



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

(21) PI 1106773-0 A2



* B R P I 1 1 0 6 7 7 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 13/12/2011

(43) Data da Publicação: 11/06/2013
(RPI 2214)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/48

C08G 18/61

C08J 9/00

(54) Título: POLIETERSILOXANOS, USO DOS MESMOS, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLIISOCIANURATO, MATERIAIS DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO, USO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO E APARELHO DE RESFRIAMENTO

(57) Resumo: POLIETERSILOXANOS,USO DOS MESMOS,COMPOSIÇÃO PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO,USO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO E APARELHO DE RESFRIAMENTO".A presente invenção refere-se a polietersiloxanos com extremidades finalizadas,ao uso desses polietersiloxanos como estabilizadores de espuma assim como a materiais de espumas rígiads de poli-isocianurato,que são obtidos com uso de polietersiloxanos.

(30) Prioridade Unionista: 16/12/2010 DE 10 2010 063 241.4

(73) Titular(es): Evonik Goldschmidt GMBH

(72) Inventor(es): Carsten Schiller, Christian Eilbracht, Martin Glos

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"POLIETER-SILOXANOS, USO DOS MESMOS, COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO, MATERIAIS DE ESPUMA RÍGIDA DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO, USO DE ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO E APARELHO DE RESFRIAMENTO"**.

A presente invenção refere-se a um polietersiloxanos e a seu uso como estabilizadores de espuma na preparação de espumas de poliuretano ou de poli-isocianurato, em particular espumas rígidas, as quais oferecem propriedades de uso particularmente vantajosas, tais como baixa condutividade térmica e boa qualidade superficial.

Na preparação de espumas rígidas de poliuretano e de poliisocianurato são empregados aditivos estabilizadores de células, os quais deveriam cuidar de uma estrutura de espuma com células finas, homogêneas e com poucos defeitos, e com isso influenciar positivamente, em grande medida, as propriedades de uso, em particular a capacidade de isolamento térmico, da espuma rígida. São particularmente eficazes agentes tensoativos com base em siloxanos modificados por poliéter, os quais portanto se apresentam como tipos preferidos de estabilizadores de espuma.

Como existe uma variedade de diferentes formulações de espumas rígidas para diferentes áreas de uso, as quais apresentam exigências individuais aos estabilizadores de espuma, são empregados polietersiloxanos de estrutura diferente. Um dos critérios de seleção para o estabilizador de espuma é aqui o agente expensor contido na formulação de espuma rígida.

Diversas divulgações com respeito a estabilizadores de espuma de polietersiloxano para usos como espuma rígida já foram publicadas. A EP 0 570 174 B1 descreve um polietersiloxano com a estrutura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, cujo radical R consiste em um polióxido de etileno ligado ao siloxano através de uma ligação SiC, a qual em sua extremidade de cadeia é finalizada por um grupo $\text{C}_1\text{-C}_6$ acila. Esse estabilizador de espuma é apropriado para a preparação de espumas rígidas de poliuretano com uso de agentes expansores orgânicos, em particular hidrocar-

bonetos clorofluorados tal como CFC-11.

A próxima geração de agentes expansores hidrocarbonetos clorofluorados são os assim chamados hidrocarbonetos hidroclorofluorados, como por exemplo HCFC-123. No uso desses agentes expansores para a
 5 preparação de espuma rígida de poliuretano são apropriados, de acordo com a EP 0 533 202 A1, polietersiloxanos do tipo de estrutura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Os radicais R consistem aqui em polióxidos de alquilenos ligados a SiC, que são compostos por óxido de propileno e óxido de etileno e podem apresentar na extremidade da cadeia uma função
 10 hidróxi, metóxi ou acilóxi. A parcela mínima de óxido de etileno no poliéter é aqui 25 % em massa.

A EP 0 877 045 B1 descreve, para esse processo de preparação, estruturas análogas, que se destacam dos estabilizadores de espuma mencionados anteriormente por um peso molecular comparativamente mais elevado e
 15 pela combinação de dois substituintes de poliéter na cadeia de siloxano.

Na preparação de espumas rígidas de poliuretano com hidrocarbonetos fluorados puros, como por exemplo Freon, como agentes expansores, de acordo com EP 0 293 125 B1 podem também ser empregadas misturas de diferentes estabilizadores, tal como por exemplo a combinação de um agente tenso
 20 ativo puro orgânico (portanto livre de Si) com um polietersiloxano.

O mais novo desenvolvimento na preparação de espumas rígidas de poliuretano consiste em desistir completamente de hidrocarbonetos halogenados como agentes expansores e no lugar desses empregar hidrocarbonetos como pentano. Assim a EP 1 544 235 descreve a preparação de
 25 espumas rígidas de poliuretano com uso de hidrocarbonetos como agentes expansores e polietersiloxanos com a já conhecida estrutura $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{SiO}(\text{CH}_3)_2]_x[\text{SiO}(\text{CH}_3)\text{R}]_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ com um comprimento mínimo de cadeia do siloxano de 60 unidades de monômero e diferentes substituintes de poliéter R, cujo peso molecular se situa de 450 a 1000 g/mol e cuja parcela de óxido
 30 de etileno é de 70 a 100 % em mol.

Na DE 10 2006 030 531 é descrito o uso de polietersiloxanos, nos quais os grupos terminais de poliéter ou são um grupo OH livre, um grupo

alquiléter (de preferência metila) ou um éster, como estabilizadores de espuma. Muito particularmente preferentemente são empregados tais polietersiloxanos, que apresentam funções OH livres.

5 A EP 0254890 descreve o uso de polietersiloxanos para preparação de uma espuma moldada altamente elástica, onde o siloxano contém no máximo 10 átomos de Si e os grupos terminais de poliéter de preferência carregam funções OH e funções alcóxi misturadas. Não são descritos aqui usos para espuma rígida.

10 Na US 4014825 são descritos siloxanos organomodificados para preparação de espumas de poliuretano, que ao lado de substituintes alquila e poliéter ainda carregam cadeias laterais com grupos OH terciários. São introduzidos aqui portanto substituintes adicionais. Os poliéteres empregados aqui são preponderantemente finalizados por metila.

15 Os estabilizadores de espuma descritos nessas publicações não cobrem entretanto a gama completa de diferentes tipos de espumas rígidas, e em vários campos de uso são desejáveis melhorias dos estabilizadores de espuma em comparação com o estado da técnica, para otimizar ainda mais as propriedades de uso dos materiais das espumas rígidas, em particular quanto à condutividade térmica, e a defeitos da espuma na superfície.

20 Resta portanto ainda a tarefa de disponibilizar estabilizadores de espuma alternativos, os quais não apresentam uma ou mais das desvantagens conhecidas do estado da técnica

25 Uma tarefa preferida da invenção era ainda mais o desenvolvimento de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato e das formulações em que elas se baseiam, as quais fornecem propriedades de uso particularmente preferidas, como por exemplo baixa condutividade térmica e/ou boa qualidade superficial.

30 Descobriu-se então surpreendentemente que polietersiloxanos de fórmula (I), como descritos a seguir e nas reivindicações, nos quais 10 a 90 % em mol dos radicais poliéter são finalizados com um radical alquila ou um radical carbonila e não carregam nenhuma função OH, solucionam uma ou várias das tarefas acima mencionadas.

Um objeto da presente invenção são portanto polietersiloxanos de fórmula (I), como descritos a seguir e nas reivindicações, nos quais 10 a 90 % em mol dos radicais poliéter são finalizados com um radical alquila (ou radical acetila), assim como suas misturas, e o uso dos polietersiloxanos de
5 acordo com a invenção para preparação de materiais de espuma de poliuretano ou materiais de espuma de poli-isocianurato.

Um outro objeto da presente invenção é uma composição apropriada para preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato, que contêm pelo menos um componente isocianato, pelo me-
10 nos um componente polioli, pelo menos um estabilizador de espuma, pelo menos um catalisador de uretano e/ou de isocianurato, água e/ou agentes expansores, e opcionalmente pelo menos um agente de proteção contra chamas e/ou outros aditivos, que é caracterizado pelo fato de que, como estabilizador de espuma, está contido pelo menos um polietersiloxano de
15 acordo com a invenção, um processo para preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato por reação dessa composição, assim como os materiais de espuma rígida de poliuretano e de poli-isocianurato obteníveis através delas.

Além disso é objeto da presente invenção o uso de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato de acordo com a invenção como
20 placas de isolamento e meios isolantes assim como um aparelho de resfriamento, que apresenta como material de isolamento uma espuma rígida de poliuretano ou de poli-isocianurato de acordo com a invenção.

Os polietersiloxanos de acordo com a invenção apresentam a
25 vantagem de que com eles podem ser preparadas espumas de poliuretano ou de poli-isocianurato, em particular espumas rígidas, as quais se destacam por uma boa estrutura celular fina e boas propriedades de isolamento e ao mesmo tempo apresentam poucos defeitos de espuma.

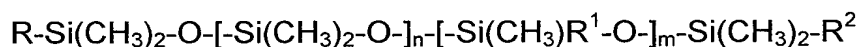
Além disso, através dos polietersiloxanos de acordo com a in-
30 venção, o número dos defeitos da espuma acima ou abaixo da superfície da espuma, em comparação com os poliétersiloxanos análogos, é aperfeiçoado sem um ajuste controlado da funcionalidade dos grupos terminais dos polié-

terres. Através da prevenção de tais defeitos de superfície as propriedades de uso do produto final são aperfeiçoadas, como por exemplo a eficácia de energia de uma geladeira ou as propriedades de isolamento de um painel de isolamento. Particularmente no âmbito da produção de painéis são empregados diversos materiais como "revestimento", que podem ser flexíveis, dúcteis ou também rígidos e frágeis. Os materiais vão desde os diferentes tipos de papel e laminados plásticos, laminados metálicos (folhas de alumínio) e os mais diferentes laminados compostos até camadas de revestimento metálicas de aço, que devem ser moldadas mecanicamente, até placas de madeira ou de gesso, que não são mais moldáveis.

Através do uso dos polietersiloxanos de acordo com a invenção são verificados no espumamento, sobre os mais diferentes materiais, menos defeitos de superfície do que nos polietersiloxanos segundo o estado da técnica.

Os polietersiloxanos, as composições e as espumas de poliuretano de acordo com a invenção assim como seus usos são descritos a seguir como exemplos, sem que a invenção seja limitada por exemplo a essas formas de execução exemplificadas. Se a seguir forem indicadas regiões, fórmulas gerais, ou classes de compostos, então esses não devem abranger apenas as regiões ou grupos de compostos correspondentes, que são mencionados explicitamente, mas também todas as regiões parciais e grupos parciais de compostos que podem ser obtidos por seleção de valores individuais (regiões) ou compostos. Caso no contexto da presente descrição sejam citados documentos, então seu teor, em particular, no que se refere ao seu conteúdo levado em consideração, deve pertencer completamente ao teor de divulgação da presente invenção. Quando são indicados a seguir, valores médios, então quando nada mais for indicado, se referem à média numérica.

Os polietersiloxanos de acordo com a invenção da fórmula (I),



com

R, R¹ e R² iguais ou diferentes,

- R e/ou R² iguais à metila ou R¹,
 R¹ igual ou diferente $-(CH_2)_x-(O)_z-(CH_2-CHR'-O)_y-R''$,
 R' igual ou diferente -H, -CH₃, -CH₂CH₃, ou radical fenila,
 R'' igual ou diferente -H, $-(CO)-R'''$, $-(CO)-NH-R'''$ ou -alquila, de
 5 preferência C₁ a C₄₀-alquila, de preferência C₁-alquila ou C₆ a C₃₀-alquila,
 R''' igual ou diferente C₁ a C₄₀-alquila, -arila ou -alquilarila
 $n+m+2 = 10$ a 150, de preferência 12 a 85, particularmente
 preferido 15 a 47,
 m = 0 a 20, de preferência 1 a 4,
 10 x = 2 a 15, de preferência 3 a 10,
 y = 1 a 40, de preferência 2 a 19,
 z = 0 ou 1,
 sendo que os elementos constituintes (CH₂-CHR'-O) podem ser
 iguais ou diferentes,
 15 com a condição de que para m = 0 pelo menos um radical R ou
 R² é igual a R¹,
 e que para z = 0, vale que x e y = 0 e, R'' contém pelo menos 3
 átomos de carbono, sendo que z=0 para no máximo 70 % em mol, de prefe-
 rência 50 % em mol dos radicais R¹ no siloxano,
 20 ou uma mistura deles, caracterizado pelo fato de que em média
 (média numérica, ponderada entre todos os compostos da fórmula (I)) de 10
 a 90 % em mol, de preferência 25 a 75 % em mol, de preferência de 40 a
 60 % em mol, e particularmente preferido de 45 a 55 % em mol dos radicais
 R'' não são radical hidrogênio, porém, são de preferência $-(CO)-R'''$, $-(CO)-$
 25 $NH-R'''$ ou -alquila, de preferência radicais C₁ a C₄₀-alquila e particularmente
 preferido exclusivamente radicais metila, e as frações remanescentes dos
 radicais R'' são átomos de hidrogênio.
 O grau da terminação (teor dos radicais R'' diferente de hidrogê-
 nio) pode ser ajustado pelo poliéter empregado na preparação ou pela quan-
 30 tidade do reagente de encapsulação empregada. O grau da encapsulação
 final pode ser determinado por meio de processos de RMN. De preferência
 a determinação ocorre segundo o descrito com um espectrômetro de RMN

com uma unidade de cálculo e autoamostragem com 5 mm de cabeça de sonda da Firma Bruker, Tipo 400 MHz, 10 mm QNP sob o uso de 5 mm de tubos de amostra e tampas plásticas de fechamento, ambas da Firma Norell Inc. A amostragem é realizada por meio de pipetas Pasteur da Firma Brand e são empregados, como reagentes: Deuterocloroformio (CDCl_3) da Firma Deutro, grau de deuterização 99,8 %), Molsieb A3 da Firma Merck (para remoção dos restos de água do solvente).

As medições são realizadas com o uso dos parâmetros de medição indicados na Tabela A:

10 Tabela A: Parâmetro de medição para medições de RMN

	^1H RMN	^{13}C RMN
Quantidade da amostra	Cerca de 20 mg	Cerca de 1 g
Volume CDCl_3	Cerca de 1,25 ml	Cerca de 5 ml
Frequência do emissor	399,87 MHz	100,565 MHz
Pulso	8	10
Tempo de Relaxamento	0 s	10 s
Offset do transmissor	1350,0 Hz	11000 Hz
Tempo de medição	16	512
Largura da linha	0,1 Hz	1 Hz

Além disso, a quantidade indicada das amostras é introduzida em um tubo de RMN limpo e reagida com o volume indicado de CDCl_3 . O tubo das amostras é fechado com a tampa plástica e a amostra é homogeneizada por agitação. Depois que todas as bolhas de ar na superfície desapareceram, mede-se a amostra no espectrômetro de RMN. A atribuição dos sinais individuais é usual para o especialista na técnica ou pode opcionalmente ocorrer por comparação com os sinais das substâncias do exemplo apropriadas. A avaliação referente às proporções molares dos grupos OH livres ($\text{R}'' = \text{H}$) em relação aos grupos OH com terminação final (R'' diferente de H) ocorre pela colocação em proporção das integrais correspondentes dos sinais, que são atribuídas aos respectivos grupos. Para garantir uma comparabilidade dos sinais, é conhecido dos especialistas empregar nas amostras os denominados aceleradores. Um acelerador apropriado pode ser determinado pelo especialista por medição de substâncias modelo, nas

quais a proporção molar é conhecida. Aceleradores apropriados são aqueles, nos quais a proporção medida desvia-se da proporção real em torno de no máximo 5 %. Como acelerador pode ser empregado, por exemplo, acetilacetionato de cromo, que é adicionado em concentrações de cerca de 0,8 % de massa relativo à quantidade das amostras.

É essencial para a invenção para os polietersiloxanos de acordo com a invenção, que os substituintes de poliéter se encontrem nas posições de pente (posições laterais) da cadeia de siloxano. Adicionalmente substituintes de poliéter podem estar presentes nos átomos de silício terminais da cadeia de siloxano.

Os polietersiloxanos de acordo com a invenção da fórmula (I) são copolímeros que, condicionados pelo processo, na maior parte são compostos polidispersos, de forma que em particular com respeito aos parâmetros n , m e Y podem ser dados apenas valores médios. Da mesma forma os radicais alquila para R'' e R''' podem se tratar opcionalmente não apenas de compostos individuais, mas também de uma mistura de comprimentos de cadeia diferentes, tal como elas podem ocorrer na preparação de olefinas ou ácidos carboxílicos.

Polietersiloxanos preferidos de acordo com a invenção são aqueles que em média (média numérica, ponderada, através de todos os compostos da fórmula (I)) pelo menos 50 % em mol de $R' = -H$.

Polietersiloxanos particularmente preferidos são aqueles nos quais o quociente $Q = (n+m)/m$ é maior ou igual a 5, de preferência maior ou igual a 7, particularmente preferentemente maior ou igual a 9, e muito particularmente preferentemente maior ou igual a 11.

Além disso são preferidos polietersiloxanos nos quais pelo menos um radical R ou R^2 é igual a R^1 . De preferência em média pelo menos 75 % em mol, de preferência 90 % em mol, e particularmente preferentemente 100 % em mol dos radicais R e R^2 são iguais a R^1 . Polietersiloxanos ou suas misturas muito particularmente preferentemente são aqueles nos quais pelo menos um radical R ou R^2 é igual a R^1 , de preferência em média pelo menos 75 % em mol, de preferência 90 % em mol, e particularmente

preferentemente 100 % em mol dos radicais R e R² são iguais a R¹ e o quociente Q é maior do que 7, de preferência maior do que 9, e particularmente preferido maior do que 11.

Em uma outra forma de execução, polietersiloxanos particularmente preferidos são aqueles nos quais em média m é igual a 0 a 5, n+m+2 é igual a 10 a 40, x é igual a 3 e y é igual a 5 a 25.

As unidades óxido de alquilenos denominadas com o índice y podem tratar de óxido de etileno, opcionalmente de óxido de propileno, opcionalmente de óxido de butileno e/ou opcionalmente de óxido de estireno em qualquer sequência, onde a fração de quantidade de matéria prima de óxido de etileno de preferência é de 50 % em massa, particularmente preferido pelo menos 90% em massa.

Os radicais poliéter (R¹) em uma molécula podem ser iguais ou diferentes entre si, desde que todos os componentes da mistura de poliéter satisfaçam a definição acima. Além disso também estão incluídas misturas de diversos polietersiloxanos, desde que eles ou correspondam aos valores médios da mistura nas faixas acima mencionadas ou correspondam a um componente da definição acima.

O processo usual para preparação dos estabilizadores de espuma de polietersiloxano de acordo com a invenção consiste na hidrossililação do poliéter olefinicamente insaturado com siloxanos com funcionalidade SiH e é conhecido do estado da técnica A preparação de polietersiloxanos ligados a Si-C é descrito por exemplo na EP 1439200, EP 1544235, US 4.147.847, US 4.025.456, EP 0493836 e US 4.855.379. Um processo para hidrossililação é descrito na EP 1 520 870 e nos documentos citados.

A preparação dos siloxanos de acordo com a invenção pode ocorrer em princípio segundo o estado da técnica, assim como por exemplo nos documentos mencionados a seguir. Na EP 0 493 836 é apresentada a preparação de siloxanos modificados por poliéter, que têm uso nas espumas macias. Outros exemplos para preparação dos siloxanos correspondentes são descritos, por exemplo, na US 4.147.847 e US 4.855.379.

A preparação do poliéter de alila empregado pode ocorrer, igual-

mente, segundo o estado da técnica conhecido. Assim, por exemplo, na EP 1 360 223 e nos documentos nela citados, é descrita a preparação de poliéteres olefínicos com e sem derivatização da funcionalidade OH. Na US 5877268 (e na US 5856369) é descrita a preparação de poliéteres iniciados por alila com catálise de DMC.

A DE 19940797 descreve a preparação e o uso de óxidos de polialquilenos com uso de metanolato de potássio como catalisador.

Na US 3957843 (e na US 4059605) é descrita nos exemplos 1 e 2 a preparação de poliéteres com $R'' = \text{metila}$ e $R'' = \text{hidrogênio}$.

A US 3507923 descreve um processo para preparação de poliéteres iniciados por alila metilados com uso de cloreto de metila.

Na DE 102005001076 é descrito um processo técnico para preparação de poliéteres metilados.

Na DE 3121929 é descrita a preparação de poliéteres de metilalila partindo de poliéteres iniciados por metanol por reação de cloreto de alila.

A EP 1927613 descreve um processo para eterificação da funcionalidade OH livre de poliéteres por síntese de éter de Williamson. No exemplo 2 é descrita a metilação de um poliéter iniciado por alila.

Para a preparação de polietersiloxanos de acordo com a invenção, nos quais nas cadeias laterais de poliéter a fração dos radicais R'' é igual a ou diferente de hidrogênio, existem diversas possibilidades.

Por um lado, na reação de hidrossililação, podem ser empregados vários (diversos) poliéteres com os respectivos grupos terminais. Por outro lado, um ou mais poliéteres que portam as funções OH, podem ser parcialmente "tampados na extremidade final" ("Endverkappt") pela derivatização correspondente. A derivatização da função da função OH pode ocorrer por eterificação, esterificação, etc., deve aqui, porém, ser realizada apenas incompletamente, para desta forma obter poliéteres, que podem servir como base para os polietersiloxanos de acordo com a invenção.

Uma outra possibilidade de síntese consiste em realizar a derivatização como última etapa na preparação dos polietersiloxanos. Aqui os

polietersiloxanos, que portam o radical do tipo R"= hidrogênio, são submetidos a uma derivatização correspondente.

Combinações das diversas vias de preparação são igualmente possíveis.

5 Os polietersiloxanos de acordo com a invenção podem ser utilizados em todas as aplicações conhecidas, nas quais polietersiloxanos são empregados, em particular como estabilizadores. De preferência os polietersiloxanos de acordo com a invenção são empregados para preparação de espumas de poliuretano, espumas de poli-isocianurato, em particular na
10 preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato.

As composições de acordo com a invenção, que são apropriadas para a preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poliisocianurato, contêm pelo menos um componente isocianato, pelo menos um componente poliol, pelo menos um estabilizador de espuma, pelo menos
15 um catalisador de uretano e/ou de isocianurato, água e/ou agentes expansores, e opcionalmente pelo menos um agente de proteção contra chamas e/ou outros aditivos, e distinguem-se pelo fato de que como estabilizadores de espuma compreendem pelo menos um polietersiloxano ou uma mistura de polietersiloxano, que consiste em ou compreende polietersiloxanos de
20 acordo com a invenção.

Na composição de acordo com a invenção, o teor de massa dos polietersiloxanos de acordo com a invenção (como estabilizadores de espuma) relativo a 100 partes de massa do componente de poliol (pphp) consiste em preferência de 0,1 a 10 pphp, mais preferido de 0,5 a 5 pphp e particularmente preferido de 1 a 3 pphp.
25

Teores de água apropriados no sentido desta invenção dependem de se, adicionalmente à água, ainda são empregados, ou não, um ou mais agentes expansores. Em espumas feitas com água pura os valores situam-se tipicamente em 1 a 20 pphp, se adicionalmente forem empregados outros agentes expansores, a quantidade de uso é reduzida normalmente a 0,1 a 5 pphp.
30

Se na composição de acordo com a invenção houver agentes

expansores adicionais, estes podem ser agentes expansores químicos ou físicos. De preferência, a composição apresenta agentes expansores físicos. Agentes expansores físicos apropriados no sentido dessa invenção são gases, por exemplo CO₂ liquefeito, e líquidos levemente voláteis, por exemplo

5 hidrocarbonetos com 4 a 5 átomos de carbono, de preferência ciclopentano, isopentano e n-pentano, hidrocarbonetos fluorados, de preferência HFC 245fa, HFC 134a e HFC 365mfc, hidrocarbonetos fluorclorados, de preferência HCFC 141b, compostos contendo oxigênio tais como formiato de metila e dimetoximetano, ou hidrocarbonetos clorados, de preferência 1,2-dicloro-

10 retano.

Além de, ou no lugar de, água e opcionalmente agentes expansores físicos podem ser empregados outros agentes expansores químicos, que reagem com isocianatos sob desenvolvimento de gás, como por exemplo ácido fórmico.

15 Como agentes de proteção contra chamas, a composição de acordo com a invenção pode apresentar todos os compostos halogenados conhecidos e apropriados para a preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato. Agentes de proteção contra chamas apropriados no sentido desta invenção são de preferência compostos de fósforo orgânicos líquidos, tais como fosfatos orgânicos livres de halogênio, por exemplo, fosfato de trietila (TEP), fosfatos halogenados, por exemplo fosfato de tris(1-cloro-2-propila) (TCPP) e fosfato de tris(2-cloretila) (TCEP) e fosfonatos orgânicos, por exemplo fosfonato de dimetilmetano (DMMP), fosfonato de dimetilpropano (DMPP), ou sólidos tais como polifosfato de amônio

20 (APP) e fósforo vermelho. Além disso, como agentes de proteção são apropriados compostos halogenados, por exemplo polióis halogenados, assim como sólidos, tais como grafite expandido e melamina.

Como componente isocianato a composição de acordo com a invenção pode apresentar todos os compostos de isocianato apropriados

30 para a preparação das espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato. De preferência a composição de acordo com a invenção apresenta um ou mais isocianatos orgânicos com duas ou mais funções isocianato. Isocianatos apro-

priados no sentido desta invenção são todos os isocianatos orgânicos poli-funcionais, tais como por exemplo di-isocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), di-isocianato de tolueno (TDI), di-isocianato de hexametileno (HMDI) e di-isocianato de isoforona (IPDI). Particularmente apropriada é a mistura conhecida por "MDI polimérico" ("MDI bruto") a partir de MDI e análogos altamente condensados com uma funcionalidade média de 2 a 4. Exemplos de isocianatos particularmente apropriados são por exemplo mencionados na EP 1 712 578, EP 1 161 474, WO 00/58383, US 2007/0072951, EP 1 678 232 e a WO 2005/085310.

10 Polióis apropriados no sentido da presente invenção são todas as substâncias orgânicas com diversos grupos reativos perante isocianatos assim como suas preparações. Polióis preferidos são todos os polieterpolióis e poliesterpolióis normalmente empregados para a preparação de espumas rígidas. Polieterpolióis são obtidos por reação de álcoois ou aminas polivalentes com óxidos de alqueno. Poliesterpolióis se baseiam em ésteres de ácidos carboxílicos polivalentes (na maioria ácido ftálico ou ácido tereftálico) com álcoois polivalentes (na maioria glicóis).

Dependendo das propriedades exigidas das espumas resultantes podem ser empregados os polióis correspondentes, como eles são descritos por exemplo na: US 2007/0072951 A1, WO 2007/111828, US 2007/0238800, US 6.359.022 ou WO 96/12759.

Também podem ser empregados polióis à base de óleos vegetais. Tais polióis são descritos, por exemplo, na WO 2006/094227, WO 2004/096882, US 2002/0103091, WO 2006/116456 e EP 1 678 232.

25 A proporção de isocianato para polioliol, expressa como índice, situa-se na composição de acordo com a invenção, de preferência na faixa de de 80 a 500, de preferência de 100 a 350. O índice descreve assim a proporção do isocianato de fato empregado para o isocianato calculado (para uma reação estequiométrica com polioliol). Um índice de 100 representa uma proporção molar do grupo reativo de 1 para 1.

Dependendo do índice, os processos químicos se modificam no espumamento. Caso se trabalhe com um elevado excesso de isocianato, e

também um elevado índice, tem-se, além da reação de poliuretano de isocianato com poliol, também a formação de poli-isocianurato por reação das funções isocianato entre si. Portanto, misturas com um elevado índice são denominadas como formulações de poli-isocianurato (PIR), e misturas com um baixo índice são denominadas como formulações de poliuretano (PUR). Assim não há aqui nenhuma transição clara de modo que também a determinação de PUR e PIR não seja definida claramente. A região limite apresenta números de índice de 150 a 200. Formulações com esses números de índice também são denominadas como sistemas híbridos.

Os polietersiloxanos ou suas misturas de acordo com a invenção podem ser empregados como aditivos em ambas as formulações (a saber todas as três).

Como catalisadores de uretano e/ou de isocianurato, a composição de acordo com a invenção apresenta um ou mais catalisadores para as reações de isocianato-poliol e/ou isocianato-água e/ou a trimerização de isocianato. Catalisadores apropriados no sentido dessa invenção são substâncias, que catalisam a reação de gel (isocianato-poliol), a reação de expansão (isocianato-água) e/ou a dimerização ou trimerização do isocianato. Exemplos típicos são as aminas trietilamina, dimetilciclo-hexilamina, tetrametiletilenodiamina, tetrametil-hexanodiamina, pentametildietilenotriamina, pentametildipropilenotriamina, trietilenodiamina, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, N-etilmorfolina, tris(dimetilaminopropil)hexa-hidro-1,3,5-triazina, dimetilaminoetanol, dimetilaminoetoxietanol e bis(dimetilaminoetil)éter, compostos de estanho, tais como dilaurato de dibutilestanho e sais de potássio tais como acetato de potássio e 2-etil-hexanoato de potássio. Catalisadores apropriados são por exemplo mencionados na EP 1985642, EP 1985644, EP 1977825, US 2008/0234402, EP 0656382 B1 e US 2007/0282026 e nos documentos de patente citados.

As quantidades disponíveis preferidas na composição de acordo com a invenção dirigem-se segundo o tipo de catalisador e situam-se normalmente na faixa de 0,05 a 5 pphp (= partes de massa relativas a 100 partes de massa de poliol) ou 0,1 a 10 pphp para sais de potássio.

Uma apresentação, que sumariza o estado da técnica, das matérias-primas empregadas e do processo empregável encontra-se em G. Oertel (fabricante): "Kunststoffhandbuch", ("Manual dos Plásticos"), volume VII, editora C. Hanser, Munique, 1983, em Houben-Weyl: "Methoden der organischen Chemie" („Processos de Química Orgânica"), volume E20, editora Thieme, Stuttgart 1987,(3), páginas 1561 até 1757, e na "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" Vol. A21, VCH, Weinheim, 4a. edição 1992, pp. 665 até 715.

O processo de acordo com a invenção, para preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato, distingue-se pelo fato de que uma composição de acordo com a invenção, conforme acima descrita, é reagida. A preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato ou a reação das composições correspondentes pode ocorrer segundo métodos conhecidos. Pode se tratar aqui de processos contínuos ou descontínuos ou podem ser empregadas máquinas de alta pressão ou máquinas de baixa pressão.

Uma formulação de espuma rígida de poliuretano ou de poli-isocianurato preferida no sentido dessa invenção resultaria em um peso volumétrico (densidade) de 20 a 50 kg/m³ e teria a seguinte composição:

20 Tabela 1

Componente	Partes em peso
Poliol	100
Catalisador de amina	0,05 a 5
Catalisador de trimerização de potássio	0 a 10
Polietersiloxano da fórmula (I)	0,5 a 5
Água	0,1 a 20
Agentes expansores	0 a 40
Agentes de proteção contra chama	0 a 50
Índice de isocianato: 80 a 500	

O processamento da composição de acordo com a invenção para formar espumas pode ocorrer segundo todos os processos comuns conhecidos pelo especialista, por exemplo, pelo processo de mistura manual ou de preferência com o auxílio de máquinas de espumamento de alta pres-

são. No caso de elementos compostos metálicos a produção tanto pode ocorrer descontinuamente como também continuamente pelo processo denominado de correia dupla ("Doppelband-Verfahren").

5 Através do processo de acordo com a invenção são obteníveis espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato. De preferência as espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato de acordo com a invenção contêm de 0,1 a 10 partes de massa, de preferência de 0,5 a 5 partes de massa, e particularmente preferido de 1 a 3 partes massa do polieter-siloxano de acordo com a invenção em relação a 100 partes de massa do
10 componente polioli na forma ligada e/ou desligada.

As espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato de acordo com a invenção podem ser empregadas como ou para a preparação de placas de isolamento, agentes de isolamento ou materiais de isolamento. Desta forma, são obteníveis aparelhos de refrigeração, tais como por exemplo
15 geladeiras ou congeladores, que se distinguem pelo fato de apresentarem como material isolante uma espuma rígida de poliuretano ou de poli-isocianurato de acordo com a invenção.

Um outro campo de uso importante para espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato é representado por placas isolantes com
20 camadas de revestimento flexíveis (como, por exemplo, papel revestido com alumínio), que são empregadas para o isolamento térmico na construção de casas e edifícios. Além disso, existem também elementos compostos que consistem de um núcleo de espuma rígida e camadas de revestimento metálico sólidas (por exemplo, chapas de aço), tais como elementos de construção
25 que são igualmente empregados no setor da construção.

A seguir são descritos alguns usos particularmente preferidos, sem que o objeto da invenção tenha que se limitar a eles.

Em uma forma de execução preferida da presente invenção, as composições de acordo com a invenção são empregadas como formulações
30 PUR (Índice menor do que 200), as quais no espumamento em um processo descontínuo são empregadas em uma forma. Normalmente, essas formas são dimensionadas de tal modo que a mistura espumante tem uma longa

via de escoamento e assim aumenta a susceptibilidade a defeitos na espuma. Aqui no uso das composições de acordo com a invenção a susceptibilidade a defeitos na espuma pode ser minimizada.

De preferência as composições de acordo com a invenção são
5 empregadas na produção de geladeiras ou de outros aparelhos de refrigeração. Aqui em um processo descontínuo, a mistura espumante é injetada em um denominado gabinete e deve preencher o espaço disponível. Aqui, a espuma é submetida a uma tensão de escoamento, o que aumenta o perigo de formação de defeitos. Adicionalmente, os materiais empregados desem-
10 penham um importante papel. O revestimento interno (Inliner) consiste, na maior parte das vezes, de plástico e o revestimento externo da geladeira, de uma camada de cobertura metálica. Aqui, não se devem ser cometidos defeitos de espuma que são devidos à interação com esses materiais ou eventualmente às sujeiras que se encontram nele. As composições de acordo com
15 a invenção mostram aqui uma capacidade superior de suprimir o defeito de espuma sob essas condições. Assim, obtém-se também no uso de camadas de revestimento finas, como por exemplo camadas de revestimento metálicas e/ou camadas de revestimento plásticas, uma superfície lisa da geladeira, já que a tendência a formação de defeitos na camada limite é suprimida. As ca-
20 madas de revestimento plásticas podem ser por exemplo de polipropileno, polietileno ou camadas de revestimento de HIPS (High Impact Polystyrene).

Em uma outra forma de execução preferida da presente invenção, as composições de acordo com a invenção são empregadas na preparação de elementos compostos. Aqui, em um processo contínuo, é injetada
25 a composição a ser espumada entre duas camadas de revestimento. Aqui podem ser empregadas tanto formulações PUR como também formulações PIR. Como camadas de revestimento podem ser mencionados diversos materiais. Na maior parte, estas são camadas de revestimento metálicas para preparação de elementos compostos metálicos, que então são empregados
30 na indústria de construção civil. Elas podem ser empregadas também sobre um ou ambos os lados das camadas de revestimento plásticas. Os elementos compostos assim obtidos, frequentemente também denominados pai-

néis, podem ter uso em diversos âmbitos como o da indústria da construção civil (fachadas), no âmbito automobilístico (segmento de trailers (Caravan)), em exposições (paredes leves) ou na produção de móveis. Particularmente no uso em ambos os lados de camadas de revestimento plásticas, podem ser preparados aqui elementos compostos muito leves. Como camadas de revestimento podem ser empregados, por exemplo, os seguintes materiais: PMMA (Polimetacrilato de Metila), HIPS (Poliestirenode Alto Impacto), PP (Polipropileno), Resopal, tipos de papel reforçados por fibra. Problemas particulares podem aqui partir de revestimentos nas camadas de revestimento metálicas nos coadjuvantes de processo (agentes de separação) em superfícies plásticas, que podem ser desvantajosas para a formação da espuma, que podem ser desvantajosas para a formação da espuma. Em geral, as composições de acordo com a invenção mostram vantagens nas quais as qualidades superficiais, já que ocorrem poucos erros na espuma como no uso de siloxanas no estado da técnica atual. Adicionalmente aos aspectos estéticos, a aderência das camadas de revestimento também podem aperfeiçoar a adesão da espuma.

Em uma outra forma de execução preferida, as composições de acordo com a invenção (ou os polietersiloxanos de acordo com a invenção) são empregadas na preparação contínua de painéis metálicos baseados em poliuretano ou poli-isocianurato. Aqui a mistura espumante é aplicada sobre a camada inferior de metal em um laminador de correia dupla a uma velocidade de correia de no máximo 25 m/min através de uma cabeça de mistura transversal. Frequentemente camadas de revestimento metálicas são assim perfiladas. No laminador então a mistura ascendente atinge a camada superior, com o que origina-se um painel metálico formado continuamente, que é cortado na extremidade da saída do laminador no comprimento desejado.

Aqui, a mistura espumante deve cobrir completamente as camadas de revestimento perfiladas e preencher completamente o espaço entre as camadas de revestimento. Na maioria dos casos aqui a mistura espumante é dosada através de uma cabeça de misturação na qual pode se encontrar uma denominada harpa de fundição. Com uma harpa de fundição

a mistura é aplicada ao longo da direção da correia através de diversas aberturas. Para obter uma distribuição de espuma homogênea ao longo da largura do painel, a cabeça de mistura se move transversalmente ao longo da largura do painel. Uma outra tarefa consiste aqui na prevenção de
5 defeitos superficiais, que aqui podem ser originados de revestimentos sobre as camadas de revestimento metálico (Coil Coatings), visto que essas frequentemente contêm espumantes que podem ser nocivos para a espuma ou para a formação de espumas. Em geral as composições de acordo com a invenção mostram aqui vantagens na qualidade da superfície, visto que me-
10 nos defeitos de espuma ocorrem do que no uso de polietersiloxanos segundo o estado da técnica anterior.

Em uma outra forma de execução preferida, as composições de acordo com a invenção (siloxanos) são empregadas na preparação contínua de painéis à base de poliuretano ou poli-isocianurato com camadas de re-
15 vestimento flexíveis. Aqui a mistura espumante é aplicada sobre a camada de revestimento inferior com um laminador de dupla correia a uma velocidade de correia de no máximo 45 m/min através de várias cabeças de mistura. No laminador a mistura ascendente atinge então a camada de revestimento superior com o que se origina um painel formado continuamente que é cor-
20 tado, na extremidade de saída do laminador, no comprimento desejado.

Aqui, uma série de diversas camadas de revestimento podem ser empregadas, como por exemplo papel, alumínio, betume, velos de fibra, laminados de múltiplas camadas de diversos materiais, etc.

Aqui, a mistura espumante precisa escoar o mais homogênea-
25 mente possível em curto espaço de tempo devido às altas velocidades de correia, a fim de que possa ser originada uma mistura homogênea sem caroços e com distribuição de tamanho de células irregular. Devido às elevadas quantidades de aplicação que são necessárias aqui, podem ser empregadas aqui também instalações com mais do que uma cabeça de mistura, sendo que então a mistura espumante é aplicada em várias meadas sobre o
30 laminador. Esse processo também é denominado de "finger lay down".

As propriedades de material muito diferentes das camadas de

revestimento representam uma exigência adicional, visto que aqui, dependendo do material, podem ocorrer problemas, como por exemplo efeitos de desespumamento por contaminações pelas camadas de revestimento, má aderência, tensão de escoamento mais elevado para superfícies muito rugosas. Aqui tem prioridade a prevenção de defeitos de superfície. Em geral, as composições de acordo com a invenção mostram aqui vantagens na qualidade superficial, visto que menos defeitos de espuma ocorrem do que no uso de polietersiloxano segundo o estado da técnica atual.

A presente invenção é minuciosamente esclarecida por meio da figura 1 à figura 7 sem ser limitada por elas. As figuras mostram fotos das superfícies de espuma após a remoção de uma chapa de aço de cerca de 5 x 20 cm de tamanho de algumas das espumas preparadas no exemplo 2b. A figura 1 mostra a superfície de acordo com o exemplo comparativo 3, a figura 2 mostra a superfície de acordo com o exemplo comparativo 4, a figura 3 mostra a superfície de acordo com o teste 10, a figura 4 mostra a superfície de acordo com o teste 11, a figura 5 mostra a superfície de acordo com o teste 12, a figura 6 mostra a superfície de acordo com o teste 13 e a figura 7 mostra a superfície de acordo com o teste 14.

A presente invenção é esclarecida por meio dos exemplos apresentados a seguir, sem que a invenção, cujo escopo é definido pela totalidade da descrição e suas reivindicações, seja limitada pelas formas mencionadas nos exemplos.

Exemplos:

Exemplo 1: Preparação de polietersiloxanos de acordo com a invenção

O siloxano com função Si-H a ser empregado foi preparado como no exemplo 1 do pedido de patente EP 1439200 a partir de matérias-primas de siloxano por reação de equilíbrio (para a preparação de siloxanos com modificação terminal é necessário empregar um polimetil-hidrogenossiloxano com funcionalidade hidrogênio terminal como matéria-prima). O tipo e a quantidade de matérias-primas foram selecionados de tal forma que a estrutura de siloxano desejada tenha sido sempre obtida.

A preparação de alil-poliéter ocorreu de forma análoga ao método

do descrito no exemplo 1 do pedido de patente DE 19940797, sendo que aqui foram empregados, como iniciador, álcool alílico e correspondentemente óxido de etileno e óxido de propileno ou óxido de estireno.

Os poliéteres iniciados por alila empregados foram eterificados segundo um processo descrito em DE 102005001076 por reação com cloreto de metila (terminação final).

As reações de hidrossililação (reações dos siloxanos Si-H-funcionais com os alilpoliéteres) foram executadas segundo o exemplo 1 no pedido de patente EP 1 520 870.

Na tabela 2 são resumidas as estruturas dos radicais modificados R¹.

A tabela 3 descreve os siloxanos de acordo com a invenção. Foram empregados os significados e índices empregados na fórmula (I). Todos os dados em % na tabela 2 e na tabela 3 são em % em mol.

Tabela 2: Descrição das cadeias laterais R¹

R ¹	R'	R''	R'''	x	y	Z
A	35 % Me; 65 % H	H	-	3	23	1
B	38 % Me; 68 % H	Me	-	3	23	1
C	20 % Me; 80 % H	Me	-	3	17	1
D	100 % H	Me	-	3	13	1
E	25 % Me; 75 % H	H	-	3	13	1
F	100 % H	Me	-	3	10	1
G	20 % Me; 80 % H	Me	-	3	25	1
H	52 % Me; 48 % H	Me	-	3	27	1
I	45 % Me; 55 % H	Me	-	3	29	1
K	13 % Me; 87 % H	Me	-	3	11,5	1
L	20 % Me; 80 % H	H	-	3	26	1
M	17 % Me; 83 % H	Me	-	3	29	1
N		C ₁₆ H ₃₃	-	0	0	0
O	18 % Me%; 82 % H	(CO)-R'''	Me	3	24,5	1
P	20 % Me; 20 %Et; 60 % H	Me	-	3	23	1
Q	20 % Me; 20 %Ph; 60 % H	Me	-	3	21	1

Me = metila, Et = etila, Ph = fenila

Com base nas cadeias laterais R^1 descritas na tabela 2 com os significados A até Q foram preparados os siloxanos resumidos na tabela 3.

Tabela 3: Descrição dos siloxanos segundo a fórmula (I)

Siloxano	R	R^2	R^1	N	M
1	R^1	R^1	50 % A; 50 % B	40	4
2	R^1	R^1	50 % D ;50 % E	40	4
3	Me	Me	50 % A; 50 % G	25	2
4	Me	Me	50 % A; 50 % B	20	1,5
5	R^1	R^1	70 % D; 30 % E	20	0,5
6	R^1	R^1	70 % D; 30 % L	42	2
7	Me	Me	70 % C; 30 % E	52	8
8	Me	Me	75 % F; 25 % L	55	7
9	Me	Me	60 % K; 20 % H; 20 % L	20	3
10	Me	Me	60 % I; 20 % O; 20 % L	40	7
11	R^1	R^1	75 % M; 25 % L	130	10
12	R^1	R^1	50 % L; 30 % G; 20 % N	60	8
13	Me	Me	60 % O; 20 % H; 20 % L	75	5
14	Me	Me	50 % A; 50 % Q	25	2
15	R^1	R^1	50 % A; 50 % P	25	2

Exemplo 2: Uso de polietersiloxanos no espumamento

5 As vantagens técnicas de uso se comparadas com o estado da técnica, que o uso de polietersiloxanos de acordo com a invenção possibilita, em formulações de espuma rígida, são mostradas por meio dos exemplos de uso seguintes.

10 A execução do espumamento ocorreu pelo processo de mistura manual. Para isso foram pesados em um béquer poliol, agente de proteção contra chamas, catalisadores, água, estabilizadores de espuma convencionais ou de acordo com a invenção e agentes expansores, e foram misturados em um prato agitador (6 cm de diâmetro) por 30 s a 1000 rpm. Através de uma nova pesagem determinou-se a quantidade de agentes ex-

15 pansores evaporada no processo de mistura e completou-se novamente. Em seguida adicionou-se o isocianato (MDI), agitou-se a mistura de reação

com o agitador mencionado por 5 s a 3000 rpm e imediatamente transportou-se para uma forma de alumínio termoestabilizada, a qual estava revestida com laminado de polietileno. A temperatura e geometria da forma variaram aqui de acordo com a formulação de espuma. A quantidade de uso (base foi cerca de 100g de poliol) nas formulações de espuma foi aqui de tal forma dimensionada, que a espuma daqui resultante se situou 15 % acima da quantidade necessária para o preenchimento mínimo da forma.

Um dia após o espumamento, os materiais de espuma foram analisados. Defeitos superficiais e internos foram avaliados subjetivamente com base em uma escala de 1 a 10, onde 10 representa uma espuma sem defeitos e 1 representa uma espuma altamente defeituosa. A estrutura de poros (número médio de células por 1 cm) foi avaliada oticamente em uma superfície de corte por comparação com espumas de controle. A condutividade térmica foi medida em discos com 2,5 cm de espessura com um aparelho do tipo Hesto Lambda Control a temperaturas de 10°C e 36°C nos lados inferior e superior das amostras. A parcela volumétrica percentual de células fechadas foi determinada com um aparelho do tipo AccuPyc 1330 da Firma Micromeritics, com base no princípio do arraste de gas. As resistências a compressão dos materiais de espuma foram medidas em corpos de prova em forma de cubos com 5 cm de aresta segundo DIN 53421 até um fator de compressão de 10% (é dada a tensão de compressão máxima que ocorre nesta faixa de medição).

Exemplo 2a: Sistema de espumas rígidas-PUR para isolamento de móveis de resfriamento

Usou-se uma formulação apropriada para este campo de uso de acordo com a tabela 4, a qual foi espumada respectivamente com estabilizadores de espuma de polietersiloxano do exemplo 1 (significado ver tabela 3) e dois estabilizadores de espuma de polietersiloxano não de acordo com a invenção (Tegostab B 1048, um polietersiloxano integralmente finalizado por butila, e Tegostab B 8408, um polietersiloxano não finalizado, portanto que apresenta exclusivamente grupos OH, da Firma Evonik Goldschmidt GmbH). Aqui, a mistura de reação foi introduzida em uma forma de alumínio

termoestabilizada a 45°C de dimensões 145 cm x 14,5 cm x 3,5 cm.

Tabela 4: Formulação de isolamento de refrigerador

Componente	Partes em peso
Daltolac R 471*	100 partes
N,N-Dimetilciclo-hexilamina	1,5 parte
água	2,6 partes
ciclopentano	13,1 partes
polietersiloxano	1,5 parte
Desmodur 44V20L**	198,5 partes

* polieterpoliol da Firma Huntsman

** polímero de MDI da Firma Bayer; 200 mPa*s; 31,5% NCO; funcionalidade 2,7.

- 5 Os resultados mostrados na tabela 5 mostram que os polietersiloxanos de acordo com a invenção possibilitam consistentemente condutividades térmicas mais baixas do que ambos estabilizadores comparativos não de acordo com a invenção. Para os siloxanos 2,5,8 e 9 além disso a superfície de espuma é menos fortemente defeituosa do que para os estabilizadores comparativos.
- 10

Tabela 5: Resultados de isolamento de refrigeradores

Teste	Siloxano	Defeitos (1-10) acima/abaixo /interno	Células/cm	Valor λ/ mW/m*K	% de células fechadas
Comp.1	B 1048*	7/6/7	40-44	22,6	93
Comp.2	B 8408*	7/6/6	35-39	23,1	91
1	1	7/8/7	40-44	22,1	94
2	2	8/7/8	40-44	22,0	93
3	3	7/8/8	40-44	21,8	94
4	5	8/7/7	40-44	21,9	92
5	6	7/8/9	45-50	21,8	92
6	7	7/8/7	40-44	22,0	92
7	8	8/7/7	40-44	22,1	94
8	9	8/7/7	40-44	21,9	93
9	10	7/8/9	45-50	22,1	92

* exemplos comparativos não de acordo com a invenção; TEGOSTAB B 1048 e TEGOSTAB B 8408 são estabilizadores de espuma de polietersilo-

xano da Firma Evonik Goldschmidt GmbH

Exemplo 2b: Sistema de espumas rígidas PUR para elementos compostos de metal

Foi empregada uma formulação apropriada para esse campo de uso (ver tabela 6), que foi espumada respectivamente com um estabilizador de espuma de polietersiloxano de acordo com a invenção (significado segundo tabela 3) e dois estabilizadores de espuma de polietersiloxano não de acordo com a invenção (Tegostab B 8443, um polietersiloxano que apresenta exclusivamente grupos metiléter, e Tegostab B 8486, um polietersiloxano que apresenta exclusivamente grupos OH, da Firma Evonik Goldschmidt GmbH). Aqui, a mistura de reação foi transportada para uma forma de alumínio termoestabilizada a 40 °C de dimensões 50 cm x 50 cm x 5 cm, que foi anteriormente revestida com laminado de polietileno, e foi colocada no fundo de uma chapa de aço como camada de cobertura. No dia seguinte a chapa foi retirada da espuma e a espuma foi avaliada em seguida. Para a preparação das fotos (figura 1 à figura 7) os testes foram repetidos, entretanto foi empregada uma chapa de 20 cm x 5 cm no lugar da camada de cobertura de chapa de 50 cm x 50 cm.

Tabela 6: Formulações de elementos compostos de metal

Componente	Partes em peso
mistura de polieterpoliol	70 partes
tris(1-cloro-2-propil)fosfato	30 partes
N,N,N',N'',N''-pentametildietilenotriamina	0,2 parte
N,N-dimetilciclo-hexilamina	2,0 partes
água	2,5 partes
n-pentano	6,0 partes
polietersiloxano	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	140 partes

** polímero de MDI da Firma Bayer, 200 mPa*s, 31,5% NCO, funcionalidade 2,7

Os resultados apresentados na tabela 7 mostram que os polietersiloxanos de acordo com a invenção por sua vez apresentam condutivi-

dades térmicas mais baixas do que ambos os estabilizadores de espuma comparativos não de acordo com a invenção. Após a remoção da camada de cobertura da chapa de aço ficaram visíveis os defeitos de espuma no lado inferior da espuma (figura 1 a 7). Os polietersiloxanos de acordo com a invenção mostram uma considerável redução na formação de cavidades e oferecem consequentemente uma melhor qualidade superficial do que os produtos comparativos.

Tabela 7: Resultados para elementos compostos de metal

Teste	Siloxano	Defeitos (1-10) acima/abaixo /interno	Células/ cm	Valor λ / mW/m*K	% de células fechadas
Comp.3	B 8443*	7/5**/8	45-50	22,3	94
Comp.4	B 8486*	7/4**/7	40-44	23,0	93
10	1	7/9**/8	45-50	21,9	94
11	2	7/8**/8	45-50	22,0	92
12	3	7/8**/7	45-50	21,8	94
13	4	8/9**/7	45-50	21,8	94
14	5	8/8**/8	45-50	22,0	93
15	6	7/8/7	45-50	21,9	94
16	7	7/7/8	45-50	22,1	92
17	8	7/8/7	45-50	21,8	93
18	9	7/7/8	45-50	21,8	94
19	10	7/7/7	45-50	22,0	92
20	12	7/8/8	45-50	22,0	94
21	14	7/8/7	45-60	21,9	93
22	15	8/7/7	45-50	21,9	94

* exemplos comparativos não de acordo com a invenção; TEGOSTAB B 8443 e TEGOSTAB B 8486 são estabilizadores de espuma de polietersiloxano da Firma Evonik Goldschmidt GmbH

** a qualidade de espuma do lado inferior após remoção da chapa é mostra-

da na figura 1 à figura 7 (para as fotos foram retiradas das espumas apenas chapas de metal com 5 cm de largura). A figura 1 mostra a superfície segundo comp. 3, a figura 2 mostra a superfície segundo comp. 4, a figura 3 mostra a superfície segundo o teste 10, a figura 4 mostra a superfície segundo o teste 11, a figura 5 mostra a superfície segundo o teste 12, a figura 6 mostra a superfície segundo o teste 13 e a figura 7 mostra a superfície segundo o teste 14.

Exemplo 2c: Sistema de espuma rígida PIR para placas de isolamento

Foi empregada uma formulação apropriada para esse campo de uso (ver tabela 8), que foi espumada com vários estabilizadores de espuma de polietersiloxano de acordo com a invenção (significados segundo tabela 3) e dois estabilizadores de espuma de polietersiloxano não de acordo com a invenção (Tegostab B 1048 e Tegostab B 8466 da Firma Evonik Goldschmidt GmbH). Aqui, a mistura de reação foi introduzida em uma forma de alumínio termoestabilizada a 50°C de dimensões 50 cm x 25 cm x 5 cm.

Tabela 8: Formulações para placas de isolamento

Componente	Partes em peso
Stepanpol PS 2352*	100 partes
tris(1-cloro-2-propil) fosfato	15 partes
N,N,N',N'',N''-pentametildietileno triamina	0,2 parte
Octoato de potássio (75 % em peso em dietilenoglicol)	4,0 partes
Água	0,4 parte
n-pentano	20 partes
polietersiloxano	2,0 partes
Desmodur 44V20L**	200 partes

* poliesterpoliol da Firma Stepan

** polímero de MDI da Firma Bayer, 200 mPa*s, 31,5% NCO, funcionalidade 2,7

Os resultados apresentados na tabela 9 mostram mais uma vez que os polietersiloxanos de acordo com a invenção apresentam condutividades térmicas mais baixas e possibilitam uma melhor qualidade de espuma no lado inferior do que os produtos comparativos não de acordo com a in-

venção.

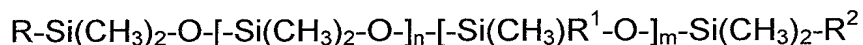
Tabela 9: Resultados para placas de isolamento

Teste	Siloxano	Defeitos (1-10) acima/abaixo /interno	Células/ cm	Valor λ / mW/m*K	% de células fechadas
Comp.5	B 1048*	6/7/8	40-45	23,0	92
Comp.6	B 8466*	6/7/8	45-50	22,8	94
23	1	7/8/8	45-50	22,3	93
24	2	8/8/8	45-50	22,5	93
25	3	7/8/8	45-50	22,2	92
26	4	7/8/7	45-50	22,3	94
27	5	8/8/8	45-50	22,4	93
28	6	8/7/8	45-50	22,3	92
29	9	7/8/7	45-50	22,4	94
30	11	6/9/7	45-50	22,5	92
31	12	7/9/7	45-50	22,5	93
32	13	8/8/7	45-50	22,3	92
33	14	7/8/7	45-50	22,5	94
34	15	8/7/7	45-50	22,4	93

* exemplos comparativos não de acordo com a invenção; TEGOSTAB B 1048 e TEGOSTAB B 8466 são estabilizadores de espuma de polietersiloxano da Firma Evonik Goldschmidt GmbH

REIVINDICAÇÕES

1. Polietersiloxanos de fórmula (I),



com

5

R, R¹ e R² iguais ou diferentes,

R e/ou R² igual à metila ou a R¹,

R¹ igual ou diferente a -(CH₂)_x-(O)_z-(CH₂-CHR'-O)_y-R'',

R' igual ou diferente a -H, -CH₃, -CH₂CH₃, ou radical fenila,

R'' igual ou diferente a -H, -(CO)-R''', -(CO)-NH-R''' ou -alquila,

10

R''' igual ou diferente a C₁ a C₄₀-alquila, -arila ou -alquilarila,

n+m+2 = 10 a 85,

m = 0 a 20,

x = 2 a 15,

y = 1 a 40,

15

z = 0 a 1

em que os elementos constituintes (CH₂-CHR'-O) podem ser iguais ou diferentes,

com a condição de que para m = 0 pelo menos um radical R ou R² é igual a R¹,

20

e que para z=0 vale que x e y = 0 e R'' contém pelo menos 3 átomos de carbono, onde z=0 no máximo em 70 % em mol dos radicais R¹ no siloxano, ou uma mistura deles, caracterizados pelo fato de que, em média (média numérica, ponderada por todos os compostos de fórmula (I)) de 10 a 90 % em mol dos radicais R'' não são radicais hidrogênio, entretanto de preferência -(CO)-R''', -(CO)-NH-R''' ou -alquila, de preferência radicais C₁ a C₄₀-alquila e particularmente preferentemente exclusivamente radicais metila, e as parcelas restantes dos radicais R'' são átomos de hidrogênio.

25

2. Polietersiloxanos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que o quociente Q = (n+m)/m é maior ou igual a 5.

30

3. Polietersiloxanos de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizados pelo fato de que em média pelo menos 75 % em mol e de preferência 90 % em mol dos radicais R e R² são iguais a R¹.

4. Polietersiloxanos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que em média (média numérica, ponderada por todos os compostos de fórmula (I)) pelo menos 50 % em mols R' são = -H.

5 5. Polietersiloxanos de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que em média $m = 0$ a 5, $n+m+2 = 10$ a 40, $x = 3$ e $y = 5$ a 25.

6. Uso de polietersiloxanos como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de ser para ou na preparação de espumas de poliuretano ou espumas de poli-isocianurato.

7. Composição, apropriada para a preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato, contém pelo menos um componente isocianato, pelo menos um componente poliol, pelo menos um estabilizador de espuma, pelo menos um catalisador de uretano e/ou de isocianurato, água e/ou agentes expansores, e opcionalmente pelo menos um agente de proteção contra chamas e/ou outros aditivos, caracterizada pelo fato de que, como estabilizador de espuma, pelo menos está contido um polietersiloxano como definido em pelo menos uma das reivindicações 1 a 5.

8. Processo para a preparação de espumas rígidas de poliuretano ou de poli-isocianurato, caracterizado pelo fato de ser por reação de uma composição como definida na reivindicação 7.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que por ele são preparados materiais compostos e/ou painéis.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o material da espuma rígida é espumado sobre uma camada de cobertura ou entre duas camadas de cobertura.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma camada de cobertura é uma camada de cobertura de metal ou de plástico.

12. Materiais de espuma rígida de poliuretano ou de poli-isocianurato, caracterizados pelo fato de serem obteníveis através de um processo como definido na reivindicação 8.

13. Materiais de espuma rígida de poliuretano ou de poliisocianurato de acordo com a reivindicação 12, caracterizados pelo fato de que contêm de 0,1 a 10 partes em massa de polietersiloxano relativamente a 100 partes em massa de componente de polioli.

5 14. Uso de espumas rígidas de poliuretano ou de poliisocianurato como definidas na reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de ser como placas de isolamento e meios isolantes.

10 15. Aparelho de resfriamento, caracterizado pelo fato de que apresenta uma espuma rígida de poliuretano ou de poliisocianurato como definida na reivindicação 9 ou 10.

16. Invenção, caracterizada por quaisquer de suas concretizações ou categorias de reivindicação englobadas pela matéria inicialmente revelada no pedido de patente ou em seus exemplos aqui apresentados.

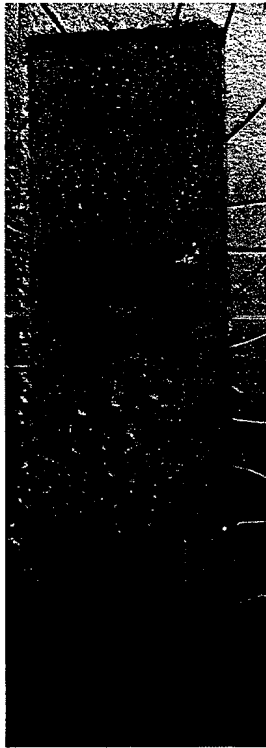


FIG. 1

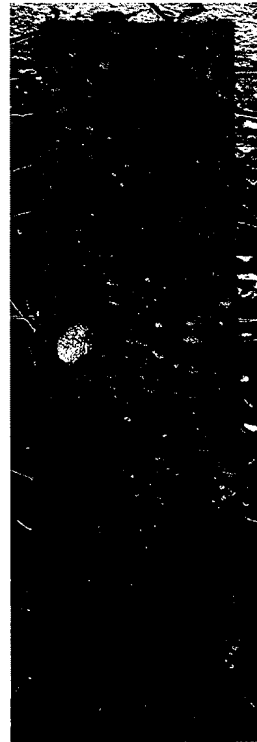


FIG. 2



FIG. 3



FIG. 4

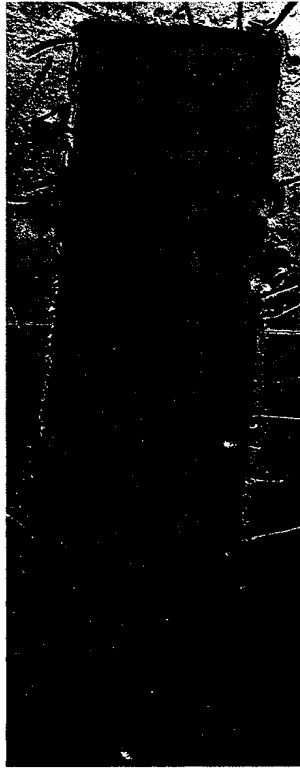


FIG. 5

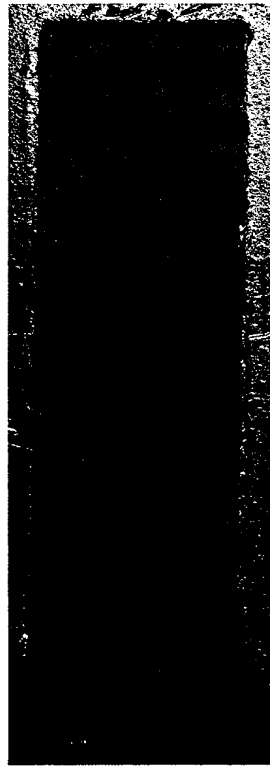


FIG. 6

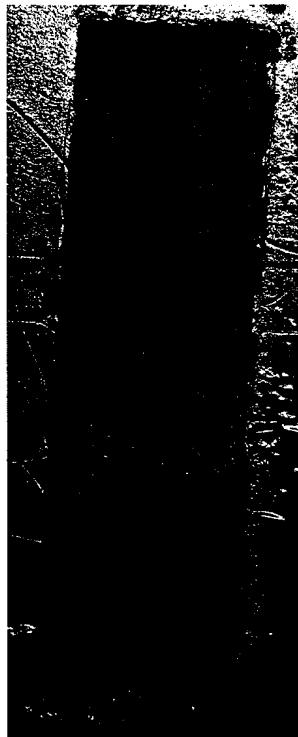


FIG. 7

RESUMO

Patente de Invenção: **"POLIETERSILOXANOS, USO DOS MESMOS, COM-
POSIÇÃO, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS RÍGIDAS
DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO, MATERIAIS DE ESPUMA
5 RÍGIDA DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO, USO DE ESPU-
MAS RÍGIDAS DE POLIURETANO OU DE POLI-ISOCIANURATO E APARE-
LHO DE RESFRIAMENTO".**

A presente invenção refere-se a polietersiloxanos com extremi-
dades finalizadas, ao uso desses polietersiloxanos como estabilizadores de
10 espuma assim como a materiais de espumas rígidas de poliuretano ou de
poli-isocianurato, que são obtidos com uso de polietersiloxanos.