



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0910358-9 B1



(22) Data do Depósito: 15/07/2009

(45) Data de Concessão: 21/05/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIOL, SISTEMA REAGENTE PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA, ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA E PROCESSO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA

(51) Int.Cl.: C08G 18/28; C08G 18/48; C08G 18/69; C08G 18/76.

(30) Prioridade Unionista: 18/07/2008 US 61/081,956.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): BERNARD OBI; ALAN SCHROCK; ROGELIO GAMBOA; ASJAD SHAFI; KAORU AOU.

(86) Pedido PCT: PCT US2009050649 de 15/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/009205 de 21/01/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/01/2011

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLIOL, SISTEMA REAGENTE PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA, ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA E PROCESSO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA A presente invenção divulga uma estrutura compreendendo uma pluralidade de células tridimensionais, sendo que cada célula compreende paredes externas definindo uma cavidade interna, sendo que as paredes compreendem uma pluralidade de apoios e janelas, os apoios formando bordas para a pluralidade de janelas, sendo que os apoios têm uma pluralidade de poros. A presente invenção divulga ainda uma espuma viscoelástica tendo uma razão de módulo elástico (E) a 20°C para deflexão de força de compressão (CFD) de 25% de 25 a 125.

"COMPOSIÇÃO DE POLIOL, SISTEMA REAGENTE PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA, ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA E PROCESSO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIURETANO VISCOELÁSTICA"

Histórico da invenção

[001] Esta invenção refere-se a estruturas muito porosas, espumas de poliuretano viscoelásticas, e métodos para preparar estas espumas.

[002] Usam-se espuma de poliuretano numa ampla variedade de aplicações, variando de acolchoamento (tais como colchões, travesseiros e almofadas de assentos) a embalagens para isolamento térmico e para aplicações médicas. Os poliuretanos têm a capacidade de ser projetadas para aplicações particulares através da seleção as matérias-primas que são usadas para formar o polímero. Usam-se tipos rígidos de espumas de poliuretano como espumas de isolamento de aparelhos e outras aplicações de isolamento térmico. Usam-se poliuretanos semi-rígidos em aplicações automotivas tais como painéis de instrumentos e volantes de veículos automotivos. Usam-se espumas de poliuretano mais flexíveis em aplicações de acolchoamento, notavelmente em móveis, roupas de cama e assentos automotivos.

[003] Uma classe de espuma de poliuretano é conhecida como espuma viscoelástica (VE) ou de "memória". As espumas viscoelásticas exibem uma resposta dependente do tempo e de retardo de tempo a uma tensão aplicada. Elas têm baixa resiliência e se recuperam lentamente quando comprimidas. Frequentemente, estas propriedades estão associadas com a temperatura de transição vítrea (T_g) do poliuretano. Frequentemente, a viscoelasticidade manifesta-se quando o

polímero tem uma T_g na ou próxima da temperatura de uso, que é a temperatura ambiente para muitas aplicações.

[004] Como a maioria das espumas de poliuretano, preparam-se as espumas de poliuretano VE pela reação de um polioliol componente com um poliisocianato, na presença de um agente de expansão. Usualmente, o agente de expansão é água, ou menos preferivelmente, uma mistura de água e outro material. Frequentemente, as formulações de VE se caracterizam pela seleção de polioliol componente e pela quantidade de água na formulação. O polioliol predominante usado nestas formulações tem uma funcionalidade de cerca de 3 grupos hidroxila/molécula e um peso molecular na faixa de 400-1500. Este polioliol é principalmente o determinante principal da T_g da espuma de poliuretano, embora outros fatores tais como níveis de água e índice de isocianato também possam desempenhar papéis significativos.

[005] Tipicamente, as espumas de poliuretano têm baixas propriedades de fluxo de ar, geralmente menores que cerca de 1,0 pé cúbico padrão por minuto (scfm) (0,47 L/s) em condições de temperatura ambiente (22°C) e pressão atmosférica (1 atm), promovendo, portanto, transpiração quando usadas como espumas de conforto (por exemplo, roupa de cama, assento e outros acolchoamentos). O baixo fluxo de ar leva também a baixa condução térmica e de umidade para fora da espuma resultando em (1) diminuição de temperatura (de leito) de espuma e (2) nível de umidade. A consequência de maior temperatura é resiliência mais elevada e diminuição de caráter viscoelástico. Calor e umidade combinados resultam em fadiga acelerada da espuma. Além disso, se os fluxos de ar forem suficientemente baixos, as espumas poderão sofrer

contração durante a fabricação. Além disso, a melhoria do fator de suporte das espumas de poliuretano é limitada salvo se as propriedades viscoelásticas forem comprometidas. Algumas vezes estas desvantagens são consignadas por adição de polióis de copolímeros tais como aqueles contendo estireno/acrilonitrila (SAN).

[006] Seria desejável atingir um valor maior de fluxo de ar que geralmente se atinge agora retendo ao mesmo tempo as propriedades viscoelásticas da espuma. Além disso, seria desejável ter espumas com bom fluxo de ar melhorando, simultaneamente, o fator de suporte. Em algumas aplicações também é desejável ter espumas que sejam macias ao toque.

Sumário da invenção

[007] Incorporações da presente invenção incluem estruturas de células abertas, espumas viscoelásticas incorporando tais estruturas, sistemas reagentes e métodos para produzir tais espumas.

[008] Uma incorporação provê uma estrutura compreendendo uma pluralidade de células tridimensionais, cada célula compreender paredes externas definindo uma cavidade interna na qual as paredes compreendem uma pluralidade de apoios e janelas, os apoios formando bordas para a pluralidade de janelas, sendo que os apoios têm uma pluralidade de poros.

[009] Uma incorporação adicional provê uma espuma viscoelástica tendo uma razão de módulo elástico (E') a 20°C para deflexão de força de compressão (CFD) de 25% de 25 a 125.

[010] Numa incorporação adicional a invenção provê uma composição de polioliol compreendendo: (a1) de 30 a 80 por cento em peso de pelo menos um polioxipropileno ou

polioxietileno/polioxipropileno poliol, tendo um peso equivalente médio entre 100 e 2000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxipropileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; (a2) de 5 a 50 por cento em peso de um polioxietileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol tendo um peso equivalente médio entre 100 e 1000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxietileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; e (a3) de 1 a 20% em peso de um monol ou mistura de monóis tendo um peso equivalente médio maior ou igual a 500 sendo que o monol ou mistura de monóis compreende >60% em peso de um polioxialquilenol no qual o óxido de alquilenol contém 4 ou mais átomos de carbono; ou um polioxialquilenol poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 4, um peso equivalente de 500 a 3000 sendo que o óxido de alquilenol contém mais que 60% em peso de óxidos de alquilenol tendo 4 ou mais átomos de carbono; ou uma combinação de tal monol e um polioxialquilenol poliol.

[011] Numa incorporação adicional, a invenção provê uma composição de poliol compreendendo um poliol (a1) e um poliol (a2) descritos acima e (a3) é um polibutadieno tendo um peso equivalente de 2250 a 6000.

[012] Já noutra incorporação, a invenção provê um sistema reagente para a preparação de uma espuma de poliuretano, compreendendo: (a) qualquer uma das composições de poliol divulgadas acima; (b) um poliisocianato; (c) de 0,5 a 3,5% em peso de água com base no peso total de (a), e, opcionalmente

(d) aditivos e auxiliares conhecidos per se.

[013] Já em outra incorporação, a invenção provê um processo para preparar uma espuma de poliuretano viscoelástica, compreendendo (A) formar uma mistura reagente incluindo pelo menos (a) um componente reativo com isocianato compreendendo (a1) de 30 a 80 por cento em peso de pelo menos um polioxipropileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol, tendo um peso equivalente médio entre 100 e 2000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxipropileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; (a2) de 5 a 50 por cento em peso de um polioxietileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol tendo um peso equivalente médio entre 100 e 1000; e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxietileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; e (a3) de 1 a 20% em peso de um monol ou mistura de monóis tendo um peso equivalente médio maior ou igual a 500 sendo que o monol ou mistura de monóis compreende >60% em peso de um polioxialquilenos no qual o óxido de alquilenos contém 4 ou mais átomos de carbono; ou um polioxialquilenos poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 4, um peso equivalente de 500 a 3000 sendo que o óxido de alquilenos contém mais que 60% em peso de óxidos de alquilenos tendo 4 ou mais átomos de carbono; ou uma combinação de tal monol e um polioxialquilenos poliol; (b) pelo menos um poliisocianato; (c) água numa quantidade de 0,5 a 3,5 por cento em peso de (a); e (d) aditivos e auxiliares opcionais conhecidos per se; e (B) submeter a mistura reagente a condições suficientes para

fazer com que a mistura reagente expanda e cure para formar uma espuma de poliuretano viscoelástica.

[014] Numa incorporação adicional, a invenção provê um processo para preparar uma espuma de poliuretano viscoelástica descrita acima na qual o componente (a3) da composição de poliol é um polibutadieno tendo um peso equivalente de 2250 a 6000.

Breve descrição dos desenhos

[015] De modo a compreender as características da presente invenção acima mencionadas detalhadamente, pode-se ter uma descrição mais particular da invenção, brevemente resumida acima, por referência às incorporações, algumas das quais estão ilustradas nos desenhos anexos. Para facilitar o entendimento, foram usados, onde possível, números de referência idênticos para designar elementos idênticos que são comuns às figuras. Considera-se que elementos e características de uma incorporação podem ser vantajosamente incorporados a outras incorporações de menção adicional. Entretanto, note-se que os desenhos anexos ilustram apenas incorporações exemplares desta invenção e, portanto, não são considerados limitativos de sua abrangência, pois a invenção pode admitir outras incorporações igualmente eficazes.

[016] As Figuras 1A e 1B são representações tridimensionais de Estruturas celulares de técnica anterior;

[017] A Figura 2 é uma representação bidimensional de estruturas celulares de técnica anterior;

[018] A Figura 3 é um micrografo eletrônico de varredura de estruturas celulares de estruturas celulares de técnica anterior;

[019] As Figuras 4A e 4B são representações

tridimensionais de Estruturas celulares de acordo com incorporações da invenção;

[020] A Figura 5 é uma representação bidimensional de estruturas celulares de acordo com incorporações da invenção;

[021] As Figuras 6A e 6B são micrografo eletrônicos de varredura de uma célula de acordo com incorporações da presente invenção;

[022] A Figura 7 é uma representação gráfica ilustrando um perfil de DMTA para uma espuma de poliuretano viscoelástica da presente invenção comparado com um perfil de DMTA para uma espuma viscoelástica de referência; e

[023] A Figura 8 é uma representação gráfica ilustrando um perfil de tangente delta para uma espuma de poliuretano viscoelástica da presente invenção comparado com uma espuma viscoelástica (controle) de referência.

Descrição detalhada da invenção

[024] Quando aqui usado, o termo "espuma viscoelástica" tem a intenção de designar aquelas espumas tendo uma resiliência menor que 25%, medida de acordo com ASTM D3574 Teste H. Preferivelmente, a espuma terá uma resiliência menor que 15%, ou até mesmo menor que 10%. Em determinadas incorporações às espumas têm uma resiliência menor ou igual a 5% ou até mesmo menor que 3%.

[025] Quando aqui usado, o termo "viscoelasticidade" é a resposta dependente de tempo de um material a uma carga (tensão) constante aplicada devido à coexistência de características elásticas (sólido) e viscosas (líquido) no material. Em caracterização dinâmico-mecânica, o nível de viscoelasticidade é proporcional ao coeficiente de amortecimento medido pela tangente delta do material. A

tangente delta, é a razão do módulo de perda, viscosa dissipativa E'' para o módulo elástico E' . Valores elevados de tangente delta implicam que há um componente de viscosidade elevada no comportamento do material e por isso observar-se-á um forte amortecimento para qualquer perturbação.

[026] "Temperatura de transição vítrea" (T_g) é o ponto de temperatura correspondente ao valor máximo da curva de tangente delta numa medida de análise termodinâmico-mecânica (DMTA). O módulo elástico E' , módulo de perda E'' , e razão de módulo de perda para módulo elástico E''/E' conhecida como tangente de perda ou tg delta são medidos contra temperatura. A temperatura correspondente ao pico da curva de tg delta é considerada como a temperatura de transição vítrea (T_g) do corpo de prova testado.

[027] Quando aqui usado, o termo "fator de suporte" refere-se à razão de deflexão de força de compressão (entalhe) (CFD) de 65% dividido pela deflexão de força de compressão de 25%. O termo "deflexão de força de compressão" refere-se a uma medida da capacidade de carga compressiva sobre o ponto de apoio de um material flexível (por exemplos, espuma) medida como a força (em polegadas) (0,4536 kgf) requerida para comprimir uma amostra de 10 cm (quatro polegadas) de espessura não menor que 155 cm² (24 polegadas quadradas), até 25 ou 65 por cento da altura inicial de amostra indicada pelos termos CFD de 25% e CFD de 65%, respectivamente.

[028] As Figuras 1A e 1B são representações de estruturas celulares tridimensionais de técnica anterior 100A e 100B, respectivamente, e a Figura 2 é uma representação bidimensional de aspectos das estruturas celulares 100A e

100B. Cada estrutura celular é composta de paredes externas que definem uma cavidade externa. As paredes incluem uma pluralidade de apoios 102 e janelas 104. Os apoios 102 formam bordas 100A e 100B para a pluralidade de janelas 104. Os materiais que compõem as estruturas celulares 100A e 100B, em resposta à formação das estruturas celulares, se arranjarão no arranjo geométrico de apoios celulares 102. As janelas 104 podem estar próximas à película 106 que é uma camada do mesmo material constituinte dos apoios 102. Dentro das estruturas celulares algumas janelas 106 podem estar cobertas pela película 106 (as janelas estão fechadas), algumas podem não estar cobertas (as janelas estão abertas), e algumas podem estar parcialmente preenchidas com a película 106. As janelas 104 que estão parcialmente abertas podem ter orifícios 108 na película 106. A Figura 3 é um micrografo eletrônico de varredura das estruturas celulares de técnica anterior onde se podem observar os apoios, janelas e orifícios.

[029] As Figuras 4A e 4B são representações de estruturas celulares tridimensionais 200A e 200B, respectivamente, e a Figura 5 é uma representação bidimensional de aspectos das estruturas celulares 200A e 200B de acordo com incorporações da invenção. As estruturas celulares 200A podem ter uma pluralidade de poros 110 que penetram através dos apoios 102. Os poros 110 podem ter uma largura menor que 90 μm . Além disso, as janelas 104 podem ter uma largura de 100 a 600 μm . Numa incorporação, mais que 30% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra, mais que 40% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra mais que 50% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra, mais que 60% das janelas estão abertas ou parcialmente

abertas, em outra, mais que 70% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra, mais que 80% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra, mais que 90% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, em outra, mais que 95% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas, e em outra, mais que 99% das janelas estão abertas ou parcialmente abertas.

[030] Noutra incorporação, mais que 30% das janelas estão abertas, em outra, mais que 40% das janelas estão abertas, em outra mais que 50% das janelas estão abertas, em outra, mais que 60% das janelas estão abertas, em outra, mais que 70% das janelas estão abertas, em outra, mais que 80% das janelas estão abertas, em outra, mais que 90% das janelas estão abertas, em outra, mais que 95% das janelas estão abertas, e em outra, mais que 99% das janelas estão abertas. Numa incorporação, essencialmente todas as janelas 104 estão abertas.

[031] As Figuras 6A e 6B são micrografos eletrônicos de varredura de uma estrutura celular de acordo com incorporações da invenção. As figuras mostram os poros 110 penetrando os apoios 102.

[032] As estruturas muito porosas (células abertas e poros nos apoios celulares) permitem a produção de uma espuma viscoelástica com bom fluxo de ar e sensação de maciez, evidenciados por um baixo CFD de 25%. Surpreendentemente, mesmo quando a estrutura muito porosa e de baixo CFD de 25% as espumas têm bom um fator de suporte. Também é inesperado que tais espumas porosas com um baixo CFD de 25% manteriam ainda um elevado módulo elástico E' , uma medida da rigidez de um polímero. É ainda inesperado que tal espuma teria uma

elevada tg delta ($>0,3$) por toda uma ampla temperatura.

[033] De modo geral, as espumas da presente invenção têm um fluxo de ar maior ou igual a 2 scfm (pé cúbico padrão por minuto). Noutra incorporação, o fluxo de ar da espuma é maior que 2,3 scfm. Devido a consideração prática ter uma espuma com suporte suficiente, a espuma tem, geralmente, um fluxo de ar menor que 8 scfm. Numa incorporação a adicional, a espuma terá um fluxo de ar de 2,3 scfm a 6,25 scfm.

[034] As espumas tendo uma sensação de maciez mantendo ao mesmo tempo bom módulo elástico (medido a 20°C) para CFD de 25%. Espumas viscoelásticas da presente invenção terão uma razão de módulo elástico para CFD de 25% maior ou igual a 25. Preferivelmente a razão será maior ou igual a 30. Numa incorporação adicional, a razão é maior ou igual a 35. De modo geral, a razão será menor ou igual a 125. Em algumas incorporações a razão pode ser menor ou igual a 115. Já noutra incorporação, a razão será menor ou igual a 110.

[035] As espumas da presente invenção exibem uma tg delta maior que 0,3 por toda uma faixa de temperatura de 0 a 40°C. Em incorporações adicionais a tg delta é maior ou igual a 0,4 toda uma faixa de temperatura de 0 a 40°C, particularmente maior ou igual a 0,4 toda uma faixa de temperatura de 18 a 40°C.

[036] A espuma VE curada tem, vantajosamente, uma densidade na faixa de 40-480 kg/m³ (2,5 a 30 libra/pé cúbico (pcf)), preferivelmente a densidade é maior ou igual a 48 kg/m³ (3,0 libra/pé cúbico). Preferivelmente a densidade é de até 320 kg/m³ (20 libra/pé cúbico). Numa incorporação adicional a densidade é de 160 kg/m³ (10 libra/pé cúbico). Convencionalmente, mede-se a densidade de acordo com a norma

ASTM D 3574-01 Teste A.

[037] Numa incorporação da invenção, a espuma viscoelástica é um produto de reação de um sistema reagente que inclui um isocianato componente e um componente reativo com isocianato. De modo geral, os componentes reativos com isocianato usados na produção de poliuretano são aqueles compostos que têm pelo menos dois grupos hidroxila ou pelo menos dois grupos amina. Referem-se àqueles compostos como polióis. Numa incorporação, os polióis são poliéteres polióis que contêm grupos hidroxila reativos.

[038] Os poliéteres polióis incluem aqueles obtidos pela alcoxilação de moléculas de partida (iniciadores) apropriadas com um óxido de alquilenos. Exemplos de moléculas iniciadoras tendo 2 a 4 sítios reativos incluem água, amônia, ou álcoois poliídricos tais como álcoois diídricos tendo um peso molecular de 62-399, especialmente os polióis de alcanos tais como etileno glicol, propileno glicol, hexametilenodiol, glicerol, trimetilolpropano ou trimetilol etano, ou álcoois de baixo peso molecular contendo outros grupos tais como dietileno glicol, trietileno glicol, dipropileno glicol ou butileno glicóis. Estes polióis são materiais convencionais preparados por métodos convencionais. A catálise para esta polimerização pode ser aniônica ou catiônica, com catalisadores tais como KOH, CsOH, trifluoreto de boro, ou um catalisador de complexo de cianeto duplo (DMC) tal como hexacianocobaltato de zinco ou composto de fosfazênio quaternário. No caso de catalisadores alcalinos, estes catalisadores alcalinos são removidos preferivelmente do poliol no término da produção por uma etapa de acabamento apropriada, tal como coalescência, separação por silicato de

magnésio ou neutralização com ácido.

[039] Numa incorporação da presente invenção, o componente reativo com isocianato é uma composição de poliol compreendendo: (a1) de 30 a 80 por cento em peso de pelo menos um polioxipropileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol, tendo um peso equivalente médio entre 100 e 2000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxipropileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; (a2) de 5 a 50 por cento em peso de um polioxietileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol, tendo um peso equivalente médio entre 100 e 1000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxietileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; e (a3) de 1 a 20% em peso de um monol ou mistura de monóis tendo um peso equivalente médio maior ou igual a 500 sendo que o monol ou mistura de monóis compreende >60% em peso de um polioxialquilenos no qual o óxido de alquilenos contém 4 ou mais átomos de carbono; um polioxialquilenos poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 4, um peso equivalente de 500 a 3000 sendo que o óxido de alquilenos contém mais que 60% em peso de óxidos de alquilenos tendo 4 ou mais átomos de carbono; um polibutadieno tendo um peso equivalente de 2250 a 6000; ou uma combinação dos mesmos.

[040] O poliol a base de polioxipropileno (a1) conterá, geralmente, mais que 70% em peso de unidades oxialquilenos derivadas de unidades de óxido de propileno (PO) e preferivelmente pelo menos 75% em peso de unidades oxialquilenos derivadas de PO. Em outras incorporações, o

poliol conterá mais que 80% em peso de unidades oxialquileno derivadas de PO e numa incorporação adicional, 80% em peso ou mais das unidades oxialquileno derivarão de PO. Em algumas incorporações, o óxido de propileno será o único óxido de alquileno usado na produção do poliol. Quando se usa óxido de etileno (EO) na produção do poliol (a1), prefere-se alimentar o EO como uma co-alimentação com o PO ou alimentar como um bloco interno.

[041] Em incorporações adicionais o poliol componente (a1) compreenderá 35% em peso, 40% em peso, ou 45% em peso da composição de poliol total. O poliol componente (a1) pode compreender 60% em peso, 65% em peso, ou 70% em peso e mesmo até 80% em peso da composição de poliol total.

[042] Numa incorporação adicional, o poliol (a1) compreenderá dois componentes separados: pelo menos um poliol tendo um peso equivalente médio numérico menor que 700 (designado por (a1a)) e pelo menos um segundo poliol tendo um peso equivalente maior ou igual a 700 (designado por (a1b)). Os polióis componentes (a1a) e (a1b) podem conter, independentemente, porcentagens em peso derivadas de PO descritas acima para o poliol (a1).

[043] Quando se usam dois polióis separados (a1a) e (a1b), o poliol componente (a1a) compreenderá, geralmente, pelo menos 5% em peso, pelo menos 10% em peso ou pelo menos 15% em peso da composição de poliol total (a). O poliol componente (a1a) pode compreender pelo menos 50% em peso, 55% em peso, 60% em peso e até mesmo 79% em peso do poliol total. Geralmente, o peso equivalente do poliol (a1a) será de 100 a menos que 700 e preferivelmente de 150 a 650. Em outras incorporações, o peso equivalente é de 200 a 650.

[044] Quando ambos os polióis (a1a) e (a1b) estão presentes, geralmente, o poliol (a1a) compreenderá pelo menos 1% em peso, pelo menos 3% em peso ou pelo menos 5% em peso do poliol total. Geralmente, o poliol (a1b) compreenderá menos que 25% em peso, preferivelmente menos que 20% em peso ou até mesmo menos que 17% em peso do poliol total presente. O peso equivalente do poliol (a1b) é de 700 a 2000. Preferivelmente o peso equivalente do poliol (a1b) é de 750 a 1750. Numa incorporação adicional, o peso equivalente do poliol (a1b) é de 800 a 1450. Noutra incorporação, o peso equivalente do poliol (a1b) é menor que 1250.

[045] O poliol (a2) é um poliol a base de polioxietileno contendo mais que 70% em peso de unidades oxietileno, preferivelmente pelo menos 75% em peso de unidades oxietileno, mais preferivelmente pelo menos 80% em peso de unidades oxietileno, ainda numa incorporação adicional pelo menos 90% em peso e até mesmo pelo menos 93% de unidades oxietileno. Em algumas incorporações, (a2) está essencialmente livre de unidades oxialquileno diferentes de unidades oxietileno. Geralmente, o poliol (a2) tem uma funcionalidade nominal de grupos hidroxila ligados de 2 a 4, preferivelmente de 2 a 3, e em algumas incorporações uma funcionalidade nominal de 3.

[046] O peso equivalente médio numérico de (a2) em relação ao total combinado de grupos hidroxila no poliol, é de 100 a 1000; de 150 a 825; de 175 a 750, e em algumas incorporações de 190 a 500, e até mesmo de 200 a menos que 500.

[047] Em incorporações adicionais poliol componente (a2) compreenderá pelo menos 10% em peso, 14% em peso, ou 17% em

peso da composição de poliol total. O componente (a2) pode compreender menos que 44% em peso, 40% em peso, 35% em peso ou menos que 30% em peso do poliol total.

[048] O componente (a3) da composição de poliol é um monol ou mistura de monóis tendo um peso equivalente médio maior ou igual a 500 sendo que o monol ou mistura de monóis compreende >60% em peso de um polioxialquileno no qual as unidades de óxido de alquileno no polímero de polioxialquileno contêm 4 ou mais átomos de carbono; um polioxialquileno poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 4, um peso equivalente de 500 a 3000 sendo que o polioxialquileno contém mais que 60% em peso de óxidos de alquileno tendo 4 ou mais átomos de carbono; um polibutadieno tendo um peso equivalente de 2250 a 6000, ou uma combinação dos mesmos.

[049] Numa incorporação o componente de (a3) é um monol no qual ele deriva de um ou mais óxidos de alquileno tendo de 4 a 20 átomos de carbono. Preferivelmente o óxido de alquileno tem um número de átomos de carbono menor ou igual a 18. Geralmente, o monol terá um peso equivalente maior ou igual a 500, maior ou igual a 750 e em algumas incorporações, maior ou igual a 1000. Numa incorporação o monol deriva de óxido de C₄ ou de C₅, ou uma combinação dos mesmos. Quando o monol deriva de óxidos de C₄ e C₅, o monol pode ter um peso equivalente maior ou igual a 2000 e em algumas incorporações, maior ou igual a 3000. Devido a limitações de processamento, o monol terá, geralmente, um peso equivalente menor que 12.000 e, geralmente, menor que 10.000. Numa incorporação, o monol deriva de óxido de butileno, de óxido de tetrametileno, ou de uma combinação dos mesmos e tem um peso equivalente de 2.500 a 7.000. Numa incorporação adicional, o monol tem um

peso equivalente de 3.000 a 6.000.

[050] Noutra incorporação, o monol estará presente na formulação de poliol em menos que 15% em peso da composição de poliol total. Numa incorporação adicional, o monol compreenderá menos que 12% em peso da composição de poliol. Noutras incorporações, o monol compreenderá pelo menos 2% em peso, pelo menos 3% em peso ou pelo menos 5% em peso da composição de poliol.

[051] O monol de (a3) pode ser um poliéster. Os poliésteres contêm unidades recorrentes de um derivado de ácido carboxílico (por exemplo, anidrido, diácido) e de um glicol ou diol. O poliéster contém apenas um grupo hidroxila. Os outros grupos terminais são aqueles que não reagem com isocianatos, tais éteres ou ésteres substituídos com alquila, arila, ou aralquila.

[052] Preparam-se os monóis usando métodos conhecidos na técnica. Estes são convenientemente preparados reagindo um mono-álcool (metanol, etanol, fenóis, álcool alílico, álcoois de pesos moleculares mais elevados, ou similares) com múltiplos equivalentes de um epóxido tal como acima descrito. O epóxido pode ser polimerizado usando técnicas bem conhecidas e uma variedade de catalisadores, incluindo metais alcalinos, alcóxidos e hidróxidos de metais alcalinos, complexos de cianetos metálicos, e muitos outros. Os monóis também podem ser preparados produzindo, primeiramente, um polioxialquilenol diol ou triol e depois convertendo todos os demais grupos hidroxila restantes em éter, éster, ou outro derivado não-reativo usando métodos conhecidos.

[053] Quando o componente (a3) for um poliol tal como descrito acima, os níveis presentes na composição de poliol

podem ser aqueles dados acima para o monol. De maneira semelhante, o poliol derivará da alcoxilação de um iniciador com um óxido de alquilenos tendo de 4 a 20 átomos de carbono, menos que 18 átomos de carbono e em algumas incorporações menos que 12 átomos de carbono. Numa incorporação, o óxido de alquilenos é um óxido de alquilenos de C_4 a C_8 e numa incorporação adicional um óxido de alquilenos de C_4 a C_6 .

[054] Numa incorporação adicional, o poliol componente de (a3) terá um peso equivalente maior ou igual a 750. Noutra incorporação, o poliol componente de (a3) terá um peso equivalente maior ou igual a 1000.

[055] Numa incorporação adicional o componente (a3) pode ser um polibutadieno compreendendo de 1 a 20% em peso da composição de poliol total. Os processos para a produção de polibutadieno são conhecidos na técnica. Numa incorporação, o polibutadieno pode ser um polibutadieno terminado por hidroxila não-ramificado que contém uma média de 1,8 a 2,0 grupos hidroxila terminais e tem um peso equivalente médio ponderal de 2250 a 6.000, preferivelmente de 2400 a 5800 e mais preferivelmente de cerca de 2275 a 5.500. Tais polibutadienos não-ramificados derivam de polimerização aniônica e podem ser produzidos de acordo com o procedimento da patente US nº 6.864.321.

[056] O componente (b) é um poliisocianato orgânico tendo uma média de 1,8 ou mais grupos isocianato por molécula. Preferivelmente, a funcionalidade isocianato é de cerca de 1,9 a 4, e mais preferivelmente de 1,9 a 3,5 e especialmente de 1,9 a 2,5. Os poliisocianatos apropriados incluem poliisocianatos aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos. De modo geral, preferem-se os poliisocianatos aromáticos com

base no custo, disponibilidade e propriedades conferidas ao poliuretano produto. Poliisocianatos exemplares incluem, por exemplo, diisocianato de m-fenileno, diisocianato de 2,4-e/ou 2,6-tolueno (TDI), os vários isômeros de diisocianato de difenil metano (MDI), 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de hexaidro-tolueno, MDI hidrogenado (MDI H₁₂), 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de metoxi fenila, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenila, 4,4'-diisocianato de dimetil difenil metano, triisocianato de 4,4',4''-trifenil metano, poli(fenil isocianatos de metileno), 2,4,6-triisocianato de tolueno, e 2,2'-5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetil difenil metano. Os poliisocianatos preferidos incluem MDI e derivados de MDI tais como produtos de MDI "líquido" modificados por biureto e MDI polimérico, bem como misturas dos isômeros 2,4-e 2,6- de TDI.

[057] Um poliisocianato de interesse particular é uma mistura de diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno contendo pelo menos 60% em peso do isômero 2,4-. Noutra incorporação, o poliisocianato é uma mistura de diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno contendo cerca de 80% em peso do isômero-2,4. Estas misturas de poliisocianatos são amplamente obteníveis e são relativamente baratas, no entanto até agora são difíceis de usar em processos de espuma VE em escala comercial devido a dificuldades no processamento da formulação de espuma.

[058] Numa incorporação adicional o poliisocianato tem uma funcionalidade média numérica de grupos isocianato maior que 2,1 e consiste, predominantemente, numa base ponderal, de um ou mais poliisocianatos da série de MDI.

[059] A quantidade de poliisocianato que tipicamente se usa é suficiente para prover um índice de isocianato de 70 a 115. Noutra incorporação o índice é de 85 a 110 e numa incorporação adicional de 85 a 105. O índice de isocianato são os equivalentes de isocianatos divididos pelos equivalentes totais dos materiais contendo hidrogênio reativo com isocianato, multiplicado por 100.

[060] A formulação de espuma inclui água, numa quantidade de cerca de 0,5 a cerca de 3,5 partes por 100 partes em peso do poliol ou da mistura de polióis. A invenção é de interesse particular em formulações nas quais o conteúdo de água é de cerca de 0,8 a cerca de 2,5 partes, especialmente de 1,0 a 2,25 parte, e numa incorporação adicional de 0,8 a 1,8 partes em peso por 100 partes em peso de poliol.

[061] O sistema reagente pode conter, opcionalmente, quantidades menores de até 10% em peso do sistema reagente total (mas tipicamente zero ou até menos que 5% em peso) de espécies reativas (formadoras de polímero), não incluindo quaisquer extensores de cadeia, reticuladores ou cargas reativas aqui descritos, diferentes daqueles acima especificados. Estes podem incluir espécies contendo aminas primárias e/ou secundárias, poliésteres polióis ou polióis diferentes daqueles acima descritos.

[062] Para catalisar reações formadoras de poliuretano conhece-se uma ampla variedade de materiais, incluindo aminas terciárias; fosfinas terciárias tais como triálquil fosfinas e dialquil benzil fosfinas; quelatos de vários metais tais como aqueles que podem ser obtidos de acetyl acetona, benzoyl acetona, trifluoroacetyl acetona, aceto acetato de etila e similares, com metais tais como Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr,

Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co e Ni; sais metálicos de ácidos fortes, tais como cloreto férrico, cloreto estânico, cloreto estanoso, tricloreto de antimônio, nitrato de bismuto e cloreto de bismuto; bases fortes tais como hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, alcóxidos e fenóxidos, vários alcoolatos e fenolatos metálicos tais como $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ e $Al(OR)_3$, nos quais R é alquila ou arila, e os produtos de reação dos alcoolatos com ácidos carboxílicos, beta-dicetonas e 2-(N,N-dialquilamino)álcoois; sais carboxilatos de metais alcalino-terrosos, Bi, Pb, Sn ou Al; e compostos de estanho tetravalente, e compostos de bismuto, antimônio ou arsênio trivalente ou pentavalente. Os catalisadores preferidos incluem catalisadores de amina terciária e catalisadores orgânicos de estanho. Exemplos de catalisadores de aminas terciárias obteníveis comercialmente incluem: trimetilamina, trietilamina, N-metil morfolina, N-etil morfolina, N,N-dimetil-benzilamina, N,N-dimetil-etanolamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,4-butanodiamina, N,N-dimetil-piperazina, 1,4-diazobiciclo-2,2,2-octano, bis(dimetilamino etil)éter, trietilenodiamina e dimetil alquilaminas onde o grupo alquila contém de 4 a 18 átomos de carbono. Frequentemente, usam-se misturas destes catalisadores de aminas terciárias. Exemplos de catalisadores de aminas obteníveis comercialmente incluem NIAXTM A1 e NIAXTM A99 (bis(dimetilamino etil)éter em propileno glicol obtenível de GE Advanced Materials, Silicones), NIAXTM B9 (N,N-dimetil-piperazina e N,N-dimetil-hexadecilamina num poli(óxido de alquilenos) poliol, obtenível de GE Advanced Materials, Silicones), DABCOTM 8264 (uma mistura de bis(dimetilamino etil)éter, trietilenodiamina e dimetil hidroxietilamina em

dipropileno glicol, obtenível de Air Products and Chemicals), e DABCOTM 33LV (trietilenodiamina em dipropileno glicol, obtenível de Air Products and Chemicals), NIAXTM A-400 (uma amina terciária/sal carboxílico patenteada e bis(2-dimetilamino etil)éter em água e um composto de hidroxila patenteado, obtenível de GE Advanced Materials, Silicones); NIAXTM A-300 (uma amina terciária/sal carboxílico patenteada e trietilenodiamina em água, obtenível de GE Advanced Materials, Silicones); POLYCATTM 58 (um catalisador de amina patenteado obtenível de Air Products and Chemicals), POLYCATTM 5 (pentametil dietileno triamina, obtenível de Air Products and Chemicals) e POLYCATTM 8 (N,N-dimetil ciclohexilamina, obtenível de Air Products and Chemicals).

[063] São exemplos de catalisadores orgânicos de estanho: cloreto estânico, cloreto estanoso, octoato estanoso, oleato estanoso, dilaurato de dimetil estanho, dilaurato de dibutil estanho, outros compostos orgânicos de estanho da fórmula $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, na qual R é alquila ou arila e n é 0-2, e similares. De modo geral, usam-se catalisadores orgânicos de estanho juntamente com um ou mais catalisadores de aminas terciárias, se de modo algum usados. Os catalisadores orgânicos de estanho de interesse obteníveis comercialmente incluem catalisadores DABCOTM T-9 e T-95 (ambos composições de octoato estanoso, obteníveis Air Products and Chemicals).

[064] Tipicamente, usam-se os catalisadores em pequenas quantidades, por exemplo, cada catalisador sendo empregado de cerca de 0,0015 a cerca de 5% em peso da composição de poliol derivado de óleo natural. A quantidade depende do catalisador ou mistura de catalisadores, do balanço desejado das reações de gelificação e expansão para equipamento específico, da

reatividade dos polióis e isocianato bem como de outros fatores familiares daqueles habilitados na técnica.

[065] Numa incorporação adicional, para melhorar o processamento e permitir o uso de índices de isocianato maiores, pode-se adicionar, na mistura reagente, aditivos (e) tais como aqueles descritos na publicação WO 2008/021034, a divulgação da qual aqui se incorpora por referência. Tais aditivos incluem (1) sais de metais alcalinos ou de metais de transição de ácidos carboxílicos; (2) compostos de 1,3,5-tris alquil- ou 1,3,5-tris(N,N-dialquil amino alquil)-hexaidro-s-triazina; e (3) sais carboxilatos de compostos de amônio quaternário.

[066] Quando usados, tais aditivos são geralmente usados numa quantidade de cerca de 0,01 a 1 parte por 100 partes em peso de componente (a).

[067] Geralmente, dissolve-se o aditivo componente (e) em pelo menos um outro componente da mistura reagente. De modo geral, não se prefere dissolvê-lo no poliisocianato.

[068] Vários componentes adicionais podem ser incluídos na formulação de espuma viscoelástica. Estes incluem, por exemplo, extensores de cadeia, reticuladores, tensoativos, plastificantes, cargas, supressores de fumaça, fragrâncias, reforços, tinturas, corantes, pigmentos, conservantes, mascaramentos de odor, agentes físicos de expansão, agentes químicos de expansão, retardadores de chama, agentes desmoldantes internos, biocidas, antioxidantes, estabilizadores de UV, agentes antiestáticos, agentes tixotrópicos, promotores de aderência, abridores de células, e combinações destes.

[069] A composição capaz de formar espuma pode conter um

abridor de células, extensor de cadeia ou reticulador. Quando se usam estes materiais, eles são tipicamente empregados em pequenas quantidades tais como de até 10 partes, especialmente de até 2 partes em peso por 100 partes em peso de poliol ou de mistura de polióis. Um extensor de cadeia é um material que tem dois grupos reativos com isocianato/molécula, enquanto que um reticulador contém em média mais que dois grupos reativos com isocianato/molécula. Em qualquer um dos casos, o peso equivalente por grupo reativo com isocianato pode variar de cerca de 30 a menos que 100, e, geralmente é de 30 a 75. Os grupos reativos com isocianato são preferivelmente grupos álcool alifático, amina primária ou amina secundária, sendo os grupos álcool alifático particularmente preferidos. Exemplos de extensores de cadeia e reticuladores incluem alquilenos glicólicos tais como etileno glicol, 1,2- e 1,3-propileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, e similares; glicol éteres tal como dietileno glicol.

[070] Pode-se incluir um tensoativo na formulação de espuma viscoelástica para ajudar a estabilizar a espuma quando ela expande e cura. Exemplos de tensoativos incluem tensoativos não-iônicos e agentes umectantes tais como aqueles preparados pela adição sequencial de óxido de propileno e depois óxido de etileno em propileno glicol, silicones orgânicos sólidos ou líquidos, e poli(glicol etilênico) éteres de álcoois de cadeias longas. Também podem ser usados tensoativos iônicos tais como sais de aminas ou de alcanolaminas de ésteres sulfato de alquil ácidos de cadeia longa, ésteres alquil sulfônicos e ácidos alquil aril sulfônicos. Preferem-se os tensoativos preparados pela adição

sequencial de óxido de propileno e depois óxido de etileno em propileno glicol, como são os silicones orgânicos sólidos ou líquidos. Exemplos de tensoativos de silicones orgânicos incluem copolímeros de polissiloxano/poliéter obteníveis comercialmente tal como TEGOSTAB (denominação comercial de Goldschmidt Chemical Corp.) B-8462 e B-8404, e tensoativos DC-198 e DC-5043, obteníveis de Dow Corning, e NIAXTM 627 de OSi Specialties.

[071] Quando se usa um tensoativo, ele está tipicamente presente numa quantidade de 0,0015 a 1 parte em peso por 100 partes em peso de poliol ou mistura de polióis.

[072] Na composição de espuma viscoelástica também pode estar presente uma ou mais cargas. Uma carga ajuda modificar as propriedades reológicas da composição de maneira vantajosa, reduz custo e confere propriedades físicas benéficas à espuma. As cargas apropriadas incluem materiais particulados orgânicos e inorgânicos que são estáveis e não fundem em temperaturas encontradas durante a reação formadora de poliuretano. Exemplos de cargas apropriadas incluem caulim, montmorilonita, carbonato de cálcio, mica, volastonita, talco, termoplásticos de temperatura de fusão elevada, poeira e cinzas, negro de fumo, dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de cromo, corantes de azo/diazo, ftalocianinas, dioxazinas e similares. A carga pode conferir propriedades tixotrópicas à composição de poliuretano capaz de formar espuma. Sílica coloidal pirogenada é um exemplo de tal carga.

[073] Também podem ser incluídas partículas reativas no sistema reagente para modificar as propriedades da espuma viscoelástica. Tais sistemas reagentes incluem polióis de

copolímeros tais como aqueles contendo estireno/acrilonitrila (SAN), polióis de dispersão de poli Harnstoff (PHD) e produtos de poliadição de poliisocianato (PIPA), por exemplo, tais como ensinados em "Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", Repra Technology Limited (20050, pp. 185-227.

[074] Quando usadas, as cargas constituem, vantajosamente, de cerca de 0,5 a cerca de 30%, especialmente de cerca de 0,5 a cerca de 10% em peso da composição.

[075] Embora não se use, geralmente, nenhum agente de expansão adicional (diferente de água) na composição de poliuretano capaz de formar espuma, está dentro da abrangência da invenção incluir um agentes de expansão físico ou químico adicional. Entre os agentes físicos de expansão são supercríticos CO₂ e vários hidrocarbonetos, fluorocarbonetos, hidrocarbonetos fluorados, hidrocarbonetos clorados (tal como cloreto de metileno), clorofluorocarbonetos e hidrocarbonetos fluoro-clorados. Os agentes químicos de expansão são materiais que se decompõem ou reagem (com grupos diferentes de isocianato) em temperaturas elevadas para produzir dióxido de carbono e/ou nitrogênio.

[076] A espuma VE pode ser preparada pelo chamado processo de estoque de placa, ou por vários processos de moldagem. Num processo de estoque de placa, os componentes são misturados e vertidos numa região ou através de outra região onde a formulação reage, expande livremente em pelo menos uma direção e cura. Os processos de estoque de placa são geralmente operados continuamente em escalas comerciais.

[077] Num processo de estoque de placa, os vários

componentes são introduzidos individualmente ou em várias subcombinações numa cabeça de misturação, onde eles são misturados e distribuídos. De modo geral, as temperaturas estão na faixa de 15 a 35°C antes da misturação. Tipicamente, a mistura distribuída expande e cura sem aplicação de calor. No processo de estoque de placas, a mistura reagente expande livremente ou em limitação mínima (tal como pode ser aplicada devido ao peso de uma película ou folha de cobertura).

[078] Também é possível produzir a espuma viscoelástica por um processo de moldagem, introduzindo a mistura reagente num molde fechado onde ela expande e cura.

[079] As espumas viscoelásticas preparadas de acordo com a invenção são úteis numa variedade de aplicações de embalagens e acolchoamento, tais como colchões, incluindo camadas superiores de colchões, travesseiros, embalagens, revestimentos de para-choques, equipamentos esportivos e médicos, revestimentos de capacetes, assentos de pilotos, fones de ouvido, e várias aplicações de amortecimento de ruídos e vibrações. As aplicações de amortecimento de ruídos e vibrações são de interesse particular para a indústria de transportes, tais como em aplicações automotivas.

[080] Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar a invenção, mas ele não tem a intenção de limitar a abrangência da mesma. Todas as partes e porcentagens estão em peso salvo se indicado diferentemente.

[081] Uma descrição das matérias-primas usadas nos exemplos é como se segue.

[082] O Poliol A é um poliéter poliol de óxido de propileno de peso equivalente 336 e de funcionalidade 3, obtível comercialmente de The Dow Chemical Company com

denominação comercial VORANOL 3150.

[083] O Poliol B é um copolímero aleatório de óxido de etileno e de óxido de propileno de peso equivalente aproximado de 1800 e funcionalidade 6,9 obtenível comercialmente de The Dow Chemical Company com denominação comercial de poliol VORANOL 4053.

[084] O Poliol C é um poliol de alimentação toda de óxido de etileno de funcionalidade 3, com um EW de aproximadamente 208.

[085] O Poliol D é um poliol de alimentação mista de polioxietileno/polioxipropileno iniciado por glicerina (8% em peso de EO) tendo um peso equivalente de aproximadamente 994 obtenível de The Dow Chemical Company com denominação comercial VORANOL 3010.

[086] O Monol A é um monol todo de óxido de butileno tendo um peso equivalente de aproximadamente 4.000.

[087] O Diol A é um polibutadieno diol com um peso equivalente aproximado de 5.000 obtenível de Sartomer como KRASOLTM LBH 10000.

[088] O Tensoativo A é um tensoativo de silicone orgânico vendido comercialmente por OSi Specialties como tensoativo NIAX[®] L-627.

[089] O Catalisador de estanho A é um catalisador de octoato estanoso obtenível comercialmente de Air Products and Chemicals como catalisador DABCO[®] T-9.

[090] O catalisador de amina A é uma solução de bis(dimetilamino etil)éter em dipropileno glicol, fornecido comercialmente como catalisador DABCO[®] BL11 por Air Products and Chemicals, Inc.

[091] O Catalisador de amina B é uma solução a 33% de

trietilenodiamina em dipropileno glicol, obtenível comercialmente de Air Products and Chemicals como DABCO[®] 33LV.

[092] TDI 80 é uma mistura 80/20 dos isômeros 2,4- e 2,6- de diisocianato de tolueno obtenível de The Dow Chemical Company.

Métodos de teste

[093] Salvo se especificado diferentemente, medem-se as propriedades de espuma de acordo com a norma ASTM 3574-05.

Exemplos 1 a 7 e Controle (C1)

[094] Preparam-se as espumas misturando primeiro os polióis, água e catalisadores de amina numa cabeça de misturação de taxa elevada de cisalhamento. As temperaturas dos componentes são de aproximadamente 22°C. Esta mistura é depois misturada da mesma maneira com o tensoativo e o catalisador de estanho, e depois a mistura resultante é misturada, novamente da mesma maneira, com o poliisocianato. A mistura final é imediatamente vertida numa caixa aberta e permitida reagir sem aplicação de calor. Os pesos de formulações são de 2000-2700 g. As formulações usadas para produzir espuma de poliuretano são dadas na Tabela 1. O Exemplo C1 é uma espuma de controle a base de uma formulação para produção de uma espuma viscoelástica. As formulações curadas são envelhecidas por um mínimo de sete dias e tomadas para teste de propriedades. As propriedades das espumas produzidas são dadas na Tabela 2.

[095] Os dados mostram que as espumas a base da presente invenção têm bom fluxo de ar e baixa deflexão de força de compressão de 25%. As espumas da presente invenção têm também um bom fator de suporte, mostrando melhor suporte quando

comparadas à de uma formulação no mesmo índice.

Tabela 1

	1C	1	2	3	4	5	6	7
Poliol A	95	55	55	55	55	55	55	55
Poliol B	5	0	0	0	0	0	0	
Poliol C	0	25	25	25	25	25	25	25
Poliol D	0	10	10	10	10	10	10	10
Monol A	0	10	10	10	10	10	10	
Diol A								10
H ₂ O	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
Tensoativo A	1	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Catalisador de amina A	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Catalisador de amina B	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,20
Catalisador de estanho A	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0
Total	102,73	102,52	102,52	102,52	102,52	102,52	102,52	102,50
Índice de isocianato	90	90	92	94	96	98	100	90
T-80	33,27	34,13	34,88	35,64	36,40	37,16	37,92	34,13
Massa total	136,0	136,6	137,4	138,2	138,9	139,7	140,4	136,63

Tabela 2

	1C	1	2	3	4	5	6	7
Resistência à tração (psi) (6,8948 kPa)	7,1	1,48	3,76	4,75	9,39	10,44	10,3	4,23
% de elongação	121,22	77,99	92,99	102,35	127,24	113,05	117,7	174
Resistência à ruptura (pli) (0,1786 kg/m)	0,91	0,29	0,51	0,76	1,29	1,24	1,55	0,53
Fluxo de ar (scfm) (0,4720 L/s)	0,23	6,17	4,46	3,70	2,73	2,35	3,00	0,60
Densidade (pcf) (16,02 kg/m ³)	4,15	4,06	3,55	3,43	3,44	3,49	3,81	5,29
Tempo de recuperação (s)	5,5	2,00	3,00	3,00	2,00	2,00	2,0	
Carga CFD @ 25% (lbf) (0,4536 kgf)	3,79	0,71	1,37	1,76	2,77	4,76	3,24	1,04
Carga CFD @ 65% (lbf) (0,4536 kgf)	8,3	2,58	3,92	4,67	6,35	10,18	7,0	4,35
Carga CFD @ 75% (lbf) (0,4536 kgf)	15,77	5,23	7,51	8,81	11,49	17,76	12,48	9,34
Fator de suporte	2,2	3,62	2,85	2,66	2,29	2,14	2,16	4,18
Resiliência média (%)	4,0	6,00	8,00	8,00	6,00	4,00	5,6	1
Deformação por compressão de 75%	2,41	1,20	0,68	0,48	0,37	0,18	0,4983	8
Deformação por compressão de 90%	1,89	1,42	0,85	0,68	0,42	0,22	0,5037	

[096] As Figuras 7 e 8 mostram gráficos de E' e $\tan \delta$ da espuma de controle e da espuma do Exemplo 6 medidos por DMTA. Mede-se DMTA usando reômetro RSA III de TA Instruments com acessório fixo de geometria de tensão/compressão cilíndrico. O tipo de teste é um método de rampa de temperatura dinâmica com a temperatura inicial de $-115,0^{\circ}\text{C}$ e uma temperatura final de 250°C numa taxa de rampa de $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

[097] Os gráficos mostram que a espuma da presente invenção tem um amplo perfil de $\tan \delta$ com uma $\tan \delta$ maior que 0,3 de 0 a 40°C . Os gráficos mostram também que há mudança substancial na T_g contra o controle. O módulo elástico das espumas da invenção mostra um módulo aumentado (rigidez) e, no entanto, a sensação de maciez ao toque medido por CFD de 25%. Usa-se $\tan \delta$ para designar a tangente do ângulo de fase entre uma tensão aplicada e reposta de deformação em análise dinâmico-mecânica. Valores elevados de $\tan \delta$ implicam que há um componente muito viscoso no comportamento de material e por isso observar-se-á forte amortecimento de qualquer perturbação. Determina-se $\tan \delta$ usando o mesmo equipamento e metodologia descritos para módulo elástico. A Tabela 3 dá propriedades adicionais da espuma, incluindo E' para razões de CFD de 25% normalizadas para as densidades de espuma. As espumas da presente invenção mostram ter um E' substancialmente maior para razões de CFD de 25% que a da espuma de controle.

Tabela 3

	1C	1	2	3	4	5	6	7
Fluxo de ar (scfm) (0,4720 L/s)	0,23	6,17	4,46	3,70	2,73	2,35	3,00	0,60
Densidade (pcf) (16,02 kg/m ³)	4,15	4,06	3,55	3,43	3,44	3,49	3,81	5,29
Tempo de recuperação (s)	6	2	3	3	2	2	2	
Carga CFD @ 25% (lbf) (0,4536 kgf)	3,79	0,71	1,37	1,76	2,77	4,76	3,24	1,04
Fator de suporte	2,2	3,62	2,85	2,66	2,29	2,14	2,16	4,18
Resiliência média (%)	4,0	6,00	8,00	8,00	6,00	4,00	5,6	1
CFD de 25% (psi)	0,24	0,04	0,09	0,11	0,17	0,30	0,25	0,065
CFD de 25% normalizado (psi/pcf) (0,430 kPa-m ³ /kg	0,057	0,011	0,024	0,032	0,050	0,086	0,066	
E'@20°C (psi) (6,8948 kPa)	1,70	4,58	3,38	4,98	11,42	13,11	10,06	7.77
E'@20°C normalizado (psi/pcf) (0,430 kPa-m ³ /kg	0,410	1,129	0,954	1,450	3,325	3,762	2,641	
E'@20°C normalizado/CFD 25%	7	104	39	45	66	44	40	
E' (psi)/CFD 25% (psi)	7,1	114,5	37,6	45,3	67,2	45,9	40,2	120

[098] Embora o anterior refira-se a incorporações da presente invenção, outras e adicionais incorporações da invenção podem ser planejadas sem se afastar da abrangência básica da mesma, e se determina a abrangência da presente invenção pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliol, caracterizada pelo fato de compreender:

(a1) de 30% a 80% em peso de pelo menos um polioxipropileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol, tendo um peso equivalente médio entre 100 e 2000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição de que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxipropileno será de pelo menos 70% em peso do poliol; Sendo que o poliol (a1) compreende dois polióis separados (a1a) tendo um peso equivalente de 200 a 700, e (a1b) tendo um peso equivalente maior que 700 a 2000, sendo que o poliol (a1a) compreende de 5% a 79% em peso da composição poliol e o poliol (a1b) compreende de 1 a menos que 25% em peso da composição de poliol;

(a2) de 5 a 50 por cento em peso de um polioxietileno ou polioxietileno/polioxipropileno poliol tendo um peso equivalente médio entre 100 e 1000 e uma funcionalidade hidroxil nominal média de 2-4, com a condição de que se o poliol for polioxietileno/polioxipropileno poliol, o conteúdo de polioxietileno será de pelo menos 70% em peso do poliol;

(a3) de 1 a 20% em peso de:

(i) um monol ou mistura de monóis tendo um peso equivalente médio maior ou igual a 500, sendo que o monol ou mistura de monóis compreende >60% em peso de um polioxiálquilenol, no qual o óxido de álquilenol contém 4 ou mais átomos de carbono;

(ii) um polioxiálquilenol poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 4, um peso equivalente de 500 a 3000, sendo que o óxido de álquilenol contém mais que 60% em peso de óxidos de álquilenol tendo 4 ou mais átomos de carbono;

(iii) um polibutadieno tendo um peso equivalente de 2250 a 6000; ou

(iv) uma combinação dos mesmos.

2. Composição de poliol, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o componente (a3) ser um monol derivado de um óxido de alquilenos tendo de 4 a 20 átomos de carbono e o monol ter um peso molecular de 1.000 a 7.000 Daltons.

3. Sistema reagente para a preparação de uma espuma de poliuretano viscoelástica, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) uma composição de poliol conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1 ou 2;

(b) uma composição de poliisocianato;

(c) de 0,5 a 3,5% em peso de água com base no peso total de (a) e, opcionalmente (d) aditivos e auxiliares conhecidos *per se*, e o índice de isocianato ser de 70 a 115.

4. Sistema reagente, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ser uma mistura de isômeros 2,4 e 2,6 de TDI.

5. Sistema reagente, de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado pelo fato de o poliisocianato ter uma funcionalidade numérica média de grupos isocianato maior que 2,1 e consistir, predominantemente, numa base ponderal de um ou mais poliisocianatos da série de MDI.

6. Sistema reagente, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 3 a 5, caracterizado pelo fato de a composição compreender ainda (e) uma quantidade eficaz de um aditivo suficiente para reduzir o tempo de extração da

mistura reagente, e o aditivo ser selecionado de:

- (1) sais de metais alcalinos ou de metais de transição de ácidos carboxílicos;
- (2) compostos de 1,3,5-tris alquil- ou 1,3,5-tris(N,N-dialquil amino alquil)-hexaidro-s-triazina; e
- (3) sais carboxilatos de compostos de amônio quaternário, sendo que se dissolve o aditivo em pelo menos outro componente da mistura reagente.

7. Espuma de poliuretano viscoelástica, caracterizada pelo fato de ser produzido com o sistema reagente conforme definido por qualquer uma das reivindicações de 3 a 6.

8. Espuma, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de exibir uma resiliência de não mais que 15% medida de acordo com o teste de rebote de esfera de ASTM D-3574-H.

9. Processo para preparar uma espuma de poliuretano viscoelástica, caracterizado pelo fato de compreender (A) formar uma mistura reagente incluindo pelo menos (a) um componente reativo com isocianato compreendendo a composição de polioliol conforme definida por qualquer uma das reivindicações 1 ou 2; (b) pelo menos um poliisocianato; (c) água numa quantidade de 0,5 a 3,5 por cento em peso de (a); e (d) aditivos e auxiliares opcionais conhecidos per se; e (B) submeter a mistura reagente a condições suficientes para fazer com que a mistura reagente expanda e cure para formar uma espuma de poliuretano viscoelástica.

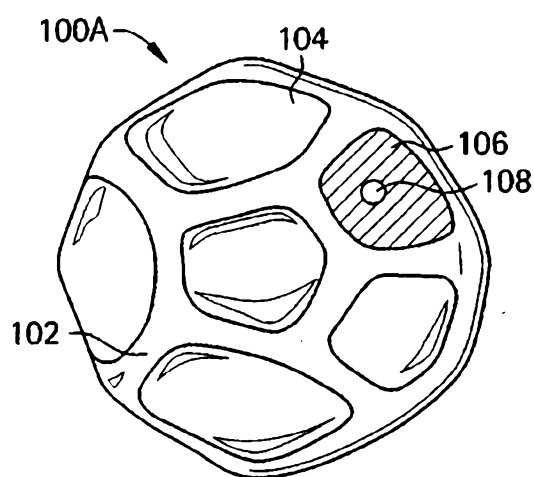


FIG.1A
TÉCNICA ANTERIOR

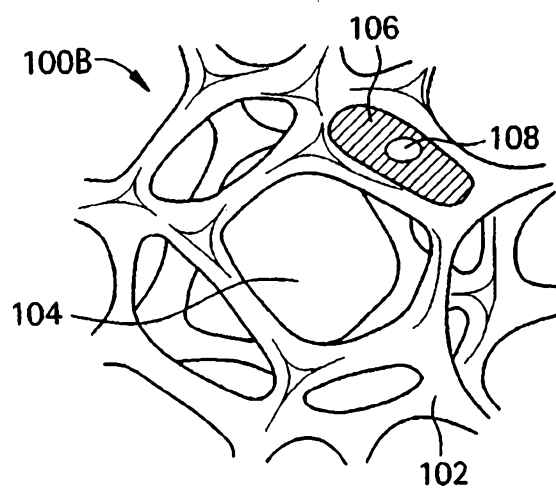


FIG.1B
TÉCNICA ANTERIOR

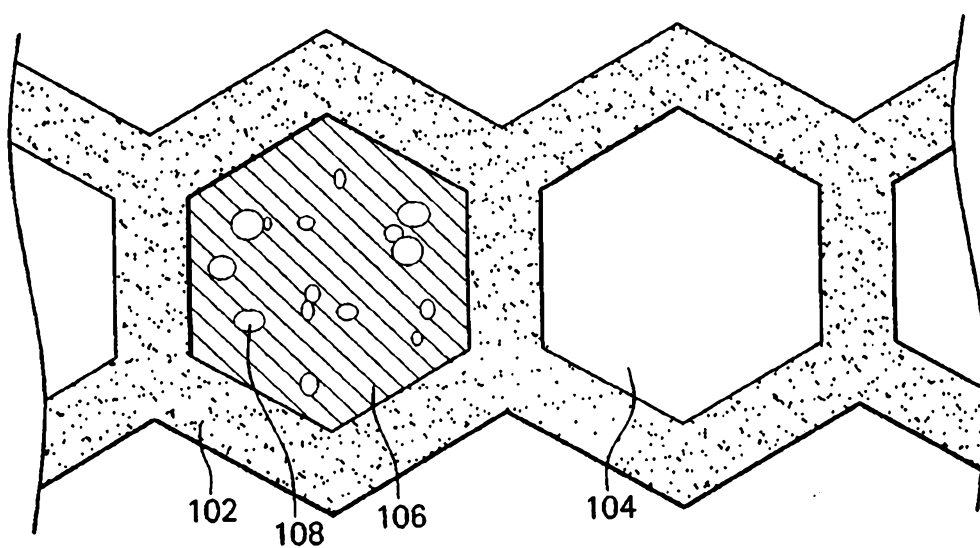


FIG.2
TÉCNICA ANTERIOR

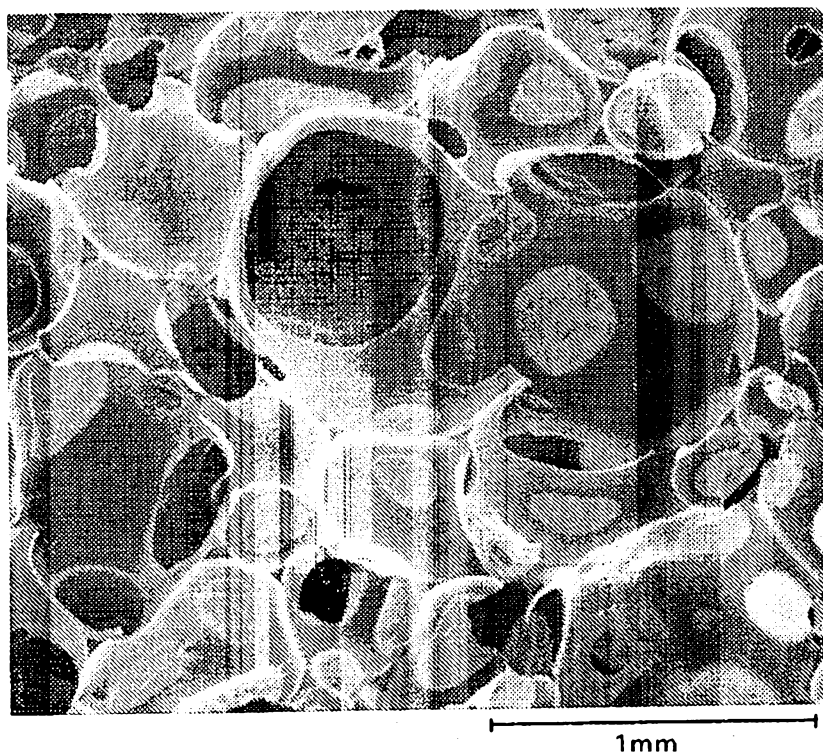


FIG.3
TÉCNICA ANTERIOR

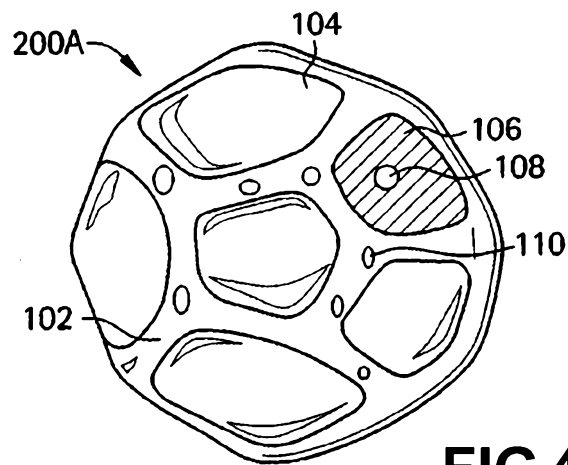


FIG. 4A

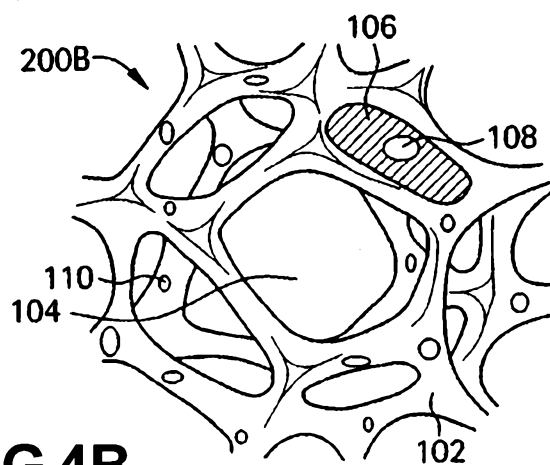


FIG. 4B

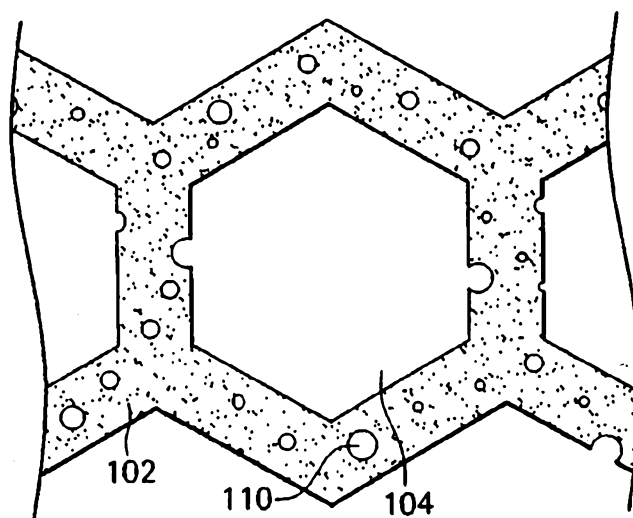


FIG. 5

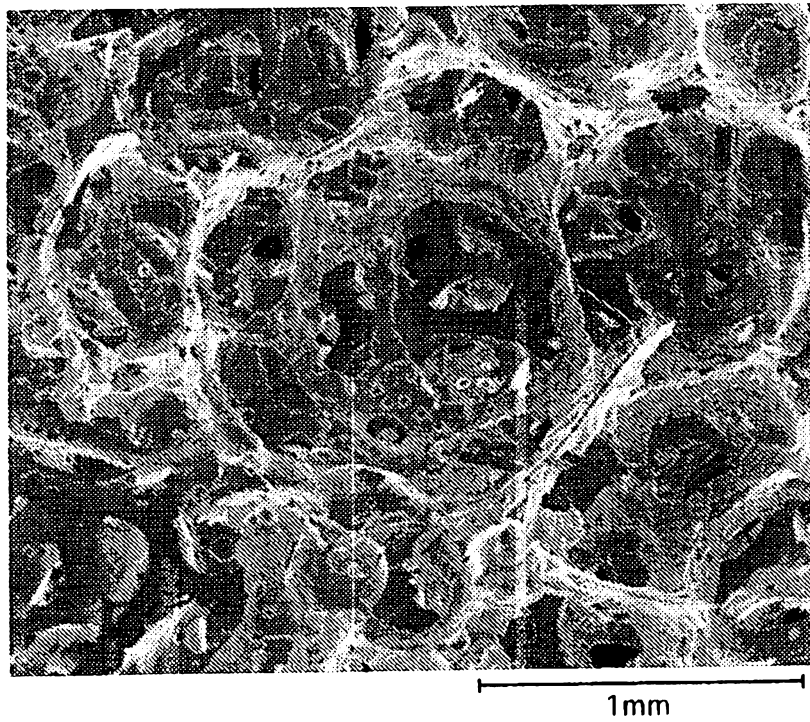


FIG.6A

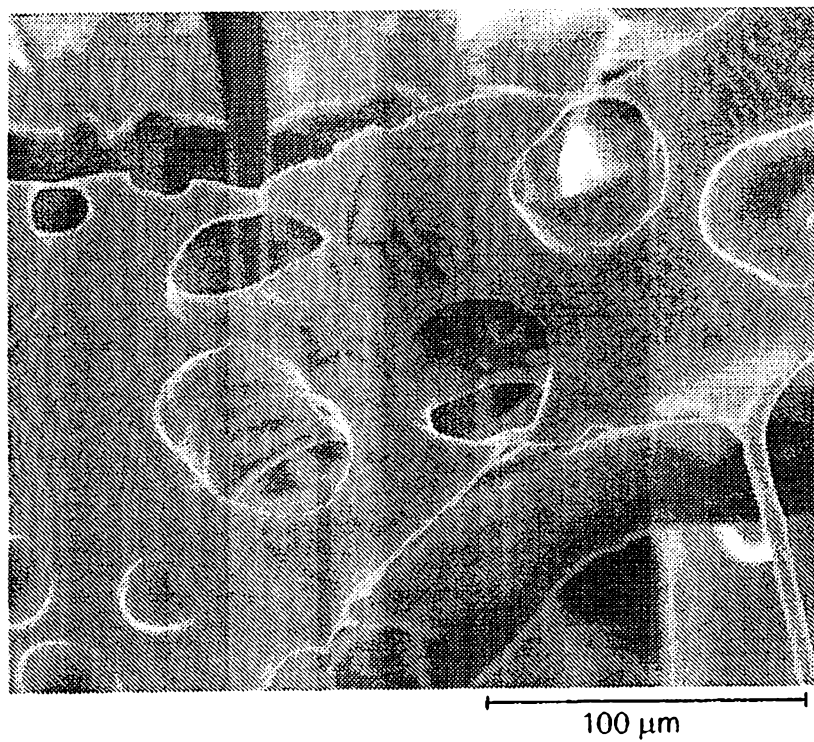


FIG.6B

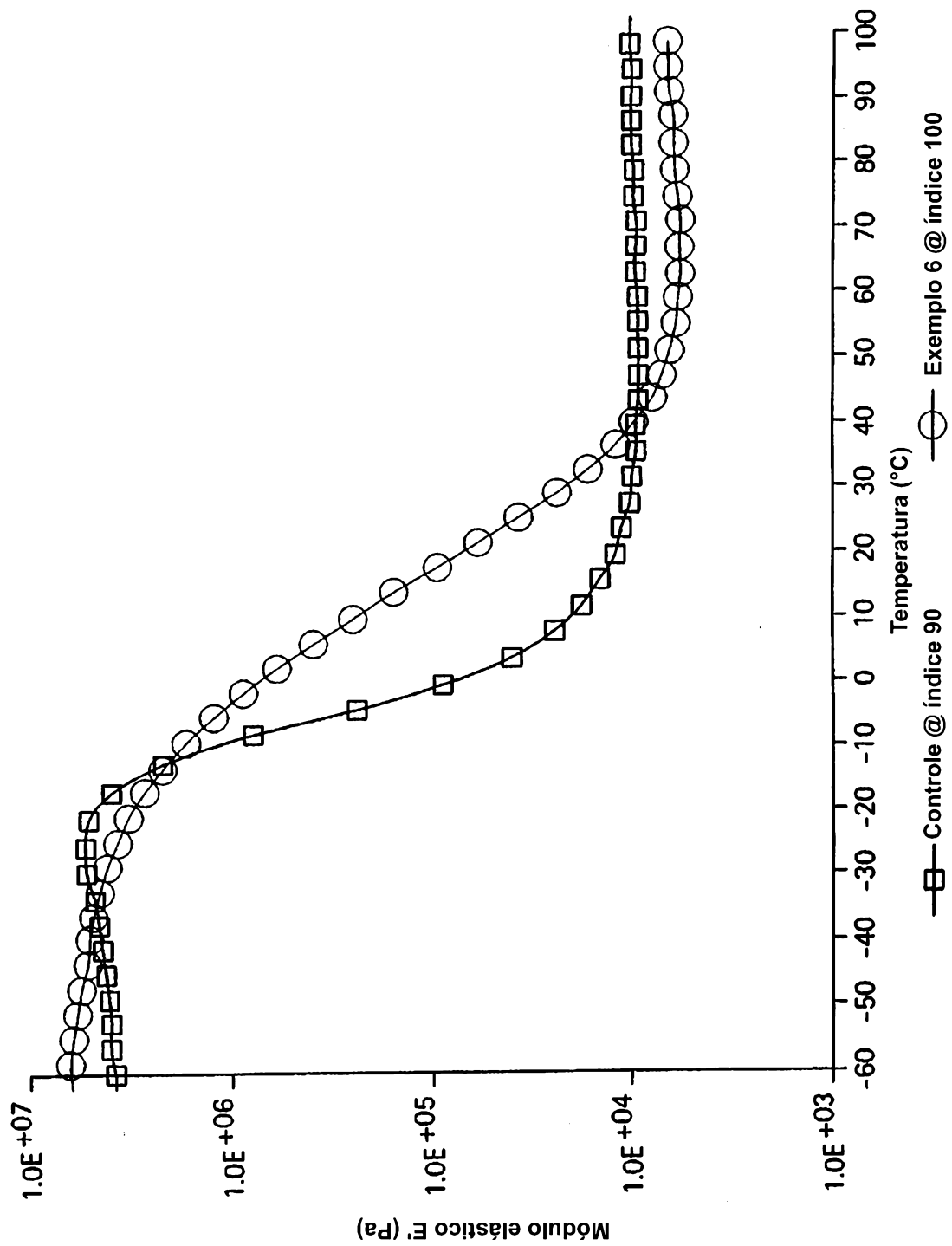


FIG.7

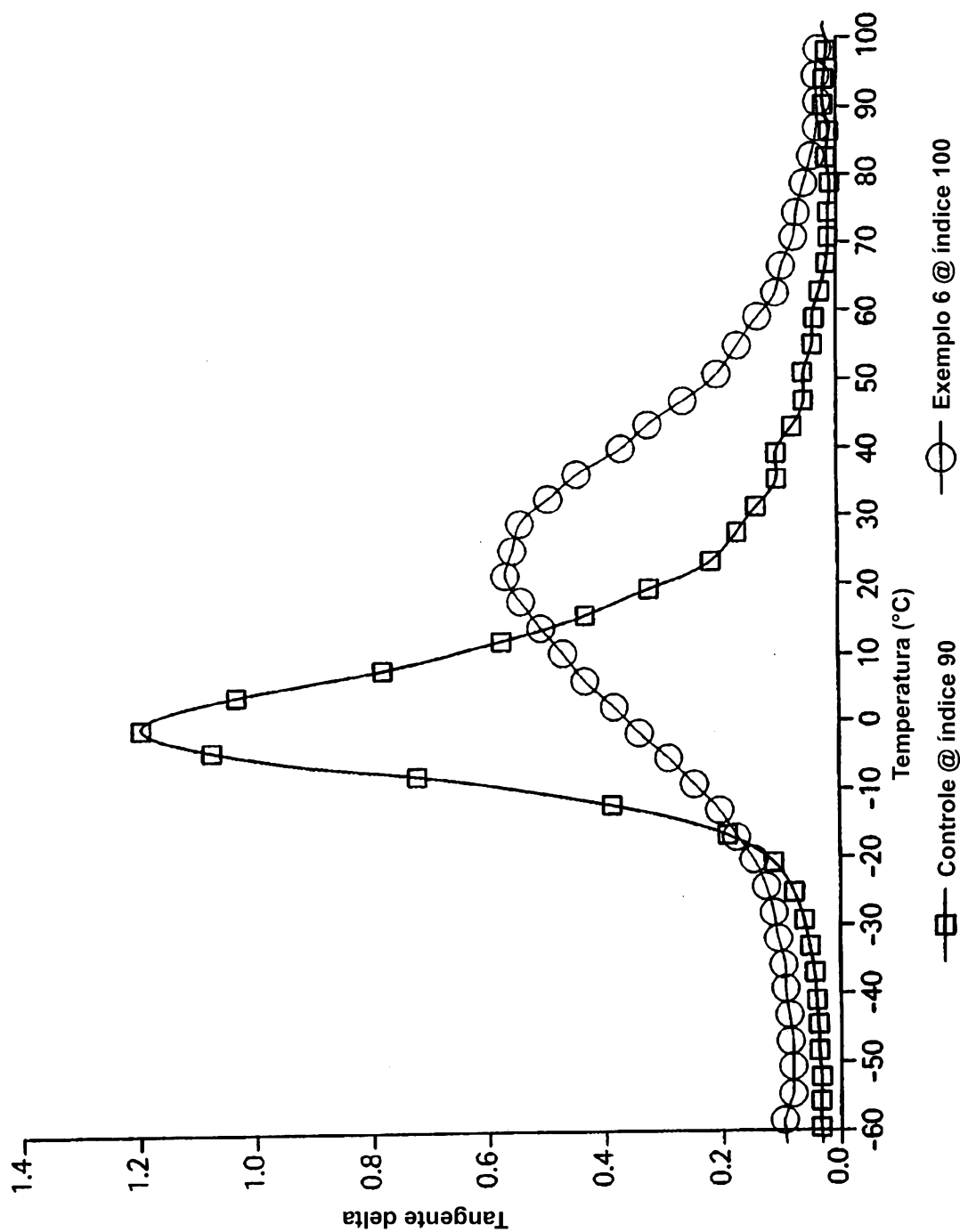


FIG.8