano e 2,2'-diaminodifenilmetano, monoalquilsustituídas e dialquilsustituídas.

Como moléculas iniciadores, entram ainda em linha de conta: alcanolaminas, tais como, por exemplo, etanolamina, N-metiletanolamina e N-etiletanolamina, dialcanolaminas, como, por exemplo, dietanolamina, N-metildietanolamina e N-etildietanolamina e trialcanolaminas, como, por exemplo, trietanolamina, e amoníaco. Emprega-se preferencialmente álcoois bivalentes ou polivalentes, como etanodiol,

propanodiol-1,2 e propanodiol-1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrato, etilenodiamina, sorbitol e sacarose.

Os poliéter-polióis, preferencialmente polioxipropilenopolióis e polioxipropileno-polióxietilenopolióis, têm uma funcionalidade preferencialmente de 2 a 6 e, em particular, de 2 a 5, e pesos moleculares de 300 a 3000, preferencialmente de 300 a 2000 e, em particular, de 400 a 1000.

Como poliéter-polióis adequam-se ainda os poliéter-polióis polímero-modificados, preferencialmente os poliéter-polióis de enxerto, em particular aqueles à base de estireno e/ou de acrilnitrilo, que são produzidos através da polimerização *in situ* de acrilnitrilo, estireno ou preferencialmente misturas de estireno e de acrilnitrilo, como, por exemplo, na relação de peso de 90 : 10 a 10 : 90, de preferência de 70 : 30 a 30 : 70, de forma conveniente dos poliéter-polióis acima referidos em analogia com as indicações das patentes alemãs 11 11 394, 12 22 669 (US 3,304,273, 3,383,351, 3,523,093), 11 52 536 (GB 10 40 452) e 11 52 537 (GB 987,618), bem como dispersões de poliéter-polióis, que contêm usualmente, na forma de fase dispersa, uma quantidade de 1 a 50% em peso, preferencialmente de 2 a 25% em peso de: por exemplo, poliureias, poli-hidrazidas, poliuretanos contendo grupos terc.-amina ligados e/ou melamina e que estão descritos, por exemplo, nos EP-B 011 752 (US 4,304,708), US-A,4,374,209 e DE-A,32 31 497.

Os poliéter-polióis também podem, como os poliéster-polióis, ser empregues individualmente ou na forma de misturas. Podem ainda ser misturados com os poliéter-polióis de enxerto ou poliéster-polióis, bem como com as

poliéster-amidas contendo grupos hidroxilo, poliacetais, policarbonatos e/ou poliéter-poliaminas.

Como poliacetais contendo grupo hidroxilo entram em linha de conta, por exemplo, os compostos que podem ser produzidos a partir de glicóis, tais como dietilenoglicol, trietilenoglicol, 4,4'-di-hidroxietoxidifenildimetilmetano, hexanodiol e formaldeído. Também é possível produzir poliacetais adequados através da polimerização de acetais cíclicos.

Como policarbonatos apresentando grupos hidroxilo entram em linha de conta os que podem ser produzidos de forma conhecida através, por exemplo, da transformação de dióis, tais como propanodiol-1,3, butanodiol-1,4 e/ou hexanodiol-1,6, dietilenoglicol, trietilenoglicol ou tetraetilenoglicol com carbonatos e diarilo, como, por exemplo, carbonato de difenilo, ou fosgénio.

Às poliéster-amidas pertencem, por exemplo, os condensados obtidos de ácidos carboxílicos polivalentes, saturados e/ou insaturados ou dos respetivos anidridos e aminoálcoois polivalentes saturados e/ou insaturados ou misturas de álcoois polivalentes e aminoálcoois e/ou poliaminas, preponderantemente lineares.

As poliéter-poliaminas apropriadas podem ser produzidas a partir dos poliéter-polióis acima referidos, por processos conhecidos. A título de exemplo, refere-se a cianoalquilação de polioxialquilenopolióis e a posterior hidrogenação do nitrilo formado (US 3 267 050) ou a aminação parcial ou total de polioxialquilenopolióis com aminas ou amoníaco, na presença de hidrogénio e de catalisadores (DE 12 15 373).

É possível produzir as espumas duras de poliuretano com a utilização em simultâneo de prolongadores de cadeia e/ou de reticulantes C). Na modificação das propriedades mecânicas, como, por exemplo, da dureza, poderá contudo ser favorável a adição de prolongadores de cadeia, reticulantes ou eventualmente também misturas destes. Como prolongadores de cadeia e/ou reticulantes, emprega-se dióis e/ou trióis com pesos moleculares inferiores a 400, preferencialmente de 60 a 300. Tem-se em consideração, por exemplo, os dióis alifáticos, cicloalifáticos e/ou aralifáticos com 2 a 14, de preferência 4 a 10 átomos de carbono, como, por exemplo, etilenoglicol, propanodiol-1,3, decanodiol-1,10, o-di-hidroxíciclo-hexano, m-di-hidroxíciclo-hexano, p-di-hidroxíciclo-hexano, dietilenoglicol, dipropilenoglicol e preferencialmente butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 e bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, trióis, tais como 1,2,4-tri-hidroxíciclo-hexano, 1,3,5-tri-hidroxíciclo-hexano, glicerina e trimetilolpropano e óxidos de polialquilenos contendo grupos hidroxilo de baixo peso molecular à base de óxido de etileno e/ou de óxido de 1,2-propileno, e os acima referidos dióis e/ou trióis como moléculas iniciadoras.

Como outros compostos C) com pelo menos dois grupos reativos em relação a isocianatos, portanto, com pelo menos dois átomos de hidrogénio reativos em relação a grupos isocianato, entram em consideração sobretudo os que apresentam dois ou mais grupos reativos, selecionados de grupos OH, grupos SH, grupos NH, grupos NH₂ e grupos CH-ácidos, como, por exemplo, grupos β-diceto.

Se para a produção das espumas duras de poliuretano se utilizar prolongadores de cadeia, reticulantes ou misturas destes, os mesmos estarão presentes de forma conveniente numa quantidade de 0 a 20% em peso, preferencialmente de 0,5 a 5% em peso, em relação ao peso do componente B).

Aos agentes de expansão D), que são empregues na produção de espumas duras de poliuretano, pertencem preferencialmente água, ácido fórmico e misturas destes. Estes reagem com os grupos isocianato mediante a formação de dióxido de carbono e, no caso do ácido fórmico, em dióxido de carbono e monóxido de carbono. Paralelamente a isto, é possível empregar agentes de expansão físicos, tais como hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição. Adequados são os líquidos inertes em relação aos poli-isocianatos orgânicos, eventualmente modificados, e pontos de ebulição inferiores a 100°C, preferencialmente inferiores a 50°C à pressão atmosférica, ocorrendo a sua evaporação sob o efeito da reação de poliadição exotérmica. Os exemplos de líquidos deste tipo, que podem ser preferencialmente empregues, são alcanos, como heptano, hexano, n-pentano e isopentano, de preferência misturas técnicas de n-pentanos e isopentanos, n-butano e isobutano e propano, cicloalcanos, como ciclopentano e/ou ciclo-hexano, éteres, como furano, éter dimetílico e éter dietílico, cetonas, como acetona e metiletilcetona, éster de alquilo do ácido carboxílico, como formiato de metilo, oxalato de dimetilo e acetato de etilo e hidrocarbonetos halogenados, tais como cloreto de metileno, dicloromonofluorometano, difluorometano, trifluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, clorodifluoroetanos, 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano, 2,2-dicloro-2-fluoroetano e heptafluoropropano. Também é possível empregar misturas destes líquidos de baixo ponto de ebulição uns com os outros e/ou com outros hidrocarbonetos substituídos ou não substituídos. São ainda adequados os ácidos carboxílicos orgânicos, como, por exemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido oxálico, ácido ricinoleico e compostos contendo grupos carboxilo.

Preferencialmente, emprega-se água, ácido fórmico, clorodifluorometano, clorodifluoroetanos, diclorofluoroetanos, misturas de pentano, ciclo-hexano e misturas de pelo menos dois destes agentes de expansão, como, por exemplo, misturas de água e ciclo-hexano, misturas de clorodifluorometano e 1-cloro-2,2-difluoroetano e eventualmente água.

Os agentes de expansão encontram-se total ou parcialmente dissolvidos no componente poliol (ou seja, B+C+E+F+G) ou são doseados diretamente antes da espumagem do componente poliol através de um misturador estático. Usualmente a água ou o ácido fórmico encontra-se total ou parcialmente dissolvida/o no componente poliol e doseia-se o agente de expansão físico (por exemplo, pentano) e eventualmente o resto do agente de expansão químico "online".

A quantidade empregue do agente de expansão ou da mistura de agentes de expansão é de 1 a 45% em peso, preferencialmente de 1 a 30% em peso, com particular preferência de 1,5 a 20% em peso, por sua vez em relação ao total dos componentes B) a G).

Se a água servir de agente de expansão, ela será adicionada preferencialmente ao componente estrutural B) numa quantidade de 0,2 a 5% em peso, em relação ao componente estrutural B). É possível realizar a adição de água em combinação com a utilização dos outros agentes de expansão descritos.

Como catalisadores E) para a produção das espumas duras de poliuretano, emprega-se em especial compostos que aceleram fortemente a reação dos compostos contendo átomos de hidrogénio reativos, em particular grupos hidroxilo, do

componente B) e eventualmente C) com os poli-isocianatos A) orgânicos eventualmente modificados.

Convenientemente, emprega-se catalisadores de poliuretano básicos, como, por exemplo, aminas terciárias, tais como trietilamina, tributilamina, dimetilbenzilamina, diciclohexilmetilamina, dimetilciclo-hexilamina, éter N,N,N',N'-tetrametildiaminodietílico, bis-(dimetilaminopropil)-ureia, N-metilmorfolina ou N-etilmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutanodiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamino-1,6, pentametildietilenotriamina, dimetilpiperazina, N-dimetilaminoetilpiperidina, 1,2-dimetilimidazol, 1-azabicyclo-(2,2,0)-octano, 1,4.diazabicyclo.(2,2,2).octano (Dabco) e compostos de alcanolamina, como trietanolamina, tri-isopropanolamina, N-metildietanolamina e N-etildietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)-etanol, N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)-hexa-hidrotriazinas, como, por exemplo, N,N',N''-tris-(dimetilaminopropil)-s-hexa-hidrotriazina e trietilenodiamina. No entanto, também se adequam os sais metálicos, tais como cloreto ferroso, cloreto de zinco, octoato de chumbo e, preferencialmente, sais de estanho, tais como dioctoato de estanho, hexoato de dietil-estanho e dilaurato de dibutil-estanho, bem como em particular misturas de aminas terciárias e sais de estanho orgânicos.

Como catalisadores, entram ainda em linha de conta: amidinas, como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetra-hidropirimidina, hidróxidos de tetralquilamónio, como hidróxido de tetrametilamónio, hidróxidos alcalinos, como hidróxido de sódio e alcoólatos alcalinos, como metilato de sódio e isopropilato de potássio, bem como sais alcalinos de ácidos gordos de cadeia longa com 10 a 20 átomos de C e,

eventualmente, grupos OH laterais. Preferencialmente, emprega-se 0,001 a 5% em peso, em particular 0,05 a 2% em peso, de catalisador ou de combinação de catalisadores, em relação ao peso do componente B). Também existe a possibilidade de deixar decorrer as reações sem catálise. Neste caso, aproveita-se a atividade catalítica dos polióis iniciados com aminas. No estado da técnica, é eventualmente usual incorporar grupos isocianurato no poli-isocianato. Neste intuito, emprega-se preferencialmente catalisadores que formam grupos isocianurato, como, por exemplo, sais de iões de amónio ou sais de metais alcalinos por si só ou em combinação com aminas terciárias. A formação de isocianurato leva a espumas de PIR resistentes à chama, que são preferencialmente empregues na espuma dura técnica, como, por exemplo, na construção como placa isoladora ou elementos de sanduíche.

Outras indicações relativas às substâncias iniciais referidas e a outras substâncias iniciais podem ser vistas na literatura especializada, como, por exemplo, no *Kunststoffhandbuch*, Volume VII, *Polyurethane*, Carl Hanser Verlag München, Wien, 1.^a, 2.^a e 3.^a edições 1966, 1983 e 1993.

À mistura de reação para a produção das espumas duras de poliuretano podem ser ainda eventualmente adicionados outras substâncias auxiliares e/ou aditivos F). A título de exemplo refere-se, por exemplo, substâncias de atividade superficial, estabilizadores de espuma, reguladores celulares, substâncias de carga, corantes, pigmentos, agentes ignífugos, protetores de hidrólise, substâncias fungistáticas e bacteriostáticas.

Como substâncias de atividade superficial, entram em linha de conta, por exemplo, os compostos que servem para

sustentar a homogeneização das substâncias iniciais e, eventualmente, também adequados a regular a estrutura celular dos plásticos. Refere-se a título de exemplo os emulsionantes, como os sais de sódio e sulfatos do óleo de rícino ou de ácidos gordos, bem como os sais de ácidos gordos com aminas, como, por exemplo, dietilamina de ácido oleico, dietanolamina de ácido esteárico, dietanolamina de ácido ricinoleico, sais de ácidos sulfônicos, como, por exemplo, sais alcalinos ou de amônio do ácido dodecilbenzenodissulfônico ou do ácido dinaftilmetanodissulfônico e ácido ricinoleico; estabilizadores de espuma, como os polímeros mistos de siloxanoalquileno e outros organopolissiloxanos, alquilfenóis oxetilados, álcoois gordos oxetilados, óleos parafínicos, ésteres do óleo de rícino ou do ácido ricinoleico, óleo de vermelho de cromo e óleo de amendoim, e reguladores celulares, como parafinas, álcoois gordos e dimetilpolissiloxanos. Com vista a melhorar a ação emulsionante, a estrutura celular e/ou a estabilização da espuma, adequam-se ainda os acrilatos oligoméricos acima descritos com radicais de polioxialquileno e de fluoroalcano como grupos laterais. As substâncias de atividade superficial são usualmente aplicadas em quantidades de 0,01 a 10% em peso, em relação a 100% em peso do componente B).

Como substâncias de carga, em particular substâncias de carga com uma ação de reforço, tem-se as substâncias de carga orgânicas e inorgânicas usuais de si conhecidas, substâncias de reforço, agentes carregadores, meios para melhorar o comportamento de desgaste em tintas, meios de revestimento, etc.. Em pormenor, refere-se a título de exemplo: substâncias de carga inorgânicas, tais como minerais silicáticos, como, por exemplo, silicatos estratificados como antigorita, serpentina, hornblenda,

anfíbolos, Chrisotil e talco, óxidos metálicos como caulina, óxidos de alumínio, óxidos de titânio e óxidos de ferro, sais metálicos, como giz, espato pesado e pigmentos inorgânicos, como sulfureto de cádmio e sulfureto de zinco, bem como vidro, entre outros. Preferencialmente, emprega-se caulina (*china clay*), silicato de alumínio e coprecipitados de sulfato de bário e silicato de alumínio, bem como minerais fibrosos naturais e sintéticos, tais como volastonite, fibras metálicas e, em particular, fibras de vidro de diferentes comprimentos, que podem eventualmente receber um acabamento. Como substâncias de carga, entram em linha de conta, por exemplo: carvão, melamina, colofônia, resinas de ciclopentanodienilo e polímeros de enxerto, bem como fibras de celulose, fibras de poliamida, de poliacrilnitrilo, de poliuretano, de poliéster à base de ésteres do ácido dicarboxílico aromáticos e/ou alifáticos e, em particular, fibras de carbono.

As substâncias de carga inorgânicas e orgânicas podem ser empregues por si só ou na forma de mistura e são com vantagem adicionadas à mistura de reação em quantidades de 0,5 a 50% em peso, preferencialmente de 1 a 40% em peso, em relação ao peso dos componentes A) a C), podendo contudo o teor nas esteiras, nos não tecidos e nos tecidos de fibras naturais e sintéticas atingir valores até 80% em peso.

Como agentes ignífugos G), é possível empregar em geral os agentes ignífugos conhecidos do estado da técnica. Os agentes ignífugos apropriados são, por exemplo, substâncias bromadas não incorporáveis, ésteres bromados, éteres bromados (Ixol), ou álcoois bromados, como álcool dibromoneopentílico, álcool tribromoneopentílico e PHT-4-diol, bem como fosfatos clorados, tais como, por exemplo, fosfato de tris-(2-cloroetilo), fosfato de tris-(2-cloropropilo), fosfato de tris-(1,3-dicloroporpilo),

fosfato de tricresilo, fosfato de tris-(2,3-dibromopropilo), etilenodifosfato de tetrakis-(2-cloroetilo), metanofosfonato de dimetilo, éster de dietilo do ácido dietanolaminometilfosfónico, bem como polióis ignífugos contendo halogéneo comerciais. Como outros agentes ignífugos líquidos, é possível empregar fosfatos ou fosfonatos, tais como etanofosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), fosfonato de dimetilpropilo (DMPP), fosfato de difenilcresilo (DPK) e outros.

Além dos agentes ignífugos já referidos, também é possível empregar agentes ignífugos inorgânicos ou orgânicos, como fósforo vermelho, preparações contendo fósforo vermelho, hidrato de óxido de alumínio, trióxido de antimónio, óxido de arsénio, polifosfato de amónio e sulfato de cálcio, grafite expansível ou derivados do ácido cianúrico, como, por exemplo, melamina, ou misturas de pelo menos dois agentes ignífugos, como, por exemplo, polifosfatos de amónio e melamina, bem como eventualmente amido de milho ou polifosfato de amónio, melamina e grafite expansível e/ou eventualmente poliésteres aromáticos para tornar as espumas duras de poliuretano resistentes à chama.

Em geral deu mostras de ser favorável empregar de 5 a 150% em peso, preferencialmente 10 a 100% em peso, dos agentes ignífugos referidos, em relação ao componente B).

Indicações mais precisas acerca das outras substâncias auxiliares e dos outros aditivos usuais acima referidos encontram-se na literatura especializada, como, por exemplo, na monografia de J.H. Saunders e K.C. Frisch "High Polymers" Volume XVI, *Polyurethanes*, Partes 1 e 2, Verlag Interscience Publishers 1962 ou 1964, ou no *Kunststoff-Handbuch, Polyurethane*, Volume VII, Hanser-Verlag, München, Wien, 1.^a e 2.^a edições, 1966 e 1983.

Na produção das espumas duras de poliuretano de acordo com a invenção, transforma-se os poli-isocianatos orgânicos e/ou orgânicos modificados A), os poliéster-polióis especiais B) e, eventualmente, polieterol e/ou outros compostos com pelo menos dois grupos reativos em relação a isocianatos e, eventualmente, prolongadores de cadeia e/ou reticulantes C) em quantidades tais que a relação de equivalência de grupos NCO dos poli-isocianatos A) para o total dos átomos de hidrogénio reativos dos componentes B), eventualmente C) e D) a G) seja de 1 a 6:1, preferencialmente de 1,1 a 5:1 e, em particular, de 1,2 a 3,5:1.

Produce-se as espumas duras de poliuretano com vantagem pelo processo de *one shot*, recorrendo, por exemplo, à técnica de elevada pressão ou de baixa pressão em ferramentas de moldagem abertas ou fechadas, como, por exemplo, ferramentas de moldagem metálicas. Também é usual a aplicação contínua da mistura de reação em trens laminadores de fita adequados à produção de painéis.

Os componentes iniciais são misturados a uma temperatura de 15 a 90°C, de preferência de 20 a 60°C e, em particular, de 20 a 35°C, e são colocados na ferramenta de moldagem aberta ou na ferramenta de moldagem fechada eventualmente sob alta pressão, ou aplicados, no caso de uma estação de trabalho contínua, sobre uma fita que recebe a massa de reação. É possível realizar a mistura, como já apresentado, de forma mecânica através de um agitador ou de um fuso agitador. A temperatura da ferramenta de moldagem é convenientemente de 20 a 110°C, de preferência de 30 a 70°C e, em particular, de 40 a 60°C.

As espumas duras de poliuretano, produzidas pelo processo de acordo com a invenção, apresentam uma densidade de 15 a

300 g/L, preferencialmente de 20 a 100 g/L e, em particular, de 25 a 60 g/L.

A invenção é explicada em maior detalhe com base nos exemplos que se seguem.

Exemplos

Produziram-se diversos poliesteróis:

Instruções gerais de trabalho

Num balão de 4 litros, equipado com um agitador mecânico, um termómetro e uma coluna de destilação, bem como com uma conduta de alimentação de nitrogénio, deitou-se o ácido dicarboxílico, o diol alifático ou cicloalifático ou os seus alcoxilatos e o poliol de maior funcionalidade. Após a adição de 40 ppm de tetrabutylato de titânio como catalisador, agita-se a mistura e aquece-se para os 240°C, sendo a água libertada separada por destilação de forma contínua. Realiza-se a transformação nos 200 mbar. Obtém-se um poliesterol com um índice de acidez ≤ 1 mg KOH/g.

Exemplo comparativo 1

Transforma-se 894,8 g de anidrido do ácido ftálico, 597,35 g de ácido oleico, 865,51 g de dietilenoglicol e 289,31 g de glicerina, procedendo-se de acordo com as instruções gerais de trabalho. Obtém-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,2 e um índice hidroxilo de 259 mg KOH/g.

Exemplo comparativo 2

Transforma-se 953,58 g de anidrido do ácido ftálico, 545,65 de ácido oleico, 884,79 g de dietilenoglicol e 266,81 g de glicerina, procedendo-se de acordo com as instruções gerais

de trabalho. Obtém-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,2 e um índice hidroxilo de 237 mg KOH/g.

Exemplo comparativo 3

Emprega-se um poliesterol à base de tereftalato de dimetilo disponível no mercado, com um índice hidroxilo de 192 mg KOH/g da empresa Invista (Terate 7541 LO).

Exemplo comparativo 4

Transforma-se 1428,51 g do ácido tereftálico, 121,46 g de ácido oleico, 1460 g de dietilenoglicol e 57,69 g de trimetilolpropano, procedendo-se de acordo com as instruções gerais de trabalho. Obtém-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,0 e um índice hidroxilo de 228 mg KOH/g.

Exemplo comparativo 5

Transforma-se 1468,53 g do ácido tereftálico, 62,43 g do ácido oleico, 1500,9 g de dietilenoglicol e 40,7 g de glicerina em conformidade com as instruções gerais de trabalho. Obtém-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,05 e um índice hidroxilo de 238 mg KOH/g.

Exemplo 1

Transformou-se 1188,95 g do ácido tereftálico, 404,36 g do ácido oleico, 1006,3 g de dietilenoglicol e 384,12 g de trimetilolpropano em conformidade com as instruções gerais de trabalho. Obteve-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,3 e um índice hidroxilo de 246 mg KOH/g.

Exemplo 2

Transformou-se 1307,33 g do ácido tereftálico, 444,57 g do ácido oleico, 897,73 g de dietilenoglicol e 362,34 g de

glicerina em conformidade com as instruções gerais de trabalho. Obteve-se um poliesterol com uma funcionalidade OH de 2,5 e um índice hidroxilo de 239 mg KOH/g.

Os resultados da determinação da estabilidade de armazenamento encontram-se na Tabela 1.

Poli-esterol	Triol	Índice OH	Teor de poliol em que $F_n \geq 2.9$ (mmol/kg PESOL)	Aspetto		
		(mg KOH/g)		1 mês	2 meses	3 meses
Exemplo compara-tivo 4	tri-metilol-propano	228	172	turvo	turvo	turvo
Exemplo compara-tivo 5	glicerina	239	177	turvo	turvo	turvo
Exemplo de aplicação 1	tri-metilol-propano	246	1145	claro	claro	claro
Exemplo de aplicação 2	glicerina	239	1578	claro	claro	claro

A Tabela 1 mostra que os poliesteróis produzidos pelo processo de acordo com a invenção são de armazenamento estável durante um período de tempo superior a 3 meses.

Exemplos comparativos 6 e 7 e Exemplos 3 e 4

Produção de espumas duras de poliuretano (Variante 1):

Espumou-se os isocianatos e os componentes reativos com isocianato em conjunto com os agentes de expansão, catalisadores e todos os demais aditivos com uma relação de mistura constante de componente poliol para componente isocianato de 100:190. Neste caso, ajustou-se para um tempo de ligação constante de 49 +/- 1 segundos, e uma densidade bruta total de 33 +/- 0,5 g/L.

Componente poliol:

79 partes de peso de poliesterol de acordo com os Exemplos 1 e 2 ou exemplos comparativos 1 e 2

6 partes de peso de polieterol, composto pelo éter de etilenoglicol e óxido de etileno com uma funcionalidade hidroxilo de 2 e um índice hidroxilo de 200 mg KOH/g

13 partes de peso do agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

2 partes de peso de estabilizador; Tegostab B 8443 (estabilizador contendo silicone)

15 partes de peso de Pentan S 80:20

1,5 partes de peso de água

1,6 partes de peso de acetato de potássio (47% em peso em etilenoglicol)

1,2 partes de peso de 70% de éter bis-(2-dimetilaminoetílico)

Componente isocianato:

190 partes de peso de polímero-MDI (Lupranat® M50 da BASF SE, Ludwigshafen, DE).

Realizou-se o ajuste da densidade bruta para 33 +/- 1 g/L através do teor de água, e o tempo de ligação foi ajustado através da variação do teor de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) para 49 +/- 1 s.

Espumou-se os componentes uns com os outros como indicado. Nas espumas duras de poliuretano obtidas, mediu-se a dureza com o teste de cavilha e a resistência à chama através da determinação da altura da chama, como seguidamente descrito.

Determinação da dureza:

Determinou-se a dureza com o teste de cavilha. Para isso, comprimiu-se durante 2,5 3, 4, 5, 6 e 7 minutos, após a

mistura dos componentes num bécher de poliestireno, uma cavilha de aço com uma calota esférica com um raio de 10 mm com uma máquina de ensaio de tração/compressão com uma profundidade de 10 mm no cogumelo de espuma originado. A força máxima necessária a esse fim em N é uma medida da dureza da espuma. Como medida da fragilidade da espuma dura de poliuretano, determinou-se o momento em que a superfície da espuma dura apresentava zonas de rotura visíveis no teste de cavilha.

Determinação da resistência à chama:

A altura da chama foi medida de acordo com a EN ISO 11925-2. Os resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2

	Exemplo comparativo 6	Exemplo comparativo 7	Exemplo 3	Exemplo 4
poliéster-poliol de:	Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2	Exemplo 1	Exemplo 2
Teste de cavilha [N] passados 3 min	39	38	50	53
Teste de cavilha [N] passados 5 min	70	71	84	87
Altura da chama [cm]	16	18	11	10

Como se pode ver na Tabela 2, as espumas duras de poliuretano, produzidas pelo processo de acordo com a invenção, apresentam um melhor comportamento de endurecimento e um melhor comportamento em caso de incêndio.

Exemplo comparativo 8 e Exemplos 5 e 6

Produção de espumas duras de poliuretano (Variante 2):

Espumou-se os isocianatos e os componentes reativos com isocianato em conjunto com os agentes de expansão, catalisadores e todos os demais aditivos numa relação de mistura constante de polioli para isocianato de 100:190. Neste caso, ajustou-se para um tempo de ligação constante de 49 +/- 1 segundos e uma densidade bruta total de 41 +/- 1 g/L.

Componente polioli:

41,5 partes de peso de poliesterol de acordo com os Exemplos 1 e 2 ou Exemplo comparativo 2

20 partes de peso de polieterol, com um índice OH de ~ 490 mg KOH/g, produzido através da poliadição de óxido de propileno a uma mistura de sacarose/glicerina como molécula iniciadora

6 partes de peso de polieterol, com um índice OH de ~ 160 mg KOH/g, produzido através da poliadição de óxido de propileno a trimetilolpropano

5 partes de peso de polieterol, composto por éter etilenoglicólico e óxido de etileno com uma funcionalidade hidroxilo de 2 e um índice hidroxilo de 200 mg KOH/g

25 partes de peso do agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

2,5 partes de peso do estabilizador Nias Silicone L 6635 (estabilizador contendo silicone)

7,5 partes de peso de Pentan S 80:20

2,0 partes de peso de água

1,5 partes de peso de acetato de potássio (47% em peso em etilenoglicol)

0,6 partes de peso de uma mistura de 1:1 de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) e tetrametil-hexanodiamina.

Componente isocianato:

190 partes de peso de polímero-MDI (Lupranat® M50 da BASF SE, Ludwigshafen, DE)

O ajuste da densidade bruta para 41 +/- 1 g/L foi feito através do teor de pentano, o tempo de ligação foi ajustado através da variação do teor da mistura de 1:1 de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) e tetrametil-hexanodiamina para 49 +/- 1 s.

Os componentes A e B foram espumados uns com os outros como indicado. Os resultados do teste de cavilha e as alturas das chamas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3

	Exemplo comparativo 8	Exemplo 5	Exemplo 6
poliéster-poliol de:	Exemplo comparativo 2	Exemplo 1	Exemplo 2
Teste da cavilha [N] passados 3 min	53	61	63
Teste da cavilha [N] passados 5 min	92	101	103
Altura da chama [cm]	11	7	10

Como se pode ver na Tabela 3, as espumas duras de poliuretano, produzidas pelo processo de acordo com a invenção, apresentam um melhor comportamento de endurecimento e um melhor comportamento em caso de incêndio.

Exemplo comparativo 9 e Exemplo 7

Adicionalmente, produziu-se elementos de sanduíche pelo processo de fita dupla. Neste caso, a densidade bruta foi

ajustada através do aumento do teor de água para 2,6 partes em vez de 2 partes, e da utilização de 11 partes de pentano em vez de 7,5 partes para 30 $\pm$ 1 g/L. Ajustou-se ainda o tempo de ligação através da variação do teor da mistura de 1:1 de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) e tetrametil-hexanodiamina para 49 $\pm$ 1 s.

As experiências de fita dupla foram realizadas com a utilização do éster comparativo à base de tereftalato de dimetilo de acordo com o Exemplo comparativo 3 e do éster de acordo com o Exemplo 1. A avaliação da superfície e a processabilidade foram determinadas como anteriormente descrito.

Determinação dos defeitos da superfície:

Produziu-se os corpos de teste para a avaliação da frequência dos defeitos da superfície de acordo com o processo de fita dupla.

Determinou-se os defeitos da superfície com o processo acima descrito. Para isso, pré-tratou-se uma amostra de espuma com um tamanho de 20 cm x 30 cm, como acima descrito, e iluminou-se e fotografou-se em seguida. As imagens das espumas foram em seguida binarizadas e colocadas em sobreposição. A superfície integrada das áreas pretas das imagens binárias foi posta em relação à superfície total das imagens, e representa assim uma medida da frequência de defeitos da superfície.

Além disso, foi feita uma avaliação qualitativa adicional do estado da superfície das espumas duras de poliisocianurato, tendo a camada de cobertura sido removida de uma amostra de espuma com um tamanho de 1 m x 2 m e tendo as superfícies sido avaliadas a nível ótico relativamente a defeitos da superfície.

Determinação da processabilidade:

Determina-se a processabilidade ao considerar-se a formação de espuma no processamento. Caso se formem bolhas grandes de agentes de expansão, que rebentem na superfície da espuma e permitam assim que esta seja fraturada, esse fenómeno é designado por "purgas" e o sistema deixa de poder ser processado sem problemas. Caso não se observe este quadro problemático, o processamento não tem problemas.

Os resultados encontram-se reunidos na Tabela 4.

Tabela 4

	Exemplo comparativo 9	Exemplo 7
Poliéster-poliol de:	Exemplo comparativo 3	Exemplo 1
Problemas do fundo [%]/ avaliação ótica	16,8%/má	4,8%/boa
Processamento	purgas	sem problemas

A Tabela 4 mostra que as espumas duras de poliuretano, produzidas de acordo com o processo de acordo com a invenção, são de produção simples e sem problemas.

Exemplos comparativos 10 e 11 e Exemplo 8

Exemplo

Produção de espumas duras de poliuretano (Variante 3):

Além disso, produziu-se placas de teste pelo processo de fita dupla de acordo com a seguinte produção de uma espuma dura de poliuretano (Variante 3).

Os isocianatos e os componentes reativos com isocianato foram espumados em conjunto com os agentes de expansão, catalisadores e todos os demais aditivos, numa relação de

mistura constante de poliol para isocianato de 100:170. Neste caso, ajustou-se para um tempo de ligação constante de 28 +/- 1 segundos, e uma densidade bruta total de 37 +/- 1 g/L.

Componente poliol:

58 partes de peso do poliesterol de acordo com os Exemplos ou os Exemplos comparativos

10 partes de peso de polieterol, composto por éter de etilenoglicol e óxido de etileno com uma funcionalidade hidroxilo de 2 e um índice hidroxilo de 200 mg KOH/g

30 partes de peso do agente ignífugo fosfato de triscloroisopropilo (TCPP)

2 partes de peso de estabilizador; Tegostab B 8443 (estabilizador contendo silicone)

10 partes de peso de n-pentano

1,6 partes de peso do ácido fórmico (85%)

2,0 partes de peso de formiato de potássio (36% em peso de etilenoglicol)

0,6 partes de peso de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) (70% em peso em dipropilenoglicol)

Componente isocianato:

170 partes de peso de polímero-MDI (Lupranat® M50)

O ajuste da densidade bruta para 37 +/- 1 g/L foi realizada através do ajuste do teor de pentano, o tempo de ligação foi ajustado através de variação do teor de éter bis-(2-dimetilaminoetílico) para 28 +/- 1 s.

Os componentes A e B foram espumados um com o outro como indicado. Os resultados da avaliação da superfície e a processabilidade encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5

	Exemplo comparativo 10	Exemplo comparativo 11	Exemplo 8
Poliéster-poliol de:	Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2	Exemplo 1
Problemas do fundo [%]/avaliação ótica	24,2%/má	18,4%/má	3,6%/boa
Processamento	purgas	purgas	sem problemas

A Tabela 5 mostra que as espumas duras de poliisocianurato, produzidas pelo processo de acordo com a invenção, são de produção simples e sem problemas.

Lisboa, 19 de Novembro de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Poliéster-poliol contendo o produto de esterificação de

a) 10 a 70% de mol de uma composição do ácido dicarboxílico, contendo

a1) 50 a 100% de mol de um material à base do ácido tereftálico, selecionado de ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo e tereftalato de polialquileno e das suas misturas,

a2) 0 a 50% de mol do ácido ftálico, anidrido do ácido ftálico ou ácido isoftálico,

a3) 0 a 50% de mol de um ou mais ácidos dicarboxílicos,

b) 2 a 30% de mol de um ou mais ácidos gordos e/ou de derivados de ácidos gordos e/ou do ácido benzóico,

c) 10 a 70% de mol de um ou mais dióis alifáticos ou cicloalifáticos com 2 a 18 átomos de C ou alcoxilatos dos mesmos,

d) 2 a 50% de mol de um polioli de elevada funcionalidade, selecionado do grupo composto por glicerina, glicerina alcoxilada, trimetilolpropano, trimetilolpropano alcoxilado, pentaeritrito e pentaeritrito alcoxilado, transformando-se por kg de poliéster-poliol pelo menos 800 mmoles de polióis d) com uma funcionalidade $OH \geq 2,9$.

2. Poliéster-poliol de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a composição de ácidos dicarboxílicos conter a) mais de 75% de mol do material à base do ácido tereftálico a1).

3. Poliéster-poliol de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o diol alifático ou cicloalifático c) ser selecionado do grupo composto por etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol e 3-metil-1,5-pentanodiol e alcoxilatos dos mesmos.

4. Poliéster-poliol de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o diol alifático ser dietilenoglicol.

5. Poliéster-poliol de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por o ácido gordo ou o derivado do ácido gordo b2) ser um ácido gordo ou um derivado de ácido gordo à base de recursos renováveis, e ser selecionado do grupo composto por óleo de rícino, ácidos polihidroxigordos, ácido ricinoleico, óleos hidroxil-modificados, óleo das grainhas da uva, óleo de alcaravia preto, óleo de semente de abóbora, óleo de semente de borragem, óleo de soja, óleo de gérmen trigo, óleo de colza, óleo de girassol, óleo de amendoim, óleo de semente de alperce, óleo de pistácio, óleo de amêndoas, azeite, óleo de noz de macadâmia, óleo de abacate, óleo de fruto de salgueiro, óleo de sésamo, óleo de cânhamo, óleo de avelã, óleo de primula, óleo de rosa selvagem, óleo de cártamo, óleo de noz, ácidos gordos hidroxil-modificados e ésteres de ácidos gordos à base de ácido miristoleico, ácido palmitoleico, ácido oleico, ácido vaccénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúcico, ácido nervónico, ácido linólico, ácido α -linolénico e γ -linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico e ácido cervónico.

6. Processo para a produção de espumas duras de poliuretano através da transformação de

- A) di-isocianatos e/ou poli-isocianatos orgânicos e/ou orgânicos modificados com
- B) os poliéster-polióis, como definidos na reivindicação 1, podendo o componente B) apresentar até 50% em peso de outros poliéster-polióis,
- C) eventualmente polieteróis e/ou outros compostos com pelo menos dois grupos reativos em relação a isocianatos e, eventualmente, prolongadores de cadeia e/ou reticulantes,
- D) agentes de expansão,
- E) catalisadores, e eventualmente
- F) outras substâncias auxiliares e/ou outros aditivos,
- G) agentes ignífugos.

7. Espumas duras de poliuretano, que podem ser obtidas pelo processo de acordo com a reivindicação 6.

8. Utilização de poliéster-polióis de acordo com uma das reivindicações 1 a 5 na produção de espumas duras de poliuretano.

Lisboa, 19 de Novembro de 2012