(19) INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* **PT 93851 B**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08J009/14 A C08J009/00 B
C08K005/5333 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.04.23

(30) *Prioridade:* 1989.04.24 DE 3913473
1989.10.09 DE 3933705
1989.10.31 DE 3936227

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.11.20

(45) *Data e BPI da concessão:*
06/96 1996.06.28

(73) *Titular(es):*
HANS WILHELM HUETZEN
GREEFSALLEE 51 4060 VIERSEN 1 DE

(72) *Inventor(es):*

(74) *Mandatário(s):*
ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO
RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE ESPUMA DE POLIURETANA ISENTOS DE HIDROCARBONETOS HALOGENADOS**

(57) *Resumo:*

[Fig.]

DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 93 851

REQUERENTE: HANS WILHELM HUTZEN, alemão, industrial, residente em Greefsallee 51, 4060 Viersen 1 , República Federal da Alemanha.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE ESPUMA DE POLIURETANA ISENTOS DE DE HIDRO-CARBONETOS HALOGENADOS "

INVENTORES:

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, em 24 de Abril de 1989, sob o nº. P3913473.3, em 09 de Outubro de 1989, sob o nº. P3936227.2.

4.

HANS WILHELM HÜTZEN

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE ESPUMA DE POLIURETANA ISENTOS DE HIDROCARBONETOS HALOGENADOS"

A presente invenção diz respeito a materiais de espuma de poliuretana (daqui em diante designados por materiais de espuma de PUR) com uma estrutura de espuma celular uniforme, cujos poros estão isentos de hidrocarbonetos halogenados. Esses hidrocarbonetos halogenados, em particular os clorofluorocarbonetos completamente halogenados ou CFC, têm sido utilizados nos processos da técnica anterior como agentes espumantes. A presente invenção diz também respeito aos processos para a preparação desses materiais de espuma de PUR sem utilização de hidrocarbonetos halogenados como agentes espumantes.

Os materiais de espuma de PUR são utilizados em grandes quantidades para as mais variadas finalidades, por exemplo para almofadas, como camadas intermédias para colocar sob as carpetes, em mobílias almofadadas, para embalagem como materiais de isolamento em casas ou em equipamento de congelação, Produzem-se espumas moles, espumas de rigídez média e espumas rígidas a partir de PUR. Em geral, as espumas moles são produzidas utilizando o dióxido de carbono como agente espumante. O dióxido de

4.

carbono é produzido por reacção entre os diisocianatos utilizados como compostos iniciais e a água adicionada à mistura reaccional. Contudo, algumas destas espumas moles são também obtidas utilizando clorofluorocarbonetos (CFC) como agentes espumantes. A maior parte das espumas sólidas são produzidas com CFC como agentes espumantes. Os CFC são utilizados em grandes quantidades como agentes espumantes. Quantidades substanciais do agente espumante libertam-se durante a produção ou libertam-se quando as paredes dos poros da espuma se rompem durante a utilização do material de espuma de PUR. Os CFC, como agentes espumantes, dão bons resultados sob muitos aspectos. Conferem propriedades desejáveis de anti-inflamação ao material de espuma de PUR. Além disso, os materiais de espuma de PUR produzidos com estes agentes espumantes têm outras propriedades físicas desejáveis tais como, em particular, baixa condutividade térmica, expressa em baixos valores de lambda, o que os torna muito procurados para o fabrico de mobílias para casas de habitação, para almofadas e para a construção de casas de habitação e para outras casas. Assim, os materiais de espuma de PUR produzidos com estes agentes espumantes podem ser classificados em grupos de condutividade térmica muito apropriada que são adequados para vários campos de utilização dos materiais de espuma. Mediante adição de agentes retardadores da chama à mistura de componentes iniciais, é possível aumentar as propriedades retardadoras da chama dos materiais de espuma de PUR obtidos, até às classes de retardadores do fogo B2 e B1. Dado que os materiais de espuma de PUR são

produzidos por componentes iniciais líquidos e espumantes, a utilização de CFC ou água origina uma estrutura celular muito uniforme com uma massa volúmica baixa no material obtido. Isto permite uma simples formação de espuma no material em moldes ou numa correia transportadora em contínuo. Este último procedimento é particularmente aplicado para a produção de folhas isoladoras a partir de espumas sólidas de PUR, as quais são utilizadas em edifícios e noutras construções semelhantes. Este procedimento permite ainda produzir o material de espuma de PUR com um material sólido em forma de folha de ambos os lados da folha de espuma, a partir de um material flexível ou rígido, obtendo-se assim uma estrutura de "sanduíche" de espuma.

Contudo, sob o ponto de vista ambiental é muito desvantajoso utilizar nestes materias e na respectiva produção, em particular nos materiais de espuma de PUR rígidos, quase exclusivamente clorofluorocarbonetos (CFC) como agentes espumantes, dado que estes compostos apresentam um efeito prejudicial sobre a camada de ozono da atmosfera terrestre, por serem produtos depletivos do ozono. Portanto, a utilização destes agentes espumantes não é muito desejável e é mesmo proíbida em muitos países. Desde há vários anos que se desenvolve pesquisa considerável para substituir parcial ou totalmente os CFC como agentes espumantes devido às suas indesejáveis propriedades depletivas do ozono.

Por exemplo, fizeram-se ensaios na produção de materiais de espuma mole de PUR para combinar a conhecida adição de água ao material inicial utilizado, contendo isocianato, com outras características tais como a utilização de dióxido de carbono como agente espumante adicional ou principal, reduzindo assim ou evitando mesmo a libertação indesejável de CFC perigosos. No entanto, estes procedimentos têm efeitos prejudiciais nas propriedades físicas do material de espuma de PUR obtido. A formação inicial de dióxido de carbono como agente espumante origina materiais de espuma de PUR com poros em grande parte abertos. Além disso, o material é muito mole quando não é totalmente polimerizado e as paredes finas dos poros deste material quebram-se facilmente. Esta rotura das paredes dos poros pode ser tolerável ou mesmo desejável em materiais de espuma mole de PUR, mas é, na maior parte dos casos, indesejável em espumas sólidas de PUR em que se requer uma alta estabilidade mecânica. Por outro lado, a água para a produção do dióxido de carbono como agente espumante tem um efeito prejudicial sobre as propriedades de isolamento do material de espuma de PUR obtido quer produzido sob a forma de espuma mole ou de espuma rígida. Finalmente, a utilização de água torna o material de espuma de PUR resultante mais dispendioso dado que 1 parte de água consome 16 partes de diisocianato na reacção de produção de dióxido de carbono e esta quantidade de diisocianato tem de ser adicionada à mistura inicial. Quando se utiliza CFC como agentes espumantes, é necessário uma quantidade de diisocianato substancialmente menor.

Outros produtos orgânicos voláteis durante a reacção dos compostos iniciais da espuma de PUR não deverão ser utilizados ou revelaram-se não utilizáveis porque os produtos orgânicos isentos de halogéneos são muitas vezes facilmente inflamáveis ou formam mesmo misturas altamente explosivas com o oxigénio do ar. Deste modo, estes agentes espumantes perigosos para a segurança das pessoas devem ser evitados, mesmo se o fabricante desses materiais proporcionar uma remoção segura dos vapores desses líquidos orgânicos libertados durante o procedimento de formação de espuma. Contudo, em muitos dos domínios de utilização referidos antes, o material de espuma de PUR de poros fechados pode sofrer rotura dos poros durante o uso e os líquidos e vapores orgânicos contidos nos poros podem libertar-se depois e mesmo então podem ser perigosos. Por outro lado, a utilização de agentes espumantes isentos de halogéneos foi descrita na produção de materiais de espuma de PUR corados, resistentes à radiação de ultravioletas (ver patente de invenção japonesa Nº. 57 126 815).

Contudo, estes materiais não têm as baixas massa volúmicas requeridas.

Fizeram-se outros ensaios para substituir os CFC ou reduzir a quantidade de CFC introduzindo ar de aquecimento na mistura inicial da polimerização por meios mecânicos. Assim, pode misturar-se o ar separadamente por meios mecânicos no componente que contém grupos OH ou no componente diisocianato ou em ambos com o

auxílio de batedores ou misturadores. Contudo, nesta variante, a dosagem dos componentes é difícil devido às diferentes densidades das misturas iniciais ar/álcool e/ou ar/isocianato. Além disso, a estrutura porosa dos materiais de espuma obtidos não é completamente uniforme como seria desejável. Contudo, um pré-requesito para as boas propriedades de isolamento do material de espuma final é uma estrutura porosa uniforme e fina, com uma baixa massa volúmica. Com um procedimento destes não é possível conseguir a baixa massa volúmica de 30 g/cm^3 ou inferior, utilizando apenas ar como agente espumante.

Finalmente, considerou-se a substituição dos CFC por hidrocarbonetos não totalmente halogenados tais como hidrocarbonetos fluorados (HFC ou HCFC). Contudo, essas alternativas aos CFC são muito dispendiosas e os seus efeitos depletivos do ozono em períodos longos ainda não estão completamente estudados.

Deste modo, o objecto da presente invenção consiste em proporcionar materiais de espuma de PUR cujos poros são isentos de Hidrocarbonetos halogenados, em particular os que têm uma baixa massa volúmica, baixos valores de lambda (ou seja uma baixa condutividade térmica, boas propriedades de isolamento térmico) e valores elevados de protecção contra o fogo (isto é, uma classe inferior de inflamabilidade), bem como os processos para a preparação desses materiais de espuma de PUR, em que não se utiliza qualquer agente espumante classificado como hidrocarboneto halogenado.

Os materiais de espuma de PUR de acordo com a presente invenção, em particular espumas rígidas de PUR, são materiais em que os poros parcialmente fechados e, de preferência, substancialmente fechados estão vazios de hidrocarbonetos halogenados, tanto CFC como HCFC ou HFC, e contêm quantidades menores de agentes espumantes utilizados no processo para a preparação desses materiais de espuma de PUR, sendo o referido agente espumante um líquido orgânico escolhido entre alcanos inferiores com 3 a 6 átomos de carbono e misturas de vários desses alcanos inferiores C_3-C_6, com um ponto de ebulição à pressão normal compreendido entre -10° e +70°C, e em que o material de espuma tem uma estrutura porosa uniforme e uma massa volúmica menor ou igual a 30 g/cm^3. O material de PUR da referida espuma contém aditivos usuais, tais como catalisadores, agentes de estabilização dos poros, agentes de reticulação, agentes retardadores da chama e/ou agentes emulsionantes. Os poros do material de espuma de PUR final podem conter o agente espumante volatilizado em quantidades menores, até cerca de 30% do volume poroso. Em geral, estas quantidades são menores, dependendo dos materiais de PUR iniciais, da duração da armazenagem final do material de espuma de PUR, da temperatura e da pressão durante a armazenagem, ou seja, das condições que influênciam a troca por ar exterior do agente espumante volatilizado, por difusão através das paredes dos poros.

Em uma variante preferida do material de espuma de PUR da presente invenção, os poros da espuma, para além do resto do agente espumante da presente invenção e do ar, que durante a produção do material de espuma e a armazenagem do material de espuma de PUR se difunde para dentro dos poros em substituição do agente espumante vaporizado, contêm um gás adicional escolhido entre azoto, em adição e em quantidades maiores do que o teor usual no ar, um gás raro, uma mistura de azoto e um gás raro ou uma mistura de vários gases raros. Nesta variante, o árgon é particularmente preferido como gás adicional.

De preferência, o material de espuma de PUR da presente invenção contém um ou mais agentes retardadores da chama líquidos ou sólidos, de preferência um composto que contenha fósforo ou um composto que contenha boro, conhecido como agente retardador da chama. Este agente retardador da chama está, de preferência, presente em uma quantidade compreendida entre 5 e 35% em peso, com maior vantagem entre 10 e 20% em peso, em relação ao peso total do material de espuma de PUR de acordo com a presente invenção. Numa variante mais preferida, o material de espuma de PUR contém como agente retardador da chama um sal de amónio tal como o sal de amónio do ácido fosfórico, do ácido metafosfórico, ou de um ácido polifosfórico ou do ácido bórico.

Numa outra variante preferida, o material de PUR da espuma, isoladamente ou juntamente com um agente retardador da chama

sólido, contém, como agente retardador da chama líquido contendo fósforo, um éster de alquilo inferior de um fosfonato de alcano inferior de fórmula geral

$$RP-(OR')_2,$$

na qual **R** e **R'** representam, cada um, um grupo alquilo inferior com um 1 a 4 átomos de carbono, de preferência um grupo metilo.

Com maior vantagem, este agente retardador da chama líquido particular é utilizado em associação com ureia, nomeadamente em quantidades compreendidas entre 10 e 20% em peso, com base no peso do agente retardador da chama líquido contendo fósforo. Ainda com maior vantagem, este agente retardador da chama líquido contendo fósforo contém ureia dissolvida até à saturação.

O catalisador utilizado é de preferência um catalisador básico ou altamente básico, nas quantidades habituais, tal como um sal de metal alcalino de um ácido fraco, de preferência um ácido alcanocarbónico tal como o ácido acético ou o ácido octanóico. Este catalisador ou os seus vestígios podem existir nesta variante preferida do material de PUR final da espuma de acordo com a presente invenção.

De acordo com uma outra variante preferida da presente invenção, o material de espuma de PUR contém quantidades menores do agente espumante particular de acordo com a presente invenção, bem como o agente retardador da chama sólido, sob a forma de um sal de amónio do ácido referido antes e ainda o agente retardador da chama líquido e ureia, nas quantidades indicadas antes, e o composto catalisador básico ou básico forte. Dependendo da mistura inicial particular, o material de espuma de PUR da presente invenção pode conter até 10% em peso de um agente emulsionante. Com maior preferência, o material de espuma de PUR de acordo com a presente invenção contém como agente emulsionante um ácido gordo saturado ou insaturado ou um seu éster ou derivado respectivo.

O processo de acordo com a presente invenção para a preparação de material de espuma de PUR é caracterizado pelo facto de se utilizar como agente espumante um composto orgânico líquido, que não comporta como substituintes átomos de halogéneo, escolhido entre alcanos inferiores C_3-C_6 e misturas de vários desses alcanos inferiores C_3-C_6, tendo o referido agente espumante líquido um ponto de ebulição compreendido entre -10°C e +70°C à pressão normal, misturando-se o referido agente espumante com a mistura do componente inicial alcoólico e do componente inicial isocianato do material de espuma de PUR, nas proporções usuais, compreendendo a referida mistura outros aditivos como catalisadores, agentes de estabilização de poros

e agentes retardantes da chama, nas quantidades habituais, ou, de preferência, dispersando-se finamente o referido agente espumante no componente alcoólico inicial do material de espuma de PUR da presente invenção e adicionando-se depois os outros aditivos referidos antes, misturando-se, em seguida, com este produto finamente dividido o componente inicial isocianato deste material de espuma de PUR, de um modo usual e nas proporções habituais entre o componente inicial álcool e o componente inicial isocianato, efectuando-se a polimerização da mistura dos componentes iniciais do material de espuma de PUR a obter nas condições usuais, em particular a uma temperatura habitual.

Em ambas as variantes do processo referido antes, o agente espumante é adicionado aos compostos iniciais em quantidades necessárias para se obter a densidade de espuma de PUR pretendida, isto é, o grau de formação de espuma desejado para o material de espuma resultante. Se se pretender maior formação de espuma, isto é, se se pretender materiais de espuma menos densos, deverá misturar-se com os respectivos compostos iniciais maiores quantidades do agente espumante líquido. O especialista na matéria pode calcular a quantidade exacta a adicionar à mistura inicial, a partir do volume conhecido de agente espumante líquido vaporizado e da densidade do material de espuma de PUR final. Estes cálculos são conhecidos pelo especialista em relação a outros agentes espumantes conhecidos tais como os CFCs. Se necessário, tendo em vista o ponto de ebulição do agente

espumante líquido orgânico utilizado, pode efectuar-se a polimerização a uma pressão ligeiramente inferior ou superior às pressões normais durante o passo de formação de espuma do processo de acordo com a presente invenção. O material de espuma de PUR obtido é, de preferência, armazenado durante um período compreendido entre 2 dias e vários meses, de preferência 2 a 7 dias, à temperatura ambiente ou a uma temperatura ligeiramente superior (cerca de 45°C), à pressão normal ou a uma pressão um pouco inferior.

Numa variante preferida, adiciona-se à emulsão inicial, como agente retardador da chama, um agente retardador da chama líquido, e/ou sólido que contém um derivado fosforoso ou de boro, de preferência em uma quantidade compreendida entre 5 e 35% em peso, com vantagem compreendida entre 10 e 20% em peso, com base no peso total do material de espuma final. Com maior vantagem, o agente retardador da chama utilizado é um sal de amónio de um composto de fósforo e/ou de boro, de preferência sólido e sob forma cristalina.

De acordo com outra variante preferida do processo da presente invenção, utiliza-se um agente retardador da chama líquido, o qual é de preferência um éster de um ácido alcano (inferior)-fosfónico de fórmula geral $RP(=O)(-OR')_2$ com 1 a 4 átomos de carbono no grupo alcano inferior representado por **R**, em particular de um éster de um alcanol inferior com 1 a 4

átomos de carbono no grupo éster de fórmula geral -OR'. Dá-se maior preferência ao éster dimetílico do ácido metil-fosfónico, em **R** e **R'** representam, cada um, um grupo metilo. Numa outra variante preferida do processo da presente invenção, este agente retardador da chama líquido que contém fósforo, com a fórmula geral referida antes, é utilizado em mistura com ureia, de preferência em uma quantidade compreendida entre 10 e 20% em peso, com base no peso do agente retardador da chama líquido que contém fósforo. De acordo com uma variante mais preferida da presente invenção, utiliza-se a ureia em mistura com o agente retardador da chama líquida, em uma quantidade tal que a ureia esteja presente no agente retardador da chama líquido contendo fósforo sob a forma de uma solução saturada de ureia no referido agente retardador da chama líquido. Nesta variante referida em último lugar, os valores do agente retardador da chama resultante são obtidos ao longo de períodos prolongados, tal como é desejável para a utilização dos materiais de espuma de PUR finais.

Os especialistas na matéria conhecem diisocianatos e pré-polímeros de PUR utilizáveis com, pelo menos, dois grupos isocianato livres na molécula. Além disso, são também conhecidos pelos especialistas na matéria dialcoóis e outros compostos com, pelo menos, dois grupos hidróxi na molécula, tais como poliois de poliéter e/ou poliois de poliéster. Conhece-se também o modo como reagem um com o outro estes dois grupos de componentes iniciais e quais as respectivas proporções de dialcoól e

diisocianato para se obter os materiais de espuma macia de PUR, os materiais de espuma semi-rígida de PUR ou os materiais de espuma rígida de PUR.

Para este assunto faz-se referência a numerosas publicações gerais e a patentes de invenção e pedidos de patente de invenção alemãs e estrangeiras pertencentes ou requeridos pelas mais diversas firmas, estando as referidas patentes de invenção e pedidos de patente de invenção classificados na classe C 08 G, sub-classe 18, da classificação internacional de patentes. São exemplos de bibliografia geral o Römpp-Chemielexikon, 7ª ed., 1975, PP. 2774-2775 e as referências adicionais aí indicadas. Todas estas referências e a informação nelas contida são incorporadas no presente pedido de patente de invenção como referência.

Os compostos orgânicos líquidos utilizáveis no processo da presente invenção como agente espumante são os compostos insolúveis no álcool que é utilizado como componente inicial para a obtenção dos materiais de espuma de PUR ou os compostos substancialmente insolúveis no referido componente álcool inicial e que com ele formem emulsões, se necessário mediante a adição de um agente emulsionante, de preferência em uma quantidade até 10% em peso, em relação ao peso do componente inicial álcool. São exemplos desses agentes espumantes apropriados os alcanos inferiores C_3-C_6 tais como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, dimetilbutano ou misturas de vários desses compostos,

as quais constituem sub-produtos da destilação do petróleo normalmente eliminados por queima no facho. Os melhores resultados conseguem-se com o n-pentano e o isopentano, que são, portanto, os agentes espumantes mais preferidos. Estes agentes espumantes permitem obter um material de espuma de PUR com uma estrutura celular muito uniforme, apresentando poros de pequena dimensão, estrutura essa que se mantém mesmo após armazenagem do material de espuma produzido.

Os agentes retardadores da chama líquidos e sólidos utilizados no processo da presente invenção, em particular os agentes retardadores da chama que contêm fósforo ou boro, bem como os seus respectivos sais de amónio preferidos, são conhecidos pelos especialistas no campo das espumas de PUR. São exemplos destes compostos utilizáveis os boratos, fosfatos, metafosfatos, polifosfatos e os ésteres de alcanol inferior dos ácidos alcano(inferior)-fosfónicos referidos antes. Para se obterem produtos com uma classe de chama B2, utilizam-se os agentes retardadores da chama em quantidades de, por exemplo, 6000 g/m^3 ou superiores. São particularmente úteis e, portanto, preferidos entre os agentes retardadores da chama sólidos os sais de amónio deste grupo. Outros agentes retardadores da chama apropriados do grupo preferido de retardadores da chama sólidos incluem o metaborato de bário e o borato de zinco. Os retardadores da chama sólidos não são adicionados à mistura inicial com o auxílio de uma bomba doseadora de alta pressão porque esses produtos são pós abrasivos.

Assim, esses retardadores da chama sólidos são adicionados à mistura inicial por meio de uma "snail" misturadora instalada imediatamente após a cabeça misturadora para misturar os produtos iniciais líquidos (componentes iniciais de PUR mais o agente espumante).

Os agentes emulcionantes apropriados são também conhecidos dos especialistas na matéria. São especialmente preferidos os derivados de ácidos gordos saturados e insaturados tais como os etoxilatos de alcanolamida de ácido gordo.

Conhecem-se também os produtos apropriados para a reticulação das espumas de PUR tais como materiais que são bases de Mannich. Podem utilizar-se também pequenas quantidades de água, da ordem de 0,5 a 2% em peso da mistura inicial, como agente reticulante, adicionado à mistura inicial. A quantidade de diisocianatos inicial deverá ser aumentada um pouco para se obter a proporção correcta entre o componente alocólico inicial e o componente de isocianatos inicial. De preferência, utilizar-se-ão os dois tipos de agentes reticulantes referidos antes.

Quando se emulciona o agente espumante líquido no componente inicial alcoólico do material de espuma de PUR da presente invenção, utilizar-se-á, de preferência, um agente emulsionante. Nesta variante, consegue-se uma grande melhoria na formação de uma emulsão entre o agente espumante líquido e o componente

alcoólico inicial. A formação de uma emulsão entre o agente espumante líquido e o componente alcoólico inicial é necessária no processo da presente invenção. No entanto, a adição do agente emulsionante promove também as trocas do agente espumante líquido vaporizado com o ar, durante o período final da armazenagem do material recentemente submetido à formação de espuma.

O tempo de armazenagem final e das trocas do agente espumante orgânico utilizado com o ar depende dos componentes iniciais e do agente espumante utilizados, da temperatura do ar ambiente, do abaixamento de pressão eventualmente aplicado e do tipo e quantidade de agentes retardadores da chama utilizados de preferência, bem como dos catalisadores básicos e/ou do agente emulsionante. Em certos casos, os materiais de espuma de PUR resultantes são obtidos já na classe B2 de chama sem armazenagem, dependendo da mistura inicial escolhida e dos agentes retardadores da chama utilizados e das respectivas quantidades, bem como dos catalizadores utilizados. Em geral, o tempo de armazenagem é de 2 a 7 dias, por vezes mais prolongado, em certos casos até 6 semanas e em casos raros até 4 a 6 meses. Em geral, o período de armazenagem final termina ao fim de 3 a 4 dias.

A libertação para o ar do agente espumante sob a forma de gases perigosos pode ser controlada através da inflamabilidade do material de espuma obtido. Tal como se referiu, a inflamabilidade é melhorada por meio de um certo período de armazenagem

final. Um controlo adicional consiste em aumentar a condutividade térmica de 0,021 kcal m/h^{o}C, imediatamente antes do início da armazenagem, até 0,025 kcal m/h^{o}C. Este valor da condutividade térmica de 0,025 kcal m/h^{o}C permanece depois constante ao longo de um certo período, o que permite concluir que as trocas entre o agente espumante orgânico utilizado e o ar atingiram o nível pretendido e estão substancialmente concluídas. Tal como se referiu antes, os materiais de espuma de PUR obtido podem ser já da classe de chama B2 sem necessidade de armazenagem final, dependendo da escolha dos diversos componentes e/ou do da quantidade e tipo do agente retardador da chama sólido utilizado. Deve também referir-se que a condutividade térmica de 0,025 kcal m/h^{o}C pode diminuir para valores de 0,0205 kcal m/h^{o}C, um valor da condutividade térmica que nunca foi obtido nos processos da técnica anterior.

Com a inflamabilidade do material de espuma de PUR da presente invenção passa-se exactamente o contrário do que sucede com o aumento da condutividade térmica durante a armazenagem referido antes. Muitas vezes, imediatamente após a fase de formação da espuma, o material de espuma de PUR é facilmente inflamável. Durante a armazenagem, a inflamabilidade do material de espuma de PUR diminui e melhora de dia para dia. Após cerca de 2 a 7, em particular após 4 dias de armazenagem, o material de espuma de PUR atinge uma inflamibilidade correspondente à classe de chama B2 ou mesmo B1, com materiais de espuma de poliisocia-

nurato e mediante a adição de maiores quantidades de retardantes da chama. Tal como se referiu, a durabilidade da baixa inflamabilidade dos materiais de espuma de PUR de acordo com a presente invenção é melhorada quando se utiliza uma associação de agente retardador da chama que contém fósforo e de ureia.

Deve referir-se que é compatível com a presente invenção, tanto em relação ao material de espuma de PUR como ao processo para a sua preparação, a mistura de pequenas quantidades de hidrocarbonetos halogenados e mesmo de CFCs, com o agente espumante da presente invenção, utilizando-se a associação de ambos para obter o produto, de acordo com a norma DIN 18164. De acordo com o subtítulo 3.4 desta norma DIN, consideram-se apenas os materiais de espuma de PUR que foram preparados "mediante a utilização de hidrocarbonetos halogenados como agentes espumantes por reacção química com compostos que contêm um átomo de hidrogénio ácido". Os agentes espumantes orgânicos líquidos utilizados de acordo com a presente invenção podem ser facilmente misturados com pequenas quantidades de hidrocarbonetos halogenados, de tal modo que os hidrocarbonetos necessários sejam substituídos até 95% ou mesmo 99% pelos agentes espumantes líquidos da presente invenção. Além disso, a utilização de agentes emulsionantes no processo da presente invenção não é prejudicada quando se utilizam pequenas quantidades de CFCs ou cloreto de metileno. O último composto tem um ponto de ebulição dentro do intervalo definido na presente invenção (p.e. = 40°C).

Os exemplos seguintes esclarecem melhor a presente invenção.

Exemplo 1

Prepara-se um material de espuma de PUR rígido emulsionando, à temperatura de 22°C, uma mistura de:

- 50 partes em peso de um álcool de poliéter com um número de hidróxi de cerca de 550 (viscosidade de cerca de 8 000 cp a 25°C) do grupo dos produtos CARADOL® da Shell Chemie;

- 30 partes em peso de um poliéster saturado com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 8 000 a 10 000 cp a 25°C) contendo um agente reticulante;

- 20 partes em peso de um álcool de poliéter aromático com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 5 000 cp a 25°C);

- 7 partes em peso do agente retardador da chama líquido, metilfosfonato de dimetilo (DMMP), com um teor de fósforo de 26%;

- 5 partes em peso do agente emulsionante EMULGIN® 550 de Henkel AG;

- 2 partes em peso de um silicone, como agente estabilizador dos poros;

- 28 partes em peso do agente retardador da chama sólido, polifosfato de amónio;

- 3 partes em peso de um catalisador de acetato de metal alcalino;

- 18 partes em peso de n-pentano.

Com esta emulsão misturam-se 172 partes em peso do diisocianato MDI (difenilmetano-4,4'-diisocianato) do modo habitual na produção de materiais de espuma de PUR. A mistura resultante é submetida à formação de espuma numa máquina convencional de formação de espuma, à pressão normal e à temperatura ambiente. O material de espuma de PUR resultante é, finalmente, armazenado durante 4 dias à temperatura ambiente (20°C) e à pressão normal.

O material de espuma de PUR obtido tem as seguintes propriedades :

Densidade imediatamente após a fase de formação de espuma : 30 a 40 g/cm^3;

tensão superficial imediatamente após a fase de formação de espuma : cerca de 1,3 kp/cm^2;

tensão superficial ("pressure tension") após armazenagem durante 4 a 6 semanas : 1,6 a 1,7 kp/cm^2;

inflamabilidade imediatamente após a fase de formação de espuma : até chama curta, mas que depois se extingue por si mesma; inflamabilidade após 4 dias de armazenagem : B2.

Condutividade térmica :

imediatamente após a fase de formação de espuma :	cerca de 0,021
20 dias após a fase de formação de espuma :	0,024 a 0,025
depois de 14 a 16 semanas de armazenagem :	0,022
depois de 4 a 6 meses de armazenagem :	0,0205

Exemplo 2

Prepara-se um material de espuma de PUR rígido emulsionando à temperatura ambiente uma mistura de :

- 50 partes em peso de um álcool de poliéter com um número de hidroxi de cerca de 550 (viscosidade de cerca de 8 000 cp a 25°C);

- 30 partes em peso de um poliéster saturado que contém um agente reticulante base de Mannich e que tem um número de hidroxi total de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 8000 a 10000 cp a 25°C);

- 20 partes em peso de um álcool de poliéter aromático com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 5 000 cp a 25°C);

- 7 partes em peso do agente retardador da chama líquido, metilfosfonato de dimetilo;

- 5 partes em peso de agente emulsionante EMULGIN® C4 de Henkel AG;

- 2 partes em peso de um silicone, como agente estabilizador dos poros;

- 48 partes em peso do agente retardador da chama sólido, fosfato de monoamónio;

- 3 partes em peso de um catalisador de acetato de potássio;

- 26 partes em peso de n-pentano contendo até 5% de n-propano e n-butano.

Com esta emulsão misturam-se 172 partes em peso do diisocianato MDI (difenilmetano-4,4'-diisocianato) do modo habitual na produção de materiais de espuma de PUR. A mistura resultante é submetida à formação de espuma numa máquina convencional de correia transportadora sem fim, à pressão normal. O material de espuma de PUR resultante é, finalmente, armazenado durante 4 dias à temperatura ambiente (20°C) e à pressão normal).

Exemplo 3

Prepara-se um material de espuma de PUR rígido emulsionando à temperatura de 22°C uma mistura de :

- 52 partes em peso de um álcool de poliéter com um número de hidroxi de cerca de 550 (viscosidade de cerca de 8 000 cp a 25°C);

- 31 partes em peso de um poliéster saturado que contém um agente reticulante com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 8 000 a 10 000 cp a 25°C);

- 20 partes em peso de um álcool de poliéter aromático com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 5 000 cp a 25°C);

- 7 partes em peso de agente retardador da chama líquido, metilfosfonato de dimetilo (DMMP) contendo 26% de fósforo;

- 1 parte em peso de água;

- 5 partes em peso de agente emulsionante EMULGIN® C4;

- 2 partes em peso de um silicone, como agente estabilizador dos poros;

- 50 partes em peso do agente retardador da chama, fosfato de diamónio;

- 2 partes em peso de um catalisador de octanoato de potássio;

- 25 partes em peso de n-pentano.

Com esta emulsão misturam-se 172 partes em peso do diisocianato MDI e submete-se a mistura resultante à formação de espuma numa máquina convencional de correia transportadora sem fim, à pressão normal. O material de espuma de PUR resultante é depois armazenado durante 4 dias à temperatura ambiente (20°C) e à pressão normal.

Exemplo 4

Prepara-se um material de espuma de PUR rígido emulsionando à temperatura ambiente uma mistura de :

- 50 partes em peso de um álcool de poliéter com um número de hidroxi de cerca de 550 (viscosidade de cerca de 8 000 cp a 25°C) do grupo de produtos SUCCR 05®;

- 32 partes em peso de um poliéster saturado com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 8 000 a 10 000 cp a 25°C);

- 20 partes em peso de um álcool de poliéter aromático com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 5 000 cp a 25°C);

- 7 partes em peso de agente retardador da chama líquido, metilfosfonato de dimetilo (DMMP) contendo 26% de fósforo;

- 5 partes em peso do agente emulsionante EMULGIN® 550 de Henkel AG;

- 2 partes em peso de um silicone, como agente estabilizador dos poros;

- 1 parte em peso de água como agente reticulante;

- 38 partes em peso do agente retardador da chama polifosfato de amónio misturado com 5% de borato de zinco;

- 3 partes em peso de um catalisador de acetato de metal alcalino;

- 27 partes em peso de n-pentano.

Com esta emulsão misturam-se 172 partes em peso do diisocianato MDI e submete-se a mistura resultante à formação de espuma numa máquina convencional de formação de espuma, de funcionamento contínuo, à pressão normal. O material de espuma de PUR resultante é depois armazenado durante 4 dias à temperatura ambiente (20°C) e à pressão normal.

Exemplo 5

Prepara-se um material de espuma de PUR rígido emulsionando à temperatura ambiente uma mistura de;

- 50 partes em peso de um álcool de poliéter com um número de hidroxi de cerca de 550 (viscosidade de cerca de 8 000 cp a 25°C) do grupo do produto CARADOL® de Shell Chemie;

- 30 partes em peso de um poliéster saturado que contém um agente reticulado e tem um número de hidróxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 8 000 a 10 000 cp a 25°C);

- 20 partes em peso de um álcool de poliéter aromático com um número de hidroxi de cerca de 500 (viscosidade de cerca de 5 000 cp a 25°C);

- 8 partes em peso de uma solução saturada de ureia no agente retardador da chama líquido, metilfosfonato de dimetilo (DMMP) contendo 26% de fósforo, contendo a referida solução 1,05 partes em peso de ureia em 7 partes em peso de DMMP;

- 5 partes em peso do agente emulsionante EMULGIN® 550 de Henkel AG;

- 2 partes em peso de um silicone, como agente estabilizador dos poros;

- 28 partes em peso do agente retardador da chama polifosfato de amónio;

- 3 partes em peso de um catalisador de acetato de metal alcalino;

4.

- 18 partes em peso de n-pentano.

Com esta emulsão misturam-se 172 partes em peso do diisocianato MDI e submete-se a mistura resultante à formação de espuma do modo usual na preparação de materiais de espuma de PUR, numa máquina convencional de formação de espuma, de funcionamento contínuo, à pressão normal. O material de espuma de PUR resultante é depois armazenado durante 4 dias à temperatura ambiente (20°C), e à pressão normal.

O valor da inflamabilidade na classe B2 atingido após este período de armazenagem mantém-se mesmo depois de armazenagem durante 6 semanas, mesmo quando se aquece a temperaturas moderadamente elevadas.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a preparação de materiais de espuma de poliuretana que compreendem um catalisador, um agente de estabilização dos poros são isentos de hidrocarbonetos halogenados e contêm quantidades menores de um agente espumante utilizado na produção de materiais de espuma, caracterizado pelo facto de:

a) como agente espumante se utilizar um produto líquido orgânico escolhido entre alcanos inferiores com 3 a 6 átomos de carbono e misturas de vários desses alcanos inferiores, em que o referido alcano inferior ou mistura de alcanos inferiores tem um ponto de ebulição à pressão normal compreendido entre -10^{o} e $+70^{o}C$;

b) se misturar o referido agente espumante finamente dividido com:

aa) a mistura do componente alcoólico inicial e do componente isocianato inicial do material de espuma de poliuretana nas proporções usuais, contendo ainda a referida mistura os aditivos usuais tais como retardadores da chama, catalisadores e estabilizadores dos poros, nas quantidades habituais, ou

bb) com o componente alcoólico inicial do material de espuma de poliuretana (PUR) a preparar misturado com os outros aditivos usuais referidos antes, e adicionar-se a essa mistura finamente dividida o componente isocianato inicial, sendo as proporções entre o componente alcoólico inicial e o componente isocianato inicial as usuais para os materiais de espuma de poliuretana (PUR), e

c) efectuar-se, em seguida, a polimerização dos componentes iniciais do material de espuma de poliuretana (PUR) a preparar, nas condições convencionais, em particular à temperatura habitual.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se efectuar a polimerização a uma pressão ligeiramente acima ou abaixo da pressão normal e, se necessário, tomando em consideração o ponto de ebulição do agente espumante líquido utilizado.

3.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de se armazenar o material de espuma de PUR preparado, durante um período de 2 dias a vários

meses, à temperatura ambiente ou ligeiramente superior e à pressão normal ou ligeiramente inferior.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se emulsionar o agente espumante no componente alcoólico inicial misturado com os outros aditivos usuais e, em seguida, se misturar o componente isocianato inicial com esta emulsão.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a emulsão do agente espumante líquido no componente alcoólico inicial com adição dos outros aditivos usuais ser efectuada em contínuo em um pré-misturador apropriado e se misturar depois o componente isocianato com a emulsão obtida.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 4 ou 5, caracterizado pelo facto de se emulsionar o agente espumante no componente alcoólico inicial misturado com os outros aditivos usuais, misturando-se ainda um ou mais agentes emulsionantes.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de se adicionar o(s) agente(s) emulsionante(s) em uma quantidade até 10% em peso, com base no peso do componente alcoólico inicial do material de espuma de poliuretana (PUR) a preparar.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo facto de se utilizar um derivado de um ácido gordo como agente(s) emulsionante(s).

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de se misturar o componente alcoólico inicial, o componente isocianato inicial, o agente espumante e os outros aditivos usuais numa cabeça misturadora e se submeter a mistura resultante à reacção de polimerização com formação de espuma, por um processo conhecido.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de se saturar com um gás escolhido entre azoto, gases raros, misturas de azoto e um gás raro ou uma mistura de vários gases raros, o agente espumante líquido utilizado ou a mistura do componente alcoólico inicial e do agente espumante líquido.

11.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo facto de se utilizar um catalisador de polimerização escolhido entre catalisadores básicos conhecidos para a polimerização de poliuretana (PUR) e os catalisadores fortemente básicos conhecidos para essa reacção.

12.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações

1 a 11, caracterizado pelo facto de o alcano inferior utilizado como agente espumante ser o n-pentano.

13.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo facto de o alcano inferior ser o isopentano.

14.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo facto de os poros conterem também um gás escolhido entre azoto, em uma proporção superior ao teor usual de azoto do ar, um gás raro ou misturas de vários destes gases.

15.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de os poros do material de espuma conterem o gás raro árgon.

16.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo facto de o material de poliuretana da espuma conter um retardador da chama escolhido entre retardadores da chama líquidos, retardadores da chama sólidos e uma mistura destes retardadores da chama líquidos e sólidos.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o material de poliuretana conter um retardador da chama escolhido entre os retardadores da chama que contêm fósforo, retardadores da chama que contêm boro e as misturas de vá-

rios destes retardadores da chama.

18.- Processo de acordo com a reivindicação 16 ou 17, caracterizado pelo facto de a proporção de retardador(es) da chama no material de poliuretana estar compreendida entre 5 e 35 partes em peso, com base no peso total do material de espuma final.

19.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de a proporção de retardador(es) da chama no material de poliuretana estar compreendida entre 10 e 20 partes em peso, com base no peso total do material de espuma final.

20.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 16 a 19, caracterizado pelo facto de o material de poliuretana conter um sal de amónio como retardador da chama sólido.

21.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 16 a 19, caracterizado pelo facto de o material de poliuretana conter um retardador da chama líquido escolhido entre ésteres de alcanol inferior C_1-C_4 de fosfonatos de alcano inferior C_1-C_4 e misturas de vários destes retardadores da chama líquidos.

22.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo facto de o fosfonato de alcano inferior conter 10 a 20 partes em peso de ureia, com base no peso do fosfonato de alcano

inferior.

23.- Processo de acordo com as reivindicações 21 e 22, caracterizado pelo facto de o fosfonato de alcano inferior conter ureia até à saturação,

Lisboa, 23 de Abril de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial