



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 87675 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)
C08G018/22 A

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i>	1988.06.08	(73) <i>Titular(es):</i>	IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC. IMPERIAL CHEMICAL HOUSE MILLBANK, LONDON SW1P 3JF	GB
(30) <i>Prioridade:</i>				
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i>	1989.12.29	(72) <i>Inventor(es):</i>	BEREND ELING ERIC HUYGENS	BE BE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i>	05/94 1994.05.11	(74) <i>Mandatário(s):</i>	JOÃO DE ARANTES E OLIVEIRA RUA DO PATROCÍNIO 94 1350 LISBOA	PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS COMPÓSITOS QUE CONTÉM ESPUMAS DE POLI-URETANO SEMI-RÍGIDAS

(57) *Resumo:*

[Fig.]



Memória descritiva referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London, SW1P 3JF, Inglaterra, (inventores: Berend Eling e Eric Huygens, residentes na Bélgica), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS COMPOSTOS QUE CONTÊM ESPUMAS DE POLI-URETANO SEMIRÍGIDAS".

MEMÓRIA DESCRITIVA

A presente invenção refere-se a produtos compostos contendo espumas de poli-uretano semi-rígidas e métodos para a sua produção.

O fabrico de espumas de poli-uretano foi bem determinado há mais de 30 anos, sendo o método usual o de fazer reagir um poli-isocianato orgânico com um poli-ol orgânico em presença de um agente espumante e, geralmente, outros aditivos benéficos como os agentes catalisadores e tensioactivos.

Por escolha apropriada dos componentes e de condições, fabricam-se espumas que variam nas suas características desde o tipo flexível macio utilizado em aplicações em decoração até ao tipo rígido duro utilizado como elementos estruturais. Assim, as espumas flexíveis são geralmente fabricadas a partir de dióis ou trióis poli-méricos possuindo números de hidróxidos de entre 20 e 80



utilizando a água como o principal agente espumante. A densidade de reticulação mais elevada exigida nas espumas rígidas é proporcionada pela utilização de poliols e/ou poliisocianatos de elevada funcionalidade e aqui o principal agente espumante é geralmente um hidrocarboneto halogenado como o tricloro-fluoro-metano.

Entre os extremos de flexibilidade por um lado e a rigidez por outro, existe um outro tipo de espuma geralmente classificado de semi-rígido. Estas espumas, que utilizadas como materiais amortecedores de choque em compartimentos de passageiros de automóveis e outros, são geralmente produzidas por reacção de um poliisocianato com uma mistura de um poliol de espuma flexível e um agente de reticulação como o trimetilol-propano.

Embora a produção de todas as espumas de poli-uretano, flexíveis, rígidas ou semi-rígidas, envolva a mesma reacção química básica, entre os grupos de isocianatos e os grupos hidróxidos, cada tipo de espuma apresenta problemas diferentes ao fabricante. As diferenças estão muitas vezes associadas com o equilíbrio que deve sempre ser alcançado entre a produção de gás e a gelificação dos polímeros. Por exemplo, o equilíbrio num sistema de espumas flexíveis expansíveis na água é diferente daquele num sistema de espumas rígidas de elevada reticulação expansíveis num solvente. Muitos destes problemas podem ser resolvidos, pelo menos em parte, por uma selecção apropriada de agentes auxiliares, por exemplo catalisadores, agentes tensioactivos, estabilizadores e análogos.

Os catalizadores convencionalmente utilizados na produção de espumas de poli-uretano são aminas terciárias. De entre o grande número que foi proposto podem mencionar-se as aminas alifáticas de baixo peso molecular tais como tri-etilamina, aminas alifáticas de cadeia longa como N,N-dimetil-cetil-amina, aminas ciclo-alifáticas tais como N,N-dimetil-ciclo-hexilamina, aminas arilalifáticas tais como N,N-dimetil-benzilamina, aminas reactivas com isocianatos tais como N,N-dimetil-amino-etanol, poliaminas tais



como bis-(2-dimetil-amino-etil)éter e compostos heterocíclicos mais complexos tais como N-etil-morfolina, N,N'-di-etil-piperazina e 1,4-diazobiciclo/2.2.2/octano. Os compostos de estanho tais como octoato estanhoso e dilaurato de dibutil-estanho são também largamente utilizados como catalizadores, muitas vezes em conjunção com aminas terciárias.

Em complemento às aminas terciárias, conhecem-se outros materiais básicos para catalizar a formação de uretano e muitos desses materiais têm sido propostos como alternativa às aminas que possuem, muitas vezes, cheiros desagradáveis. Como exemplos destes materiais incluem-se os sais metálicos alcalinos de ácidos carboxílicos mas, embora certos sais, por exemplo o acetato de potássio, tenham sido utilizados como catalizadores de trimerização em formulações de espumas de poli-isocianurato, não têm sido utilizados em qualquer quantidade apreciável em sistemas de uretano convencionais.

Propuseram-se outros sais como catalisadores para a produção de espumas. Assim, a patente GB-A-2 064567 descreve um processo para a produção de espuma de poli-isocianurato rígida pela reacção de um poli-isocianato com um produto da reacção de um anidrido de ácido carboxílico dibásico e um poliéter poliol, estando o último parcialmente na forma de um alcoolato metálico alcalino-terroso ou metálico alcalino. Visto que o produto da reacção pode funcionar simultaneamente como um componente de poliol e um catalisador de trimerização suplanta-se o problema da utilização de um carboxilato que possui apenas uma limitada solubilidade nos polióis geralmente utilizados em formulações de poli-isocianurato.

A Patente Europeia A-022 0 697 diz respeito a um problema bastante diferente, nomeadamente à produção de espumas de poli-uretano flexíveis com uma estabilidade de espuma aperfeiçoada a partir de formulações possuindo uma quantidade em água. Esta publicação descreve formulações contendo como "modificador de espu-



ma" um sal metálico alcalino ou metálico alcalino-terroso de ácido Brönsted possuindo um pka maior que 1. Como exemplos de modificadores de espuma apropriados existem os hidróxilos e alcóxidos metálicos alcalinos e alcalino terrosos sais metálicos alcalinos ou alcalino terrosos de certos ácidos inorgânicos e carboxilatos metálicos alcalinos ou alcalino terrosos que podem ser acetatos simples, por exemplo, ou os sais de ácidos carboxílicos mais complexos que podem ser obtidos ao fazer reagir um anidrido cíclico de um ácido dicarboxílico com um dos grupos hidróxilos de um poliol de base.

Uma outra desvantagem que pode surgir com as aminas terciárias, para além do problema do cheiro, é a migração para materiais adajacentes. Assim, as espumas semi-rígidas incluídas numa camada de material plástico tal como o cloridrato de polivinilo plastificado são actualmente largamente utilizadas como protectores de acidentes para automóveis, isto é o amplo painel moldado circundando os instrumentos situado em frente do condutor e do passageiro do banco da frente. Nestes protectores verifica-se muitas vezes que a a camada de PVC em contacto com a espuma se torna descolorada e crê-se que esta descoloração é a migração da amina terciária da espuma para o PVC seguida de reacção da amina com o PVC e/ou o plastificador. Este problema tem sido discutido por wilson et al. (Rubber and Plastics International, vol. 13, Nº 1, página 23, Fevereiro 1988) que concluíram da necessidade de uma cooperação estreita entre as indústrias de PVC e poli-uretano afim de resolver o problema. A complexidade do problema é ilustrada pela descoberta de Wilson et al. de que, sob certas condições, a deterioração do PVC ocorria mesmo quando a espuma continha aminas terciárias não migratórias (reactivas ao isocianato).

Quando se substituem os catlisadores de aminas terciárias em formulações de espuma semi-rígida por carboxilatos metálicos alcalinos como acetato de potássio, a descoloração dos materiais plásticos adjacentes é substancialmente reduzida mas em geral, o equilíbrio catlítico é

desfavoravelmente afectado. Especificamente, quando se utiliza o acetato de potássio numa quantidade para proporcionar um tempo de formação de espuma aceitável, a espuma endurece a um índice inaceitavelmente baixo resultando em longos períodos de pausa ou agitação na desmoldagem.

Concluiu-se agora que a catálise satisfatória na produção destes artigos compósitos pode ser alcançada pela utilização dos sais a seguir definidos.

Portanto, a presente invenção proporciona um artigo compósito compreendendo um corpo de espuma de poli-uretano semi-rígida em contacto com uma camada ou folha de material polimérico, tendo a espuma sido preparada por reacção de um poli-isocianato orgânico com um poliol polimérico possuindo um número de hidróxilos entre 20 e 80 e um agente de reticulação ou um agente de alongamento de cadeia que possui um número de hidróxilos de pelo menos 250 em presença de água e uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal metálico alcalino-terroso de um ácido de fórmula geral:



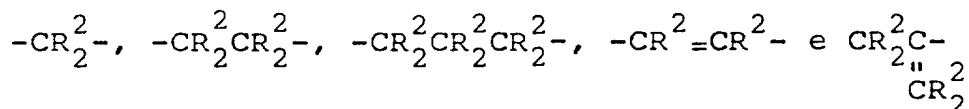
em que R representa $R'OCO-$, $R'COO-$ ou $R'O-$, R' representa um radical heterocíclico ou de hidrocarboneto facultativamente substituído e A representa uma cadeia C_1-C_3 facultativamente substituída.

O sal do ácido de fórmula geral 1 pode ser um sal de qualquer metal dos IA e IIA da Tabela Periódica mas, em geral, os sais metálicos alcalinos, isto é os sais metálicos do grupo IA, são os preferidos, particularmente os sais de potássio. Se se desejar, podem utilizar-se misturas destes sais, por exemplo uma mistura de sais de sódio e potássio, ou misturas de um ou mais dos sais, com um ácido livre de fórmula geral 1.

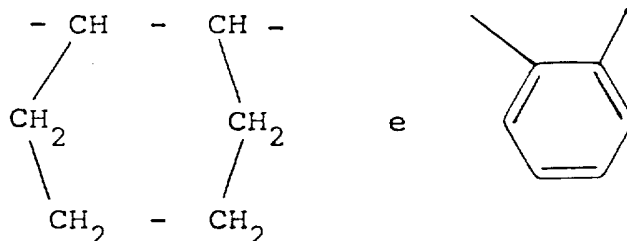
Os radicais de hidrocarbonetos facultativamente substituídos que podem ser representados por R' incluem os radicais alquilo, ciclo-alquilo, aralquilo e arilo facultativamente substituídos. Exemplos de substituen

tes apropriados incluem os grupos hidróxilo. Os radicais especialmente apropriados incluem radicais de poli-oxi-alquilenos terminados por hidróxi, por exemplo radicais de poli-oxi-etileno terminados por hidróxi.

Os radicais divalentes que podem ser representados por A incluem radicais



em que R^2 é hidrogénio ou alquilo inferior bem como radicais de fórmula geral:



Em geral, os sais de ácidos de fórmula geral 1 em que A é um radical $\text{C}_1\text{-C}_2$ facultativamente substituído são os preferidos devido à sua actividade catalítica superior, especialmente os sais de ácido maleico, sendo, então, A um radical da fórmula $-\text{CH}=\text{CH}-$. Ainda devido à actividade superior prefere-se que R seja um radical da fórmula $\text{R}'\text{OCO}-$. Os ácidos de fórmula geral 1 em que R é $\text{R}'\text{OCO}-$ podem ser preparados por reacção de um álcool da fórmula:



com um anidrido de ácido da fórmula:



em que R' e A representam os elementos anteriormente men-

cionados.

Exemplos de compostos de fórmula 2 que podem ser utilizados incluem alcóois, por exemplo álcool 2-octanol, ciclo-hexanol ou benzílico, fenóis, ácidos polilácticos e poli-oxi-alquilenos polióis tais como polietileno glicóis, especialmente polietileno glicóis que, possuam pesos moleculares abaixo de 500, por exemplo 200.

Exemplos de anidridos ácidos incluem anidridos succínico, glutárico, maleico, ftálico e itacônico e os anidridos de ácidos dicarboxílicos 1,2-ciclo-hexano e 1,2-ciclo-hexeno.

Os ácidos de fórmula geral 1 em que R é R'COO- podem preparar-se por reação de um ácido da fórmula R'COOH com um ácido hidroxílico da fórmula HOACOOH. Os ácidos de fórmula geral 1 em que R é R'O- podem preparar-se, por exemplo, como se descreve em Beilstein Handbuch der Organischen Chemie, 3, 232 e 3, 233. Os sais podem ser formados a partir de ácidos livres, de modo convencional, por exemplo por reação de um ácido de fórmula geral 1 com carbonatos metálicos apropriados. Se se desejar pode utilizar-se uma deficiência do carbonato metálico para que o produto seja uma mistura de sal e ácido livre.

Uma quantidade de sal cataliticamente eficaz estará geralmente entre 2 e 30 mili-equivalentes, de preferência entre 5 e 12 mili-equivalentes com base em 100 gramas de poliol polimérico.

Os poli-isocianatos orgânicos que podem ser empregues na preparação de espuma de poli-uretano semi-rígida incluem di-isocianatos aromáticos especialmente os que estão comercialmente disponíveis como os diisocianatos de difenilmetano e totileno. Visto que os poli-isocianatos líquidos são os preferidos, é conveniente utilizar-se misturas de isómeros de MDI ou variantes de MDI que contenham resíduos de uretano, alofanato, ureia, biuret, carbodiimida ou uretanomina. Também utilizáveis são os poli-isocianatos de polimetileno polifenileno vulgarmente conhecidos como "crude" ou MDI "polimérico". As formas

apropriadas de MDI de uretano modificado incluem prepolí-
meros de base poliéster ou poliéster.

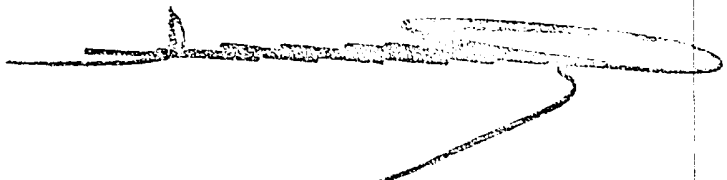
Os polióis poliméricos que podem ser utilizados na preparação de espuma incluem poliéster e poliéster polióis convencionalmente empregues na manufactura de espumas flexíveis. Deve particularmente mencionar-se o poli-oxi-propileno e poli(oxi-propileno-oxi-etileno)dióis e trióis que possuem peso molecular entre 1500 e 8000, especialmente poli-oxi-propileno dióis e trióis protegidos por óxido de etileno. Se se desejar podem utilizar-se polióis de polímeros formado pela polimerização de um ou mais monómeros olefínicos num poliéster ou poliéster ter poliál.

Os agentes de reticulação que se podem utilizar incluem polióis não-poliméricos que contenham três ou mais grupos hidróxilo e respectivos produtos de oxialquilação de baixo peso molecular. O trimetilolpropano é um agente de reticulação preferido. Os agentes de alongamento de cadeia incluem os dióis como o etileno glicol em 1,4-butanodiol. Pode variar-se, de modo conhecido, o grau de flexibilidade/rigidez no produto de espuma por variação da proporção do agente de reticulação ou do agente de alongamento de cadeia em relação ao poliál polimérico. Em geral, o agente de reticulação ou o agente do alongamento de cadeia deverá proporcionar entre 10 e 75%, especialmente entre cerca de 25 e 75%, dos grupos hidróxilo mas misturas de reacção que formam a espuma.

Os agente de reticulação e os agentes de alongamento de cadeia possuem números de hidróxilos de pelo menos 300.

A água utilizável como agente de expansão está apropriadamente presente na mistura de reacção formadora de espuma em quantidade entre 0,1 e 4,5% em peso, baseada no peso do poliál polimérico. Se se desejar podem incluir-se outros agentes de expansão como o tricloro-fluoro-metano a fim de proporcionar a formação de espuma adicional.

A quantidade de poli-isocianato utili-



zada em relação aos polióis e água é geralmente tal que proporciona um índice de isocianato entre 80 e 130, especialmente entre 90 e 130, sendo preferido um índice de cerca de 100.

A mistura de reacção de formação de espuma pode também conter outros ingredientes convencionais de formulações de espuma de poli-uretano, por exemplo agentes tensioactivos que podem ser do tipo quer silicone quer não-silicone. Também se podem incluir os catalisadores de aminas terciárias, no entanto excluem-se, de preferência, se se quer evitar a descoloração dos materiais poliméricos adjacentes. Outros aditivos úteis incluem os agentes de ruptura de células.

Ao realizar a presente invenção é normalmente conveniente incorporar o sal catalítico no componente polioliol antes da reacção com o poli-isocianato.

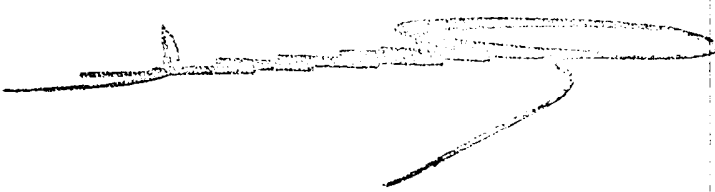
Consequentemente, a presente invenção também proporciona um sistema de reacção para utilizar na preparação do componente de espumas de poli-uretano semi-rígidas dos artigos compósitos que compreendem:

(A) um poli-isocianato orgânico, e

(B) um componente polioliol compreendendo polioliol:

- (i) um polioliol polimérico que possui um número de hidróxilos entre 20 e 80;
- (ii) um agente de reticulação e um agente de alongamento de cadeia possuindo um número de hidróxilos de pelo menos 250;
- (iii) água, e
- (iv) uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal metálico alcalino ou metálico alcalino-terroso de um ácido de fórmula geral 1.

O material polimérico que está em contacto com a espuma nos artigos compósitos da presente invenção pode ser, por exemplo, um material de cobertura



protectora ou decorativa. Como exemplo destes materiais podem mencionar-se materiais texteis, papel e materiais plásticos, por exemplo cloridrato de polivinilo que pode conter plastificadores.

Os artigos compósitos da presente invenção podem ser preparados por ligação de uma espuma de poliuretano semi-rígida préformada ao material polimérico mas, geralmente, prefere-se formar a espuma em contacto com um material polimérico.

A presente invenção é ilustrada, mas não limitada, pelos exemplos que se seguem:

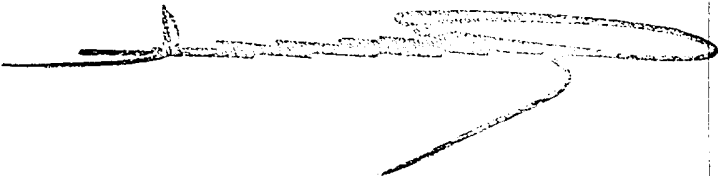
Exemplo 1

Encheu-se um frasco de fundo redondo e três gargalos adaptado com agitador, termómetro e condensador com 2 moles de polietileno glicol (peso mol. 200) e elevou-se a temperatura a 50°C. Adicionou-se um mole de anidrido de ácido em porções de tal modo que cada porção tenha reagido antes da adição de mais uma quantidade. Quando se completou a reacção, indicada por titulação do ácido adicionou-se meio mole de carbonato de potássio assim como uma solução aquosa a 50%. Após conclusão desta reacção, retirou-se a água a 100°C sob vácuo. A análise típica do produto apresenta um volume de água de 1-2% aproximadamente e um valor de ácido de 4-10 mg KOH/g. Assim prepararam-se os catalisadores A e B utilizando anidrido maleico e anidrido itacónico, respectivamente.

Preparou-se, então, o ácido livre B por reacção de um mole de polietileno glicol com um mole de anidrido itacónico a 50°C.

Exemplo 2

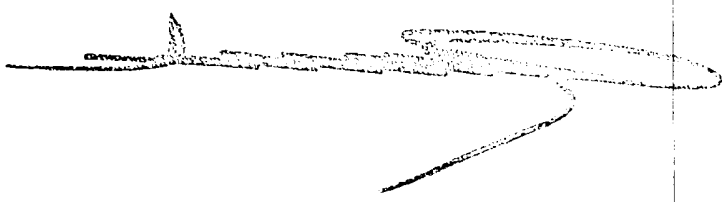
Encheu-se um frasco de fundo redondo e três gargalos adaptado com agitador, termómetro e condensador com um mole de etoxi-etoxietano e elevou-se à temperatura a 50°C. Adicionou-se um mole de anidrido ma-



leico em porções de tal modo que cada porção tinha reagido antes da adição da porção seguinte. Quando se completou a reacção, indicada pela titulação do ácido fez-se baixar a temperatura da reacção para 30°C. Adicionou-se, subsequentemente, 50% em peso do conteúdo do frasco de metanol. Então adicionou-se meio mole de um carbonato metálico alcalino em porções de tal modo que a formação de espuma devida à libertação de dióxido de carbono fosse controlável. Após se ter completado esta reacção de saponificação adicionou-se uma mistura de 50/50 em peso di-propileno glicol e etileno glicol. A quantidade da mistura de glicol adicionada foi igual ao peso do sal sintetizado, i.e. o peso da mistura de diol foi igual ao peso (total) de um mole de etoxi-etoxi-etanol, anidrido maleico e um mole de metal alcalino. Retirou-se o metanol e água sob vácuo num evaporador rotativo à temperatura do banho de água de 80°C aproximadamente. Uma análise característica dos carboxilatos alcalinos produzidos por este método apresenta um volume de água de aproximadamente 0.2- 0.4% e um valor de ácido de 1-3 mg KOH/g. Deste modo, preparam-se os catalisadores C, D e E utilizando carbonato de sódio, carbonato de potássio e carbonato de potássio e carbonato de rubídio, respectivamente.

Exemplo 3

Com 700 gramas de ácido 2-láctico (ácido láctico contendo aproximadamente 10% de água, obtido na CCA biochem bv, Gorinchem, Holanda) encheu-se um frasco de 3 gargalos equipado com um agitador, um purgante de N₂ e um condensador e aqueceu-se a 140°-150°. Após 6 horas de polimerização, o ácido poli-láctico assim formado tinha um valor de ácido de 150 mg KOH/g. Encheu-se com 420 gramas de ácido poli-láctico viscoso um frasco de 3 gargalos, equipado com um agitador e um condensador e elevou-se a temperatura a 60°C. Adicionaram-se, subsequentemente, 83 gramas de anidrido maleico em porções e fizeram-se reagir durante 3 horas. Então, adicionou-se 300 ml de metanol e arrefeceu-se a mistura a 30°C.



Teve de adicionar-se a esta mistura 183 gramas de carbonato de potássio a fim de se obter um valor de ácido de 1 mg KOH/g. Antes da evaporação (evaporador rotativo, temperatura do banho de água de 80°C) do metanol e da água, adicionou-se 450 gramas de uma mistura de dipropileno glicol e Renex 688 (nonilfenol etoxilado, Atlas) numa proporção de 65/35 a fim de obter um catalisador de formação de espuma livre. Este catalisador é referido nos Quadros que se seguem como catalisador F.

Exemplo 4

Obteve-se o sal de potássio de ácido etoxi-acético (Aldrich) a partir da neutralização directa do ácido etoxi-acético com hidróxido de potássio aquoso. Utilizou-se o catalisador, como uma solução a 60% em água e nomeou-se catalisador G no seguinte.

Exemplo 5

Colocou-se uma folha de PVC estabilizado com- chumbo não pigmentada (1 mm de espessura) num molde de alumínio (15 x 30 x 1 cm) a 40°C e aí se formou em espuma 70 grmas da mistura da reacção. Fizeram-se doze compósitos de espuma/PVC destemodo, sendo as formulações e as características da formação de espuma apresentadas no Quadro 1.

As formulações 9 e 10 utilizando catalisadores de aminas terciárias convencionais (Dabco 33LV e NIAX A-1) e as formulações 11 e 12 utilizando acetato de potássio e formato de potássio foram concluídas para fins comparativos. Utilizou-se o acetato de potássio como uma solução a 50% em etileno glicol e o formato de potássio como uma solução a 44% numa mistura de etileno glicol e água a 13:1.

De cada um dos compósitos de espuma PVC assim realizados, cortaram-se três amostras em forma de osso de cão com dimensões de acordo com a norma DIN 530504 S2. Colocaram-se as três assim preparadas num



prato PETRI com um diâmetro aproximado de 10cm e mantido a 120°C num forno de circulação de ar. Após 100, 250 e 500 horas de duração retirava-se de cada vez uma das amostras do prato Petri. Os resultados da coloração apresentados no Quadro 2 mostram que os catalisadores de aminas terciárias causaram muito mais descoloração do que os sais. O acetato de potássio exibe boas características de coloração mas o endurecimento é inaceitavelmente baixo enquanto que o formato de potássio é um catalisador com bom endurecimento mas proporciona uma descoloração inaceitável.

Tabela 1

Formulação	1	2	3	4	5	6
Poliol	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.0
Tremetilolpropano	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Água	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Agente tensioactivo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Catalisador A	5.0	-	-	-	-	-
Catalisador B	-	2.0	5.3	-	-	-
Ácido B	-	-	1.9	-	-	-
Catalisador C	-	-	-	4.0	-	-
Catalisador D	-	-	-	-	2.5	-
Catalisador E	-	-	-	-	-	2.9
Poli-isocianato	58.0	55.3	58.9	59.5	57.6	58.2
Tempo (s) de creme	19	17	17	30	18	18
Tempo (s) de gel	44	72	57	65	57	53
Tempo (s) de desenvolvimento	62	150	95	115	120	120
Tempo desmoldagem (min)	4	8	5	5	6	5

Quadro 1 (prolongamento)

Formulação	T	8	9	10	11	12
Poliol	100.00	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Trimetilolpropano	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Água	2.5	2.1	2.5	2.5	2.5	2.5
Agente tensioactivo	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Catalisador F	1.8	-	-	-	-	-
Catalisador G	-	0.9	-	-	-	-
Dabco 33LV	-	-	0.45	-	-	-
Niax A-1	-	-	-	-	-	-
Acetato de potássio	-	-	-	0.15	-	-
Formato de potássio	-	-	-	-	0.45	-
Poli-isocianato	54.5	53.5	54.1	54.0	53.6	55.5
Tempo(s) de creme	18	18	17	19	17	17
Tempo(s) de gel	62	90	86	95	80	65
Tempo(s) de desenvolvimento	140	200	175	200	195	140
Tempo de desmoldagem (min)	7	9	10	9	13	7

O poliál utilizado nestas formulações era um glicérol oxipropilado não protegido de óxido de etileno que possui um número de hidróxilos de 28. O agente tensioactivo era silicone B 4113 (Goldschmidt). O poli-isocianato era um MDI líquido.

Quadro 2: Descoloração da camada de PVC em função do tempo a 120°C

Tempo	100 horas	250 horas	500 horas
Compósito 1	leve	Leve/moderada	moderada
Compósito 2	muito leve	leve	leve/moderada
Compósito 3	muito leve	leve	leve/moderada
Compósito 4	leve	leve/moderada	moderada/forte
Compósito 5	leve	leve/moderada	moderada
Compósito 6	leve	leve/moderada	moderada
Compósito 7	leve	leve/moderada	moderada/forte
Compósito 8	leve	leve/moderada	moderada/forte
Compósito 9	forte	muito forte	descoloração total
Compósito 10	moderada	forte	muito forte
Compósito 11	leve	leve/moderada	moderada
Compósito 12	leve/moderada	moderada	forte



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de um artigo compósito caracterizado por se incorporar um corpo de espuma de poli-uretano semi-rígida em contacto com uma camada de folha de material polimérico, tendo-se preparado a espuma por reacção de um poli-isocianato orgânico com um poliol polimérico que possui um nº de hidroxilos compreendido entre 20 e 80 e um agente de reticulação ou um expensor de cadeia que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 250 na presença de água e uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal de metal alcalino ou de metal alcalino terrosos de um ácido da fórmula $R-A-COOH$ em que R representa $R'OCO-$, $R'O-$ ou $R'COO-$, R' representa um radical heterocíclico ou um hidrocarboneto opcionalmente substituído e A representa uma cadeia $C1-C3$ opcionalmente substituída.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por se preparar a espuma fazendo-se reagir um poli-isocianato orgânico com um poliol polimérico que possui um nº de hidroxilos compreendidos entre 20 e 80 um agente de reticulação que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 300 na presença de água e uma quantidade catalíticamente eficaz de um sal de metal alcalino ou metal alcalino terrosos de um ácido da fórmula $R'OCO-A-COOH$ em que R' e A têm as mesmas significações da reivindicação 1.

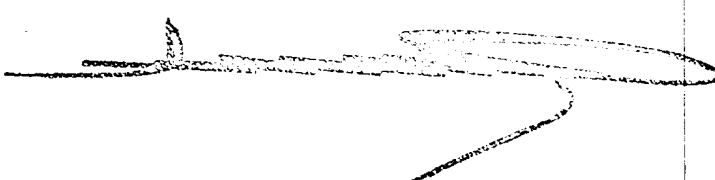
- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado por o sal ser um sal de potássio.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizado por R' ser um radical poli-oxi-etileno terminado por hidroxil.

- 17 -



- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado por A ser um radical C_1-C_2 .

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por A ser $-CH=CH-$.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o sal estar presente numa quantidade compreendida entre 2 e 30 mili-equivalentes por 100 gramas de polioliol polimérico.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado por o poli-isocianato orgânico incluir um diisocianato de difenilmetano.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o agente de reticulação ser trimetilolpropano.

- 10ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado por o agente de reticulação ou o expensor de cadeia proporcionar entre cerca de 10 e 75% dos grupos hidroxilo na espuma que forma a mistura da reacção.

- 11ª -

Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o agente de reticulação proporcionar entre 25 e 75% dos grupos hidroxilo na espuma que forma a mistura da reacção.

- 12ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por a espuma que forma a mistura de reacção conter 0,1 e 4,5% em peso de água baseada no peso do poliol polimérico.

- 13ª -

Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por a mistura da reacção conter 1,5 e 3,5% em peso de água baseada no peso de poliol polimérico.

- 14ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por a espuma que forma a mistura da reacção ser obtida na ausência de uma amina terciária.

- 15ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o material polimérico em contacto com a espuma incluir cloreto de polivinilo.

- 16ª -

Processo para a preparação de um componente de espuma de poli-uretano semi-rígida do artigo composto de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incorporar:

A) um poli-isocianato orgânico, e

B) um componente poliol que inclui:

i) um poliol polimérico que possui um nº de hidroxilos compreendidos entre 20 e 80;

ii) um agente de reticulação ou expansor de cadeia que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 250;

iii) água, e

iv) uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal como definido na reivindicação 1.

- 19 -

- 17ª -

Processo para a preparação do componente polioli de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por se incorporar:

- i) um polioli polimérico que possui um nº de hidroxilos compreendido entre 20 e 80;
- ii) um agente de reticulação ou um expensor de cadeia que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 250;
- iii) água, e
- iv) uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal como definido na reivindicação 1.

- 18ª -

Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por se incorporar;

- i) um polioli polimérico que possui um nº de hidroxilos compreendido entre 20 e 80;
- ii) um agente de reticulação que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 200;
- iii) água, e
- iv) uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal como definido na reivindicação 2.

- 19ª -

Processo para a preparação de um artigo compósito de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 15 caracterizado por se fazer contactar uma camada ou folha de material polimérico com o componente de espuma de poli-uretano semi-rígida como definido na reivindicação 16 e assim formar um corpo de espuma de poli-uretano semi-rígido em contacto com o material polimérico.

Lisboa, 8 de Junho de 1988

AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke.



RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ARTIGOS COMPÓSITOS QUE CONTÊM ESPUMAS DE POLI-URETANO SEMI-RÍGIDAS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de um artigo compósito que compreende incorporar-se um corpo de espuma de poli-uretano semi-rígida em contacto com uma camada de folha de material polimérico, tendo-se preparado a espuma por reacção de um poliol polimérico com um poli-isocianato orgânico que possui um nº de hidroxilos compreendido entre 20 e 80 e um agente de reticulação ou um expansor de cadeia que possui um nº de hidroxilos de pelo menos 250 na presença de água e uma quantidade cataliticamente eficaz de um sal de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso de um ácido da fórmula $R-A-COOH$ em que R representa $R'OCO-$, $R'O-$, ou $R'COO-$, R' representa um radical heterocíclico ou um hidrocarboneto opcionalmente substituído e A representa uma cadeia C_1-C_3 opcionalmente substituída.