

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 85 867

REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica,
com sede em Imperial Chemical House, Millbank,
London, SW1P 3JF, Reino Unido.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE UREIAS
AS SUBSTITUÍDAS EM POLI-ISOCIANATOS ORGÂNICOS E
DE POLIURETANOS A PARTIR DESSAS DISPERSÕES".

INVENTORES: J.P.Brown, E.O. Dveber e M. Loenders.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883 Reino Unido em 6 de Outubro de 1986, sob
o nº 8623971.

Memória descritiva referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London, SWLP 3JF, Inglaterra, (inventores: J.P. Brown, E.O. Dveber residente na Inglaterra e M. Loenders, residente na Bélgica) para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE UREIAS SUBSTITUÍDAS EM POLIISOCIANATOS ORGÂNICOS E DE POLIURETANOS A PARTIR DESSAS DISPERSÕES"

Memória descritiva

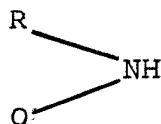
A presente invenção refere-se à preparação de isocianatos orgânicos de ureia modificada e especialmente, a dispersões de ureias substituídas em poli-isocianatos orgânicos.

Sabe-se já que os isocianatos orgânicos reagem com aminas para formarem ureias substituídas que, regra geral, são sólidos materiais insolúveis nos isocianatos. A reação tem-se utilizado para proporcionar dispersões de poli-ureias finalmente divididas em poli-isocianatos orgânicos que se podem, então, utilizar na produção de poliuretano, actuando a fase sólida como um agente de enchimento e proporcionando melhores propriedades físicas no poliuretano.

Devido à força com que muitas aminas reagem com os isocianatos, as dispersões estáveis dos poli-isocianatos com mono-aminas relativamente simples primárias ou secundárias como

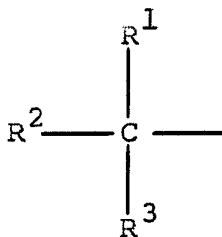
definido anteriormente.

A invenção proporciona, assim, uma dispersão num poli-isocianatos aromático de um produto de reacção do poli-isocianato com amina que se caracteriza por que, pelo menos parte da referida amina tem a fórmula:



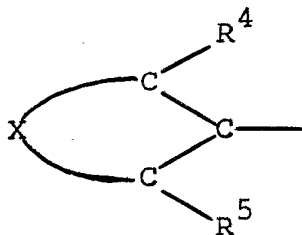
em que Q representa hidrógeno ou um radical hidrocarbilo que contem de 1 a 20 átomos de carbono e R representa um radical hidrocarbilo que contém 1 a 20 átomos de carbono seleccionados de entre:

- 1) radicais da fórmula



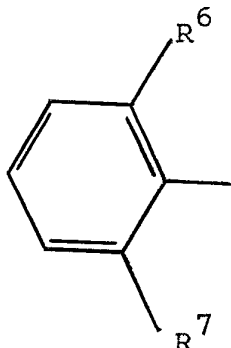
em que R^1 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e cada R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, representam um radical hidrocarbilo, R^1 , R^2 e R^3 em conjunto contem pelo menos três átomos de carbono;

- 2) radicais ciclo-alquilo da fórmula



em que X representa uma cadeia de 2-4 átomos de carbono, R^4 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e R^5 representa um radical hidrocarbilo; e

2) Radicais arilo da fórmula



em que R⁶ representa um radical hidrocarbilo e R⁷ representa um radical hidrocarbilo que contem pelo menos dois átomos de carbono, ou em que R e Q em conjunto com o átomo de azoto ligado formam um anel de piperidina, morfolina ou pirrolidina suportando um radical hidrocarbilo que contem de 1 a 20 átomos de carbono em pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao átomo de azoto.

As expressões " radical hidrocarbilo ", " radical cicloalquilo " e " radical arilo " como aqui utilizados pretendem incluir os radicais hidrocarbilo e arilo como definidos assim como os radicais correspondentes suportando substituintes que são inertes relativamente aos isocianatos e que não modificam substancialmente a solubilidade da amina e/OU dos produtos de reacção isocianato-amina no poli-isocianato.

Tais radicais substituidos, que para os objectivos da invenção são equivalentes aos radicais definidos, são facilmente reconhecidos pelos especialistas.

Como exemplos de aminas que contém radicais da fórmula 1, podem mencionar-se tera-butilamina, 1- metil-butil-amina.

Os exemplos de aminas que contém radicais da fórmula 2 incluem 2- metil-ciclo-hexil-amina. Os exemplos de aminas que contém radicais da fórmula 3 incluem 2- metil-6-isopropil-amina, e 2,6-di-isopropilanilina. Os exemplos de aminas heterociclicas secundárias incluem 2, 6-di-metil-piperidina.

Os poli-isocianatos orgânicos a partir dos quais derivam, especialmente as dispersões da invenção incluem, os poli-isocianatos aromáticos, particularmente di-isocianatos,

conhecidos para utilização na produção de poli-uretanos tais como espumas e elastômeros de poli-uretano.

De particular interesse são, por exemplo, di-isocianatos de tolideno e especialmente di-isocianatos de di-fenil-metano (M D I) e as suas variantes que estão comercialmente disponíveis numa variedade de formas. Os isocianatos de di-fenil-metano adequados e variantes correspondentes incluem:

- a) 4,4'-di-isocianato de di-fenil-metano, e misturas correspondentes com outros isômeros de di-isocianato de di-fenil-metano;
- b) poli-isocianatos de poli-fenilo ligados a metileno preparados por fosgenação de misturas de poli-aminas obtidas por condensação de anilina e formaldeído e conhecidos na especialidade como M D I "bruto" ou "polimérico";
- c) polímeros e oligômeros obtidos por reacção de di-isocianatos de di-fenil-metano ou "M D I bruto" com um glicol monomérico ou poli-ol (ou misturas equivalentes) ou com um poli-éster de terminal hidroxilo ou poli-éter e conhecidos na especialidade como "pre-polímeros M D I"; e
- d) di-isocianatos de di-fenil-metano modificados ou "M D I bruto" nos quais uma proporção de grupos isocianatos se convertem noutros grupos funcionais tais como grupos carbo-di-imida, isocianurato, uretonimina ou alofanato, ou nos quais uma proporção dos grupos isocianatos reagem com um composto isocianato reactivo.

Podem, também, utilizar-se, se desejar, misturas de variantes de M D I. Os outros poli-isocianatos que se podem utilizar incluem poli-isocianatos alifáticos e ciclo-alifáticos tais como di-isocianatos de p-xilileno e di-ciclo-hexilmetano. A dispersão de ureia pode formar-se por adição da amina ao isocianato orgânico durante um período de tempo durante o qual a mistura se agita. Como atrás discutido, não é necessária a utilização de técnicas ou aparelhos de mistura complexos tais como os descritos na USP 4, 264.519.

A mistura pode efectuar-se, regra geral, utilizando equipamento convencional, por exemplo um agitador convencional ou um agitador de corte elevado tal como um agitador SILVER

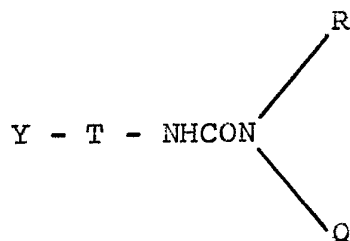
SON (marca registada). A reacção efectua-se convenientemente à temperatura ambiente, embora se possam utilizar temperaturas mais elevadas ou mais baixas se se desejar.

A temperatura não deve ser suficientemente elevada para converter as partículas da dispersão de ureia no biureto correspondente, e é preferencial que a temperatura permaneça abaixo dos 90°C. As temperaturas na gama de 20°C a 60°C são preferenciais.

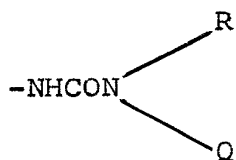
De preferência, a amina é um líquido e adiciona-se ao isocianato orgânico nessa forma. Se se utiliza uma amina sólida pode adicionar-se na forma de uma solução num solvente inerte adequado. Se a ureia se forma a partir de um isocianato de di-fenil-metano modificado (por exemplo um variante de M D I tal como os atrás descritos) a amina pode, se se desejar, adicionar-se durante a formação do variante de de M D I.

Assim, se se forma um variante M D I por reacção de um di-isocianato de di-fenil-metano com, por exemplo, uma mistura de glicóis monoméricos a amina pode adicionar-se antes ou depois da reacção do di-isocianato de di-fenil-metano com os glicóis, ou a amina pode adicionar-se num passo intermédio depois da reacção do di-isocianato de di-fenil-metano com uma porção dos glicóis, adicionando-se o remanescente dos glicóis depois da amina.

A presente invenção proporciona-se dispersões estaveis, móveis, que são adequadas para preparar produtos de poli-uretano de propriedades físicas superiores. A expressão dispersão "estável" como se utiliza aqui não é considerada com o significado de que a dispersão obtida é indefinidamente estável sob todas as condições. É suficiente que a dispersão permaneça utilizável por um período de tempo razoável relativamente à sua utilização na preparação de produtos de poli-uretano. Do mesmo modo, o estabelecimento de uma proporção menor da fase dispersa não é necessariamente nocivo, proporcionando que uma boa dispersão se possa formar de novo numa agitação moderada. Acredita-se que as dispersões contêm mono-e di-ureias. Assim, os produtos derivados de di-isocianatos os aromáticos podem considerar-se que contêm ureias da fórmula geral:



em que T representa um radical arileno, Y representa um radical isocianato ou um radical da fórmula:



e R e Q estão atrás definidos.

As dispersões adequadas contêm de 1 a 40% em peso de produtos da reacção isocianato-amina baseado no peso da composição total, com concentrações de 3 a 20% em peso preferenciais. As dispersões da invenção, sendo poli-isocianatos modificados, podem utilizar-se na produção de poli-uretanos, por exemplo, espumas e elastómeros, utilizando técnicas e co-reagentes convencionais.

As viscosidades das dispersões são suficientemente baixas para permitir o processamento em máquinas convencionalmente utilizadas no fabrico de poli-uretanos.

Assim, as dispersões podem reagir com políolos orgânicos, por exemplo, políolis de poli-éter ou poli-éster com funcionalidades e pesos moleculares adequados para o tipo de poli-uretano a ser feito.

A reacção pode executar-se na presença de aditivos convencionais os quais, de novo, serão adequados ao tipo de poli-uretano a ser preparado. Os aditivos típicos podem incluir agentes de ventilação tais como água e tri-clorofluoro-metano, catalizadores tais como aminas terciárias e compostos de estanho, agentes tensio-activos tais como copolímeros siloxano-oxi-alquilenos, agentes de ligação transversal, de alongamento de cadeia, agentes de enchimento inorgânicos, pigmentos.

tos e relârdadores de chama. A substituição dos poli-isocianatos convencionais pelas dispersões da invenção pode proporcionar vários aperfeiçoamentos na produção e/ou propriedades de espumas e elastómero. Assim, na produção de espuma vulcanizada a frio, observam-se aperfeiçoamentos que podem incluir dureza mais elevada, melhor resistência à tracção e ao corte a baixas densidades, enquanto na produção de elastómeros micro-celulares, as baixas densidades podem obter-se sem contracção e outros aperfeiçoamentos incluem tempos de moldagem mais curtos e, geralmente, melhores propriedades físicas.

As dispersões podem também, utilizar-se para substituir os poli-isocianatos convencionais noutras reacções com poli-aminas para formar poli-ureias e reacções de trimerização se se formam poli-isocianatos.

A invenção é ilustrada mas não limitada pelos exemplos seguintes:

Exemplo 1

Adicionou-se tera-butilamina (45,29_g) gota a gota sob agitação vigorosa com um misturador de alto corte a 4,4 M D I (1126,8_g) que contem 16,5% de isomero 2,4' e uma quantidade menor de isómero 2,2'.

A adição realizou-se a 45°C durante um periodo de 30 min.

Depois de um tempo de pós-reacção de 4 horas a 45°C a mistura tinha um valor NCO de 29,45% e um conteúdo em ureia de 17,05%. Era uma dispersão líquida à temperatura estabelecida. A fim de manter a dispersão num estado líquido estável adicionou-se poli-propileno-glicol (288,0_g, P.M: 200, valor de OH 56). Depois de 90 min. a 80°C misturou-se o M D I bruto (540_g, conteúdo de N c O: 30,6%) e arrefeceu-se o produto de reacção à temperatura ambiente. Obteve-se uma dispersão castanha clara estável com um conteúdo de N C O de 24,4%, viscosidade 310 centipoises a 25°C e um conteúdo de ureia de 10,0%.

Exemplo 2

Adicionam-se 1- Metil-butil-amina (51,6_g) gota a gota com agitação rápida (misturador de alto corte) a 4,4' M D I (1120,4_g) que contem 16,5% do isómero 2,4' e uma quantidade menor de isomero 2,2'.

A adição realizou-se a 45°C durante um tempo de pós-reacção de 4 horas a 45°C a mistura tinha um valor N C O de 29,15% e um conteúdo de ureia de 17,05% .

Era uma dispersão líquida à temperatura estabelecida.

Assim de manter a dispersão num estado líquido estável, adicionou-se poli-propileno-glicol (288,0_g, P.M: 2000; valor de OH 56). Depois de 90 min a 80°C arrefeceu-se o, produto de reacção à temperatura ambiente. Obteve-se uma dispersão branca, móvel, estável com um conteúdo de N C O de 21,8% e um conteúdo de ureia de 13,7%.

Exemplo 3

Adicionou-se 2- metil-6-iso-propilanilina (74,8_g), gota a gota com agitação rápida (misturador de alto corte) a 4,4' M D I (1097_g) que contem 16,5% do isómero 2,4' e quantidades menores de isómero 2,2'.

A adição realizou-se a 45°C durante um periodo de 25 min.

Agitou-se a mistura durante mais 150 min à mesma temperatura. Nesse passo a mistura era uma dispersão líquida. Tinha um valor de N C O de 28,9% e um conteúdo de ureia de 17,05%. A fim de manter a dispersão num estado líquido estável, adicionou-se polipropilenoglicol (288,0_g, P:M.2000, valor de OH 56). Depois de 90min a 80°C misturou-se o M D I bruto (540_g, conteúdo de N C O: 30,6%) e arrefeceu-se o produto de reacção à temperatura ambiente. Obteve-se uma dispersão castanha clara estável com um conteúdo de N C O de 23,1%, viscosidade de 532 centipoises a 25°C e um conteúdo de ureia de 10,0%.

Exemplo 4

Adicionou-se T- butil-amina (72,32_g), gota a gota sob agitação forte com um misturador de alto corte a 4,4' M D I (2180,48_g) que contem 2% de isómero 2,4' e uma quantidade

menor do isómero 2,2'. A adição realizou-se a 45°C durante um período de 20 min. Agitou-se, então a mistura durante mais 4 horas à mesma temperatura.

Neste passo a mistura era uma dispersão líquida. O valor de N C O era 30,05% e o conteúdo de ureia era de 14,20%.

A fim de manter a dispersão num estado líquido estável, aqueceu-se a mistura a 80°C e adicionaram-se 947,2_g de poli (etileno-tera-metileno adipato) durante um período de 20 minutos. Agitou-se a mistura durante mais 90 minutos a esta temperatura e depois arrefeceu-se a 40°C. Obteve-se uma dispersão branca com um conteúdo de N C O de 19,5%, viscosidade 750 centipoises (60°C) e um conteúdo de ureia de 10,0%.

Exemplo 5

Adicionou-se 2- metil- 6 -iso-propilanilina (119,68_g), gota a gota com agitação rápida (misturador de alto corte) a 4,4' M D I (2133,12_g) que contem 2% do isómero 2,4' e quantidades menores do isómero 2,2'. A adição realizou-se a 45°C durante um período de 30 minutos. Agitou-se, então, a mistura durante mais 4 horas à mesma temperatura. Neste passo o produto era líquido e tinha um valor de N C O de 29,5% e um conteúdo de ureia de 14,20%.

A fim de manter a dispersão num estado líquido estável, aqueceu-se a mistura a 80°C e adicionaram-se 949_g de poli (etileno-tetrametileno adipato) porção a porção.

Depois de 90 min a esta temperatura, arrefeceu-se a mistura a 40°C. Obteve-se uma dispersão branca com um conteúdo de N C O de 18,4% e um conteúdo de ureia de 10%.

Exemplo comparativo

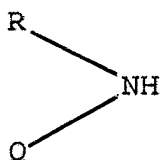
Adicionou-se 2, 6 -di-metilanilina, gota a gota, a 45°C com agitação rápida (misturada de alto corte) a 4,4' M D I (1107_g) que contem 16,5% do isómero 2,4' e quantidades menores do isómero 2,2'. Durante a adição da amina a viscosidade da mistura de reacção aumentou continuamente e quando se tinham adicionado 23_g de amina tornou-se impossível a agitação. Depois de um período curto de tempo o produto da reac-

ção solidificou e parou-se a experiência.

REIVINDICAÇÕES

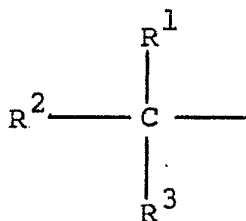
- 1ª -

Processo para a preparação de uma dispersão num poli-isocianato aromático de um produto da reacção do poli-isocianato com amina caracterizado por pelo menos parte da reacção referida amina ter a fórmula:



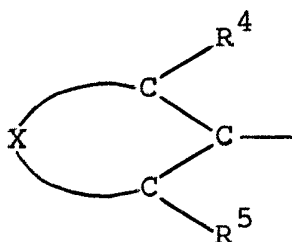
em que Q representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo que contem de 1 a 20 átomos de carbono o R representa um radical hidrocarbilo que contem 1 a 20 átomos de carbono selecionado de entre:

1) radicais da fórmula:



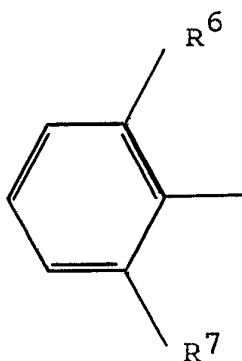
em que R^1 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e cada R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, representam um radical hidrocarbilo, R^1 , R^2 e R^3 em conjunto contêm pelo menos três átomos de carbono;

2) radicais ciclo-alquilo da fórmula:



em que X representa uma cadeia de 2 a 4 átomos de carbono, R^4 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e R^5 representa um radical hidrocarbilo: e

3) radicais arilo da fórmula:



em que R^6 representa um radical hidrocarbilo e R^7 representa um radical hidrocarbilo que contem pelo menos 2 átomos de carbono, ou em que R e A em conjunto com o átomo de azoto ligado formam um anel de piperidina, morfolina ou pirrolidina suportando um radical hidrocarbilo que contem entre 1 e 20 átomos de carbono, em pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao átomo de azoto.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os radicais hidrocarbilo representados por R^1 a R^7 e Q radicais alquilo.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado por a amina ser tero-butil-amina.

- 4ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado por a amina ser 2 -metil-6-isopropilamilina.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado por o poli-isocianato orgânico incluir di-isocianato de di-fenil-metano.

- 6ª -

Processo de acordo com as reivindicações de 1 a 3 caracterizado por a dispersão conter de 1 a 40% em peso do produto da reacção isocianato-amina.

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por a dispersão conter de 3 a 20% em peso do produto da reacção isocianato-amina.

- 8ª -

Processo para a preparação de poli-uretanos caracterizado por se fazer reagir um poli-ol orgânico com uma dispersão preparada de acordo com a reivindicação 1.

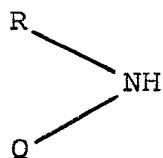
A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado na Grã-Bretanha em 6 de Outubro de 1986, sob o nº 8623971.

Lisboa, 6 de Outubro de 1987

RESUMO

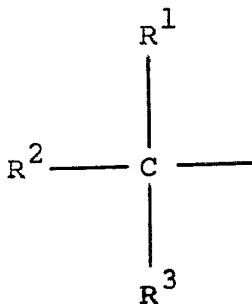
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE UREIAS SUBSTITUÍDAS EM POLIISOCIANATOS ORGÂNICOS E DE POLIURETANOS A PARTIR DESSAS DISPERSÕES"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma dispersão num poli-isocianato aromático de um produto da reacção do poli-isocianato com amina com a fórmula:



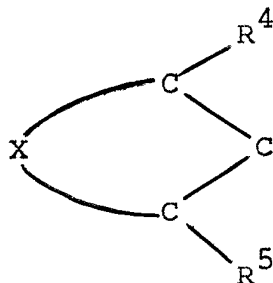
em que Q representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo que contém de 1 a 20 átomos de carbono o R representa um radical hidrocarbilo que contém de 1 a 20 átomos de carbono seleccionado de entre:

1) radicais da fórmula:



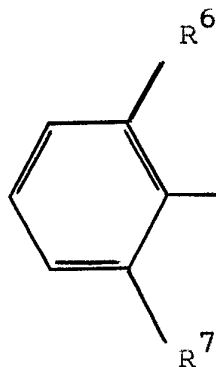
em que R^1 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e cada R^2 e R^3 , que podem ser iguais ou diferentes, representam um radical hidrocarbilo, R^1 , R^2 e R^3 em conjunto contém pelo menos três átomos de carbono:

2) radicais ciclo-alquilo da fórmula:



em que X representa uma cadeia de 2 a 4 átomos de carbono, R^4 representa hidrogénio ou um radical hidrocarbilo e R^5 representa um radical hidrocarbilo; e

3) radicais ariilo da fórmula:



em que R^6 representa um radical hidrocarbilo e R^7 representa um radical hidrocarbilo que contém pelo menos 2 átomos de carbono, ou em que R e Q em conjunto com o átomo de azoto ligado formam um anel de piperidina, morfolina ou pirrolidina suportando um radical hidrocarbilo que contém entre 1 a 20 átomos de carbono, em pelo menos um dos átomos de carbono adjacentes ao átomo de azoto.