



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

(21) PI0617734-4 A2

(22) Data de Depósito: 10/10/2006  
(43) Data da Publicação: 02/08/2011  
(RPI 2117)



(51) Int.CI.:  
C08G 18/08 2006.01  
C08G 18/32 2006.01  
C08G 18/40 2006.01  
C08G 101/00 2006.01

---

(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÓIS DE PIPA

(30) Prioridade Unionista: 22/10/2005 DE 10 2005 050 701.8

(73) Titular(es): Bayer Materialscience AG

(72) Inventor(es): Bert Klesczewski, Catherine J. Lövenich,  
Christel Fussangel, Hans Hettel

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler &  
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006009750 de 10/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/045372de 26/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÓIS DE PIPA A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de polióis de PIPA e sua aplicação para a produção de espumas de poliuretano flexíveis.

PI0617734-4

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÓIS DE PIPA**".

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de polióis de PIPA e sua aplicação para a produção de espumas de poliure-5 tano flexíveis.

Espumas de PUR são obtidas por reação de poliisocianatos e compostos tendo pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos, na presença de agentes de expansão e de outros aditivos. Um estudo da preparação de poliuretanos é dado em *Kunststoff-Handbuch*, volume VII, "Polyurethane", terceira edição, 1993, por Dr. G. Oertel (Carl Hanser Verlag).

Espumas de HR altamente elásticas são produzidas, de maneira predominante, com polióis modificados com cargas. Diferentes tipos de poliéteres carregados são conhecidos: polióis poliméricos (PMPOs), dispersões de poliuréia (polióis de PHD) e polióis de poliadição de poliisocianato (polióis de PIPA). PMPOs são obtidos pela copolimerização via radicais livres de estireno e acrilonitrila em polióis (patentes norte-americanas de números A 3.304.273 e A 3.823.201), polióis de PHD (patente norte-americana de número A 4.093.569 e patente britânica de número GB 1.501.172) são preparados pela reação de poliadição de hidrazinas ou aminas com mono-, di- ou poliisocianatos em polióis, e polióis de PIPA ("PIPA – Process for the Future", K. Picken, *Urethanes Technology*, 1984, páginas 23-24, patente britânica de número A 2.072.204) são obtidos pela poliadição de poliisocianatos e alcanolaminas (compostos tendo pelo menos um grupo hidroxila e pelo menos um grupo amino primário, secundário ou terciário) em polieterpolióis. Em 15 todos os três casos, o polieterpoliol é quase inerte, mas, a reação de uma poliisocianato com a carga estabiliza a dispersão.

Espumas altamente elásticas são não somente mais elásticas do que espumas padrão, mas, também exibem melhores propriedades de queima. Um objetivo do fabricante de espumas flexíveis é o aperfeiçoamento 20 constante das propriedades de queima das espumas. Diferentes testes de comportamento de fogo são usados para diferentes aplicações finais, em diferentes países. Exemplos típicos são "California 117A", "California 117D",

"Motor Vehicle Safety System 302" e "British Standard 5852 part 2, Crib V".

Em particular, em geral, só se pode passar no último teste por uso de uma proporção relativamente elevada de agentes à prova de chama orenosos.

Embora muitos polióis de PIPA e suas espumas sejam conhecidos, outros polióis de PIPA ainda estão sendo desenvolvidos, a fim de aperfeiçoar propriedades específicas dos polióis e de suas espumas.

A estabilidade e/ou viscosidade de polióis de PIPA é freqüentemente problemática. Na patente européia de número A 129.977, bons polióis de PIPA são obtidos, quando um dispersante for usado na preparação. Sem o dispersante, os produtos são pastas grosseiras, altamente viscosas ou sólidas.

Um objetivo de muitos desenvolvimentos é aumentar o teor de carga, a fim de aperfeiçoar as propriedades das espumas produzidas com o poliol de PIPA e de reduzir a quantidade de poliol de PIPA a ser transportado. Um aumento inaceitável de viscosidade tem que ser evitado quando se aumenta o teor de carga. A patente européia de número A 79.115 descreve polióis de PIPA contendo 40 - 80% em peso de carga. Parte do isocianato é retido e adicionado em um estágio posterior. Se um poliol contendo 50% de carga for preparado (Exemplo 3), a razão de trietanolamina para TDI é muito importante: com 26.55 partes para 23.45 partes, um produto é obtido, que pode ser diluído para um teor de carga de 10%, enquanto que 23.08 partes para 26.92 partes, é obtidos um produto grumoso, viscoso, que forma agregados quando diluído para um teor de carga de 10%.

Na patente norte-americana de número A 4.523.025, uma poliamina é reagida com óxido de alquileno, na primeira etapa, e o produto desta reação é reagido com um poliisocianato na presença de um poliol. Se a poliamina não for reagida primeiro com o óxido de alquileno, a mistura de reação se gelifica rapidamente demais, os sólidos se depositam ou as espumas são de uma qualidade mais econômica. A desvantagem desse método é que ele exige uma etapa de reação adicional.

No documento WO 94/12553, na preparação de polióis de PIPA com um teor de carga de 25 - 70%, a viscosidade é reduzida e estabilizada

depois da produção (isto é, pouco ou nenhum aumento de viscosidade ao longo do tempo) por adição de uma segunda olamina à mistura de reação de isocianato e olamina em um segundo cabeçote de mistura. Sem a adição da segunda olamina, o produto se gelifica. Na patente norte-americana de número A 5.179.131, a viscosidade é estabilizada por adição de 0,05 a 0,5 partes em peso de um ácido monocarboxílico ou dicarboxílico.

No documento WO 94/20558, a viscosidade e a estabilidade de dispersões de PIPA são aperfeiçoadas por uso de um estabilizador, que, por sua vez, é, ele mesmo, um poliol de PIPA. Desta maneira, é possível preparar polióis de PIPA com um teor de carga de 30% em peso, nos quais a carga não se deposita ao longo do tempo.

O documento WO 00/73364 descreve que a estabilidade (e a viscosidade) de polióis de PIPA, contendo 30 - 80% de carga, pode ser aperfeiçoadada por realização da preparação à 60 a 100°C e usando-se uma elevada intensidade de cisalhamento.

A patente alemã de número A 198 11 471 descreve um processo para a preparação de dispersões estáveis, pela adição de uma amina monofuncional (por exemplo, di-n-butilamina). Os Exemplos Comparativos sem di-n-butilamina foram ou incapazes de ser processados como poliol de espuma flexível, ou eles conduzem a uma estrutura de espuma muito heterogênea. Na patente norte-americana de número A 4.293.470, uma mudança na viscosidade do poliol carregado é evitada por adição de 0,1 - 1,0% em peso de uma amina secundária, tal como dibutilamina, a estabilidade ao armazenamento é por meio disso aperfeiçoadada.

É conhecido usar água na preparação de polióis de PIPA ou de PHD, a fim de reduzir a viscosidade. De acordo com a patente norte-americana de número A 4.093.569, mais do que 4% em peso (particularmente de preferência, 10 - 25% em peso) de água é usado. A desvantagem, contudo, é que as grandes quantidades de água têm que ser removidas antes da formação de espuma. Outros documentos do estado da técnica, portanto, ensinam o uso de quantidades menores de água. Na patente norte-americana de número A 4.497.913, aproximadamente 0,1 a 0,5% em peso

de água são adicionados na preparação de um poliol carregado a partir de um poliol de cadeia curta e de um poliisocianato. O documento WO 2004/099281 descreve a preparação de polióis de PIPA com teores de carga de 1 - 80% em peso, a partir de um poliol de cadeia curta e de um isocianato à base de MDI, na presença de 0,1 - 5% em peso de água.

Conforme descrito no documento WO 00/73364, muitos dos processos para a preparação de polióis de PIPA fornecem produtos com uma elevada viscosidade ou produtos instáveis ou, em uma reação incontrolável, produzem polióis de PIPA que podem causar colapso de espuma.

Polióis de PIPA conhecidos a partir do estado da técnica tendem à não homogeneidade (formação de grumos ou aglomerados) ou à instabilidade (separação de fase ou mudança de viscosidade) e são, portanto, inadequados para a produção de espumas.

Um objeto da presente invenção é fornecer polióis de PIPA de homogeneidade aperfeiçoada. Constatou-se, agora, que a homogeneidade pode ser aperfeiçoada por adição de uréia na preparação de poliol.

Outro objeto da presente invenção é fornecer polióis de PIPA, que possam ser usados para a produção de espumas de poliuretano flexíveis, cujo comportamento face ao fogo com respeito à perda de peso e tempo de queima total de acordo com o teste de comportamento face ao fogo de "British Standard 5822 part 2, Crib V", é aperfeiçoado, em comparação com polióis de PIPA convencionais.

A invenção fornece um processo para a preparação de polióis de poliadição de poliisocianato (polióis de PIPA), em que poliisocianatos são reagidos com aminas ou alcanolaminas, ou suas misturas, em um polieterpoliol, na presença de uréia e água.

O poliisocianato usado no processo de acordo com a invenção é, de preferência, diisocianato de toluileno (TDI), particularmente de preferência, na forma de uma mistura de isômeros contendo 80% em peso de 2,4-TDI ("TDI 80"). Em outra concretização, o poliisocianato usado é diisocianato de difenilmetano (MDI) na forma de MDI monomérico, misturas de MDI e seus homólogos superiores ("MDI polimérico"), ou suas misturas.

Aminas mono-, di- ou trifuncionais tendo grupos amino primários, secundários ou terciários, de preferência, grupos amino primários ou secundários, podem ser usadas no processo de acordo com a invenção. É possível usar aminas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. Exemplos de aminas adequadas são N-metil-1,3-propano-diamina, fenil-hidrazina, 1,12-diamino-4,9-dioxadecano, 1,2-propileno-diamina e 1,3-propileno-diamina,  $\alpha$ -amino-difenil-metano, N,N-dibenzil-etileno-diamina, polióis terminados em amino (por exemplo, Jeffamine<sup>®</sup> a partir de Huntsman ICI), N,N-bis (3-amino-propil) metilamina, ciclo-hexilamina, 3-dimetil-amino-1-propilamina, dietileno-triamina e amino-etil-piperazina. Aminas preferidas são 1,12-diamino-4,9-dioxadecano, 1,2-propileno-diamina,  $\alpha$ -amino-difenil-metano, N,N-dibenzil-etileno-diamina, poli-oxipropilenaminas difuncionais com um peso molecular numérico médio de 230 g/mol (Jeffamine<sup>®</sup> D230), 3-dimetil-amino-1-propilamina e dietileno-triamina.

Alcanolaminas adequadas para o processo de acordo com a invenção são dietanolamina (DEOA), 3-amino-1-propanol, amino-etil-etanolamina, aminoetanol e amino-etóxi-etanol. Dietanolamina, 3-amino-1-propanol ou amino-etil-etanolamina são preferidos. É particularmente preferível usar combinações de dietanolamina com outras aminas ou alcanolaminas. A razão de mistura de DEOA para outras aminas ou alcanolaminas é, de preferência, 0,5 : 1 a 5:1. O número de NH das misturas é, tipicamente, de 400 a 700. As diferentes reatividades de grupos NH primários e secundários não são levadas em considerações aqui. Para as finalidades de cálculo da formulação, assume-se que os grupos OH nas alcanolaminas não reagem.

Polieterpolióis adequados para o processo de acordo com a invenção normalmente têm um número de OH de 28 a 56, uma funcionalidade de OH de 2 a 4 e um teor de óxido de etileno de 15 a 20% em peso.

Uma solução de uréia aquosa é usada concomitantemente no processo de acordo com a invenção. A razão em peso de uréia para água é de, normalmente, 1:1. A solubilidade da uréia em água, a 20°C, é 1.080 g/L, portanto, não são possíveis soluções altamente concentradas. Em geral, 0,5

a 5 partes em peso, de preferência, 1 a 2 partes em peso, de solução de uréia aquosa são usados concomitantemente, com base na formulação total. Uma solução mais diluída pode produzir igualmente dispersões homogêneas. Nesse caso, as quantidades têm que ser adaptadas em conformidade.

5 Soluções muito diluídas não são de interesse, contudo, se seu uso significa que os polióis de PIPA preparados com elas conteriam mais do que aproximadamente 3 partes de água, uma vez que 3 partes de água são tipicamente usadas na formação de espuma e uma etapa adicional (destilação para remover a água em excesso) é indesejável.

10 0,1 a 0,2 partes em peso de um antioxidante, com base na formulação total, podem ser adicionados opcionalmente.

No processo de acordo com a invenção, poliisocianato e aminas ou alanolaminas são usados em proporções, tal que a razão de grupos isocianato para grupos NH ou NH<sub>2</sub> reativos com isocianato é de 0,90 a 1,1, de 15 preferência, 0,95 a 1,05 e, particularmente de preferência, 1:1. Os polióis de PIPA preparados pelo processo de acordo com a invenção têm teores de carga de 1 a 50% em peso, e, de preferência, de 10 a 20% em peso.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado, primeiramente, misturando-se polieterpoliol, aminas ou alanolaminas, água e 20 uréia e, então, adicionando-se o poliisocianato. Alternativamente, todos os componentes também podem ser misturados simultaneamente em um cabeçote de mistura. O processo de acordo com a invenção é normalmente realizado à temperatura ambiente.

Os polióis de PIPA preparados pelo processo de acordo com a 25 invenção são distinguidos por uma homogeneidade particular e podem, portanto, ser processados ulteriormente, de maneira vantajosa, para formar espumas de poliuretano flexíveis.

Presume-se que a uréia participe quimicamente na reação, de maneira tal a estabilizar a dispersão. Conforme descrito no documento WO 30 94/20558, um poliol polimérico útil para espumas de poliuretano flexíveis tem que ser uma dispersão estável de partículas de polímero discretas em um poliéster de base. O poliol carregado também tem que exibir boas proprieda-

des de processamento: a viscosidade tem que estar em uma faixa aceitável, de modo que o poliol carregado possa ser processado em unidades de formação de espuma convencionais. Idealmente, esse poliol carregado também deve produzir uma espuma com uma boa porosidade, isto é, não porosidade demais, porque, de outra forma, ocorre o colapso de espuma, e não tão pouca porosidade, de modo a evitar o encolhimento ou a qualidade econômica da espuma resultante.

### EXEMPLOS

Nas Tabelas, partes e percentagens estão sempre em peso, a menos se indicado de maneira diferente. As viscosidades dos polióis de PIPA são medidas a 25°C, com um viscosímetro rotativo "Rheostress RS75" de Haake em uma tensão de cisalhamento de 50 s<sup>-1</sup>. Para determinar o número de hidroxilas (índice de OH), uma amostra do poliol em piridina foi reagida, à temperatura ambiente, com anidrido acético em excesso, sob catálise com 4-dimetil-amino-piridina. O anidrido acético em excesso foi saponificado com água e o ácido acético formado foi titulado com solução de hidróxido de sódio. O teor de base total foi medido por titulação potenciométrica: os constituintes básicos de uma amostra, dissolvida em ácido acético, foram titulados potenciometricamente com ácido perclórico.

Os produtos seguintes foram usados nos Exemplos:

Poliéter A: polieterpoliol trifuncional de índice de OH

de 35 com um teor em OE de 17,5% em peso.

DEOA: dietanolamina

Desmodur® T80: mistura de 2,4- e 2,6-TDI (80:20) com

um teor em NCO de 48% em peso.

Irganox® 1135: antioxidante (Ciba Speciality Chemicals)

Irganox® 68b: antioxidante (Ciba Speciality Chemicals)

Jeffamine® D230: poli-oxipropilenamina, PM = 230  
(Huntsman ICI)

Tegostab® B8681: estabilizador de espuma com base em polissiloxano-poliéter (Goldschmidt AG)

Niax® A1: bis (2-dimetil amino) etil éter em di-

propileno glicol (GE Speciality Chemicals)

Dabco® 33-LV: 33% de trietilenodiamina, 67% de dipropileno glicol (Air Products)

Desmoprapid® SO: 2-etil-hexanoato de estanho (Rhein 5 Chemie)

Levagard PP: fosfato de tris (2-cloro-isopropila) (Rhein Chemie)

#### PROCESSO PARA OS EXEMPLOS 1 - 9

Poliéter A, as aminas e/ou as alanolaminas e uma solução de uréia aquosa (50% em peso) foram colocadas em um bêcher de mistura, à temperatura ambiente. A mistura foi agitada com um agitador Pendraulik à cerca de 2.400 rpm durante dois minutos. Desmodur® T80 foi adicionado em uma porção e a mistura foi agitada à cerca de 2.400 rpm durante um adicional de 2 minutos. A mistura se aqueceu consideravelmente, devido à exo-15 termicidade da reação. Tão logo a dispersão tinha se resfriado para aproximadamente 60°C, Irganox® 1135 foi adicionado.

Exemplo		1	2	3	4	5
Poliéter A	partes	77,82	77,81	77,80	77,80	77,81
DEOA	partes	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
α-Amino-difenil-metano	partes		3,49			
N,N-dibenzil-etileno-diamina	partes			2,90		
Jeffamine D230	partes				2,94	
Amino-etil-etanolamina	partes					1,93
Uréia	partes	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Água	partes	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	partes	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Teor de carga (%)		20	20	20	20	20
Viscosidade (a 50 s <sup>-1</sup> e 25°C) (mPas)		1850	4390	1850	1821	1908
Índice de OH (mg KOH/g)		148	117	119	118	127
Teor de base total (mg KOH/kg)		1898	1177	1398	1197	3334

Exemplo		6	7	8	9
Poliéter A	partes	77,80	77,80	77,80	88,90
DEOA	partes	8,12	8,12	5,36	4,06
Amino-etil-etanolamina	partes				0,97
3-Amino-1-propanol	partes	2,39			
2-(2-Amino-etóxi-etanol)	partes		2,82	5,58	
Uréia	partes	1,0	1,0	1,0	0,5
Água	partes	1,0	1,0	1,0	0,5
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	partes	9,488	9,055	9,055	4,971
Teor de carga (%)		20	20	20	10
Viscosidade (a 50 s <sup>-1</sup> e 25°C) (mPas)		2001	2156	2521	1217
Índice de OH (mg KOH/g)		135	134	119	78
Teor de base total (mg KOH/kg)		2361	2433	2839	1077

Todas as dispersões de PPA 1 - 9 eram homogêneas e tinham viscosidades de entre 1.800 e 4.500 mPa.s (a 25°C).

Nos Exemplos Comparativos 1a - 9a, a preparação de PIPA foi realizada sem uréia: a solução de uréia aquosa foi substituída somente por água. Uma dispersão de PIPA homogênea foi obtida somente no caso de 5a.

#### PROCESSO PARA OS EXEMPLOS COMPARATIVOS 1A - 9A

O poliéter A, as aminas e/ou as alanolaminas e água foram colocados em um bêcher de mistura, à temperatura ambiente. A mistura foi agitada com um agitador Pendraulik à cerca de 2.400 rpm, durante dois minutos. Desmodur® T80 foi adicionado em uma porção e a mistura foi agitada à cerca de 2.400 rpm durante um adicional de 2 minutos. A mistura se aqueceu consideravelmente devido à exotermicidade da reação. Tão logo a dispersão tinha se resfriado para aproximadamente 60°C, Irganox® 1135 foi adicionado.

Exemplo		1a	2a	3a	4a	5a
Poliéter A	partes	78,82	78,81	78,80	78,80	78,81
DEOA	partes	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
$\alpha$ -Amino-difenil-metano	partes		3,49			
N,N-dibenzil-etileno-diamina	partes			2,90		
Jeffamine D230	partes				2,94	
Amino-etil-etanolamina	partes					1,93
Uréia	partes	-	-	-	-	-
Água	partes	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	partes	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Teor de carga (%)		20	20	20	20	20
Comentários		não homogênea	não homogênea	não homogênea	não homogênea	não homogênea: grumos

Exemplo		6a	7a	8a	9a
Poliéter A	partes	78,80	78,80	78,80	88,90
DEOA	partes	8,12	8,12	5,36	4,06
Amino-etil-etanolamina	partes				0,965
3-Amino-1-propanol	partes	2,39			
2-(2-Amino- etóxi-etanol)	partes		2,82	5,58	
Uréia	partes	-	-	-	-
Água	partes	1,0	1,0	1,0	0,5
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	partes	9,488	9,055	9,055	4,971
Teor de carga (%)		20	20	20	10
Viscosidade (a 50 s <sup>-1</sup> e 25°C) (mPas)		1634			
Índice de OH (mg KOH/g)		134			
Teor de base total (mg KOH/kg)		1497			
Comentários			listras: disper-são instável	listras: disper-são ins- tável	não homogênea

Nos exemplos Comparativos 1b - 9b, a preparação de PIPA foi realizada sem uréia e sem água. Todos os polióis eram não homogêneos.

PROCESSO PARA OS EXEMPLOS COMPARATIVOS 1B -  
9ERTELLDATUM 05.07.2006 10:00 B

5 Poliéter A, as aminas e/ou as alanolaminas foram colocadas em um bêcher de mistura, à temperatura ambiente. A mistura foi agitada com um agitador Pendraulik à cerca de 2.400 rpm durante dois minutos. Desmodur® T80 foi adicionado em uma porção e a mistura foi agitada à cerca de 2.400 rpm durante um adicional de 2 minutos. A mistura se aqueceu 10 consideravelmente, devido à exotermicidade da reação. Tão logo a dispersão tinha se resfriado para aproximadamente 60°C, Irganox® 1135 foi adicionado.

Exemplo		1b	2b	3b	4b	5b
Poliéter A	partes	79,82	79,8	79,80	79,80	79,81
DEOA	partes	10,93	8,12	8,21	8,12	8,12
α-Amino-di-fenil-metano	partes		3,49			
N,N-dibenzil-etenenodiamina	partes			2,90		
Jeffamine D230	partes				2,94	
Amino-etil-etanolamina	partes					1,93
Uréia	partes	-	-	-	-	-
Água	partes	-	-	-	-	-
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Desmodur T80	partes	9,047	8,376	8,895	8,945	9,943
Teor de carga (%)		20	20	20	20	20
Comentários		não homogênea	não homogênea	não homogênea	não homogênea: grumos	não homogênea (partículas de carga grosseiras)

Exemplo		6b	7b	8b	9b
Poliéter A	partes	79,80	79,80	79,80	88,90
DEOA	partes	8,12	8,12	5,36	4,06
Amino-etil-etanolamina	partes				0,965
3-Amino-1-propanol	partes	2,39			
2-(2-Amino-etóxi-etanol)	partes		2,82	5,58	
Uréia	partes	-	-	-	-
Água	partes	-	-	-	-
Irganox 1135	partes	0,2	0,2	0,2	0,1
Desmodur T80	partes	9,488	9,055	9,055	4,971
Teor de carga (%)		20	20	20	10
Comentários		não homogênea	não homogênea	não homogênea	não homogênea

As dispersões de PIPA 1 - 9 e 6a foram usadas para a produção de espumas flexíveis (Exemplos 10 -19).

#### EXEMPLOS 10 -19

- 5 100 Partes das dispersões de poliol de PIPA foram agitadas durante 20 s com água, Tegostab® B8681, DEOA, Niax® A1 e Dabco® 33-LV. Depois da adição de Desmopan® SO, a mistura foi agitada durante um adicional de 10 s. Desmodur® T80 foi, então, adicionado e a mistura foi agitada durante 8 a 13 s (dependendo do tempo de partida). A mistura de reação foi 10 vertida em um molde. Quando o tempo de crescimento tinha terminado, a espuma foi curada durante 20 minutos à 100 - 120°C.

Exemplo		10	11	12	13	14
Dispersão de poliol de PIPA Nº		1	2	3	4	5
Dispersão de poliol de PIPA	partes	100	100	100	100	100
Água	partes	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
B8681	partes	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DEOA	partes	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Niax A1	partes	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dabco 33LV	partes	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Desmorable SO	partes	0,25	0,25	0,25	0,25	0,18
T80	partes	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3
Tempo de partida	s	10	9	9	10	9
Tempo de crescimento	s	95	90	100	115	95
Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	34,4	36,0	33,0	31,3	34,6
Resistência ao escoamento (coluna de água)	mm	70	100	75	90	80
Estrutura de espuma		OK	OK	OK	OK	OK

Exemplo		15	16	17	18	19
Dispersão de poliol de PIPA Nº		6	6a	7	8	9
Dispersão de poliol de PIPA	partes	100	100	100	100	100
Água	partes	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
B8681	partes	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
DEOA	partes	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Niax A1	partes	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Dabco 33LV	partes	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Desmorable SO	partes	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
T80	partes	38,3	38,3	38,3	38,3	38,3
Tempo de partida	s	10	14	9	9	9
Tempo de crescimento	s	90	120	115	120	115
Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	33,5	32,9	35,4	34,0	31,1
Resistência ao escoamento (coluna de água)	mm	85	90	80	55	110
Estrutura de espuma		OK	encolhimento forte	OK	OK	OK

O tempo de partida é o período de tempo desde o início da última operação de mistura a uma mudança opticamente perceptível ou a um aumento marcante no volume da reação de mistura.

O tempo de crescimento é o período de tempo entre o início de 5 mistura e a expansão de espuma vertical máxima. A densidade aparente é medida por determinação do volume e do peso de um espécime.

A resistência ao escoamento (porosidade) é determinada pela passagem de ar através do espécime e pela medição da resistência a este escoamento de ar, com o auxílio de uma coluna de água, em uma escala de 10 0 a 350 mm. O aparelho usado para essa finalidade consiste em um cilindro de vidro com divisões em escala milimetrada desde 0 a 350 e um diâmetro interno de 36 mm, e um tubo interno com um diâmetro interno de 7 mm. Esse tubo interno termina no topo de uma peça em T, que tinha a alimentação de ar conectada a um lado, e a mangueira com o cabeçote de medição conectado ao outro lado. A mangueira para o cabeçote de medição tem um diâmetro interno de 12 mm e um comprimento de 1,80 m. O cilindro de vidro é fechado no fundo e pode ser preenchido com água, por meio de um funil ligado na parte de trás. O aparelho de teste está conectado a um suprimento de ar comprimido via duas torneiras, um redutor de pressão e uma mangueira de comprimento e de diâmetro arbitrários, o redutor de pressão sendo 15 ajustado para aproximadamente 200 Kpa (2 bar). O recipiente de vidro é preenchido com água destilada, até que a borda inferior do menisco alcance a marca padrão de  $H_2O$ . A torneira 1 é, então, aberta e a taxa de escoamento é modificada na torneira 2, até que a borda inferior do menisco da coluna 20 interna alcance a marca de 0 mm, por meio do que, se estabelece uma pressão de admissão de 100 mm de coluna de água. Depois de ajuste da pressão de admissão, o cabeçote de medida é colocado sobre a amostra sem pressão e a altura da coluna de água, que aparece no tubo interno, é 25 lida. Isso é igual à resistência ao escoamento da amostra.

30 As dispersões 1 - 9, preparados com a solução de uréia aquosa, produziram espumas flexíveis aceitáveis. A dispersão 6a, preparada sem uréia, produziu uma espuma inaceitável com encolhimento forte. Isso mostra

que o uso de uma solução de uréia aquosa, na preparação do poliol de PIPA, não somente resulta em um aperfeiçoamento na homogeneidade do poliol, mas, pode também ter uma influência positiva sobre a formação de espuma.

## 5 EXEMPLOS COMPARATIVOS 20 - 21

Nos Exemplos Comparativos 20 e 21, o poliol carregado foi preparado com o catalisador de dilaurato de dibutil-estanho e sem solução de uréia aquosa. O Exemplo 20 é diretamente comparável com o Exemplo 9. Os polióis usados nos Exemplos 20 e 9 são ambos homogêneos, mas, o poliol no Exemplo 20 provoca o colapso da espuma. O poliol no Exemplo 21, foi igualmente preparado com dilaurato de dibutil-estanho como catalisador, mas, o poliol carregado correspondente não era homogêneo.

Exemplo		20	21
Poliéter A	partes	89,40	89,40
DEOA	partes	4,06	4,06
Amino-etil-etanolamina	partes	0,97	
3-Amino-1-propanol	partes		1,20
Dilaurato de dibutil-estanho	partes	0,03	0,03
Desmodur T80	partes	4,98	4,744
Teor de carga (%)		10	10
Viscosidade [à 50 s <sup>-1</sup> e 25°C] (mPas)		1294	não homo-gênea
Índice de OH (mg KOH/g)		82	
Teor de base total (mg KOH/kg)		1863	
Formação de espuma	colapsa		-

## EXEMPLOS 22 E 24 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 23 E 25

O Exemplo 22 é um PIPA a 10% preparado como no Exemplo 9, exceto pelo fato de que, neste caso, o poliol de PIPA é preparado via um cabeçote de mistura de baixa pressão com um agitador mecânico. No Exemplo comparativo 23, um PIPA padrão, à base de TEOA e com dilaurato de dibutil-estanho como catalisador, também foi preparado via um cabeçote de mistura de baixa pressão com um agitador mecânico. Ambos os experimentos resultaram em polióis de PIPA estáveis, que foram espumados em uma unidade UBT no Exemplo 24 e no Exemplo Comparativo 25. Embora ambos os produtos passem no teste de comportamento face ao fogo "crib V" (perda de peso < 60 g e tempo de queima < 10 minutos), a perda de peso e

o tempo de queima total para as espumas, com os polióis de PIPA de acordo com a invenção no Exemplo 24 são, respectivamente, menores e mais curtos do que no Exemplo Comparativo 25. Isso mostra que as propriedades de queima podem ser aperfeiçoadas por otimização das combinações de poliol.

Exemplo		22	23
Poliéter A	partes	88,94	89,90
DEOA	partes	4,04	
Amino-etil-etanolamina	partes	0,97	
Trietanolamina	partes		4,7
Uréia	partes	0,5	
Água	partes	0,5	
Irganox 68b	partes	0,1	0,1
Dilaurato de dibutil-estanho	partes		0,03
Desmodur T80	partes	4,94	5,3
Teor de carga (%)		10	10
Exemplo		24	25
Dispersão de poliol de PIPA Nº		22	23
Dispersão de poliol PIPA	partes	100	100
Água	partes	2,7	2,7
B8681	partes	0,35	0,35
DEOA	partes	1,2	1,2
Dabco 33LV	partes	0,2	0,2
Levagard PP	partes	8,0	8,0
Desmopan SO	partes	0,18	0,22
T80	partes	36,8	36,8
Tempo de partida	s	13	13
Tempo de crescimento	s	120	95
Densidade aparente	kg/m <sup>3</sup>	39,3	38,2
Teste de comportamento face ao fogo BS 5852 "Crib V"			
Perda de peso ( < 60 g)	g	32/29*	34/36*
Tempo de queima total (<10 min)	min	2,55/3,15*	3,20/3,25*
Aprovação no teste		sim	sim

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de polióis de poliadição de poliisocianato (polióis de PIPA), em que poliisocianatos são reagidos com aminas ou alanolaminas, em um polieterpoliol, na presença de uréia e de água.  
5                   2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o poliisocianato usado é uma mistura de isômeros de diisocianato de toluíleno (TDI) contendo 80% em peso de 2,4-TDI.
- 10                 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a alanolamina usada é dietanolamina, 3-amino-1-propanol ou amino-etil-10 etanolamina.
- 15                 4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, em que são empregadas misturas de dietanolamina com aminas ou alanolaminas.
- 15                 5. Polióis de PIPA obtentíveis por um processo como definido em uma das reivindicações 1 a 4.
- 15                 6. Aplicação de polióis de PIPA como definidos na reivindicação 5, para a produção de espumas de poliuretano flexíveis.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIÓIS DE PIPA**".

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de polióis de PIPA e sua aplicação para a produção de espumas de poliuretano flexíveis.