



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

(11) PI 0809507-8 B1

(22) Data do Depósito: 03/04/2008

(45) Data de Concessão: 24/07/2018



(54) Título: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO EM BATELADA OU EM SEMIBATELADA DE UM POLIOL POLIMÉRICO, E PROCESSO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIURETANO

(51) Int.Cl.: C08G 18/63; C08F 283/06

(30) Prioridade Unionista: 04/04/2007 EP 07105659.2

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): JEROEN PATRICK MICHEL BOUWMAN; PAULUS JACOBUS FENNIS; RONNY DE RIDDER

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/09/2009

“PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO EM BATELADA OU EM SEMIBATELADA DE UM POLIOL POLIMÉRICO, E, PROCESSO PARA PREPARAR UMA ESPUMA DE POLIURETANO”

[001] A presente invenção diz respeito a um processo para preparar polióis poliméricos.

[002] Os polióis poliméricos são comumente usados para a fabricação de espumas flexíveis de poliuretano. As espumas flexíveis de poliuretano são amplamente usadas em numerosas aplicações. Os setores de aplicação principais são a indústria de automóveis e aviões, de mobília estofada e de artigos técnicos. Por exemplo, assentos completos de espuma, almofadas superiores para assentos e contenções para as costas e a cabeça, todos feitos de espuma flexível de poliuretano, são amplamente usados em carros e em aviões. Outras aplicações incluem o uso de espuma flexível de poliuretano como forros para carpetes, bases e colchões, selins de assentos espumosos para motocicletas, gaxetas entre a carroçaria de um carro e suas luzes, vedação dos rebordos de filtros de ar para motores e das camadas de isolamento nas partes dos carros e nas partes dos motores para reduzir o som e a vibração.

[003] Um problema geralmente encontrado na fabricação dos polióis poliméricos, isto é, um sistema em que um polímero é estavelmente disperso em um poliol de base, é obter um poliol polimérico tendo tanto um conteúdo relativamente elevado de polímero sólido quanto uma viscosidade suficientemente baixa para facilidade de manipulação.

[004] A EP-A-698628 apresenta um processo em semibatelada para preparar poliol polimérico pela polimerização do estireno e da acrilonitrila em um poliol poliéter em um reator em semibatelada na presença de poliol polimérico pré-formado (resíduo), em que de 0,25 a 3 % em peso dos sólidos poliméricos no poliol polimérico final procede do poliol polimérico pré-formado.

[005] A EP-A-768324 apresenta um processo contínuo para a preparação de polióis poliméricos altamente estáveis, finamente divididos, de baixa viscosidade, em que, na primeira etapa, um intermediário é preparado pela reação de (1) uma mistura de estireno e acrilonitrila em uma mistura de (2) um poliol poliéter de polioxialquilenos e (3) um macrômero na presença de (4) um iniciador de radical livre, (5) um solvente tendo atividade de transferência de cadeia moderada e, opcionalmente, (6) um moderador de reação.

[006] Além disso, a WO 03/097712 apresenta o uso tanto de uma semente quanto de um resíduo em um processo em batelada ou em semibatelada para preparar polióis poliméricos.

[007] De modo a efetuar a polimerização de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, em geral, um iniciador de polimerização deve ser adicionado e a temperatura deve ser relativamente alta, preferivelmente mais alta do que a temperatura ambiente. As temperaturas de polimerização podem ser compreendidas na faixa de 50 a 200°C. Portanto, em uma fase inicial, a temperatura de uma mistura dos materiais de partida para a polimerização ou uma sua porção, deve ser aumentada. Tal fase usualmente é denominada de fase de início. Tal início usualmente tem lugar na ausência de um iniciador de polimerização. Durante tal fase de início, a temperatura pode ser aumentada até a temperatura de polimerização.

[008] De acordo com a técnica anterior, o aumento da temperatura durante o início é obtido pelo aquecimento dos materiais de partida dentro do reator em que a polimerização esteja sendo realizada. Esse aquecimento é geralmente realizado por aquecimento interno ou externo, por exemplo pelo aquecimento da parede do reator de polimerização com vapor. Um problema é que, no decurso do tempo, incrustações se desenvolvem sobre a parede do reator. Estas incrustações reduzem a amplitude da transferência de calor, significando que se torna crescentemente mais difícil alcançar uma certa

temperatura dentro de um certo período de tempo. Como consequência, no decurso do tempo, a fase de início levará um tempo mais longo, a menos que as incrustações sejam removidas a cada vez antes do início de uma nova batelada. Esta remoção das incrustações é, entretanto, incômoda e demorada. Além disso, se as incrustações não forem removidas, ela se desligará da parede do reator em algum momento e então terminará no produto final do polioli polimérico. A remoção das incrustações do referido produto final, por exemplo por filtração, é também incômoda e demorada.

[009] É um objeto da presente invenção reduzir o problema de incrustações e as desvantagens a elas relacionadas, como examinado acima. Surpreendentemente, foi observado que este objeto pode ser alcançado assegurando-se que um ou mais dos compostos a serem misturados sejam alimentados enquanto se tenha uma temperatura que seja mais elevada do que a temperatura ambiente. Outras vantagens da presente invenção são descritas abaixo.

[0010] Consequentemente, a presente invenção diz respeito a um processo para a preparação em batelada ou em semibatelada de um polioli polimérico, processo este que compreende misturar um polioli de base, um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, um iniciador de polimerização, opcionalmente um macrômero, e opcionalmente um agente de transferência de cadeia, e polimerizando-se a mistura assim obtida em uma temperatura de 50 a 200°C, em que um ou mais dos compostos a serem misturados sejam alimentados enquanto se tenha uma temperatura que seja mais elevada do que a temperatura ambiente.

[0011] Portanto, de acordo com a presente invenção, um ou mais dentre o polioli de base, o(s) monômero(s) etilenicamente insaturado(s), o macrômero opcional e o agente de transferência de cadeia opcional a serem misturados, têm uma temperatura que é mais elevada do que a temperatura ambiente no momento em que são alimentados ao presente processo. Isto

implica em que o aumento da temperatura normalmente a ser efetuado durante a fase de início, possa de fato ser obtido, pelo menos parcialmente, antes do presente processo, o que equivale a dizer, antes da mistura dos materiais de partida. Portanto, além de solucionar o problema das incrustações acima mencionado, a presente invenção pode resultar no fato de que a fase de início não deva mais ser necessária.

[0012] A temperatura relativamente elevada para um ou mais dos materiais de partida pode ser alcançada mediante pré-aquecimento. Tal pré-aquecimento pode, adequadamente, ser efetuado pela inserção de um circuito, contendo um aquecedor tal como um trocador de calor, no encanamento que alimenta um ou mais dos materiais de partida ou compostos ao presente processo, e enviando referido(s) composto(s), pelo menos parcialmente, através de tal circuito antes da mistura com o(s) outro(s) composto(s).

[0013] Um método alternativo de se obter a temperatura relativamente elevada para um ou mais dos materiais de partida, é alimentar um ou mais dos materiais de partida ou compostos ao presente processo diretamente após produzir-se tal(is) composto(s) em um processo precedente. Em tal caso, o pré-aquecimento não é necessário ou é necessário em uma menor extensão, porque, em uma grande quantidade de exemplos, o(s) composto(s) a ser(em) alimentados já se acham aquecidos por causa de qualquer calor de reação gerado em sua produção. Por exemplo, o poliol de base pode ser enviado diretamente ao presente processo depois de tê-lo preparado enquanto ainda estava quente. Em tal caso, o esfriamento do poliol quente não é necessário ou é necessário em uma menor extensão. Assim se procedendo, nenhuma ou menos energia deve ser perdida. Outra vantagem ligada a tal transferência direta ao presente processo, pode ser que menos capacidade de armazenagem seja necessária para os materiais de partida para o presente processo.

[0014] Os compostos que são alimentados ao presente processo enquanto tenham uma temperatura que seja mais elevada do que a

temperatura ambiente, em que referida temperatura ambiente possa variar de 0 a 45°C, preferivelmente têm uma temperatura que é suficientemente elevada para alcançarem uma temperatura para a mistura de todos os compostos em que a polimerização possa ser iniciada. Preferivelmente, esta última temperatura é compreendida na faixa de 50 a 200°C, mais preferível de 70 a 150°C, e o mais preferível de 90 a 120°C. Se tal temperatura de polimerização já puder ser alcançada pela alimentação de um ou mais dos compostos de partida ao presente processo enquanto têm uma temperatura que seja mais elevada do que a temperatura ambiente, referidos materiais de partida não devem mais ter de ser aquecidos durante o próprio processo, por exemplo dentro do reator em que a polimerização deva ser realizada. A vantagem disso é que a fase de início efetuando um aumento de temperatura para a mistura dos materiais de partida, pode ser omitida completamente. Entretanto, quando algum aquecimento ainda deva também ser necessário após terem sido adicionados todos os compostos, a presente invenção é ainda vantajosa no fato de que menos aquecimento será necessário durante a fase de início, menos incrustações poderão ser formadas e a fase de início será mais curta. Em todos os casos, uma significativa redução do tempo de batelada pode ser obtida por meio da qual a capacidade global de uma usina de produção de polioliol polimérico é aumentada.

[0015] Não é necessário que todos os compostos a serem misturados sejam alimentados ao presente processo, enquanto tenham uma temperatura que seja superior à temperatura ambiente. Por exemplo, quando a temperatura de polimerização seja de 100°C, enquanto tenha uma temperatura que seja mais elevada do que a temperatura ambiente. Em tal caso, esta temperatura deve ter de ser mais elevada do que 100°C, por exemplo 110 a 140°C, de modo a compensar quanto à temperatura ambiente para os compostos outros que não o polioliol de base. Se o polioliol de base for pré-aquecido, ele pode ser pré-aquecido a uma temperatura mais baixa, contanto que um ou mais dos

outros compostos a serem misturados sejam também pré-aquecidos, por exemplo o agente de transferência de cadeia, se presente. É, entretanto, preferível alimentar o(s) monômero(s) etilenicamente insaturados ao presente processo, ao mesmo tempo em que tenha uma temperatura que seja igual à temperatura ambiente.

[0016] Preferivelmente, um ou mais dos compostos a serem misturados são alimentados ao presente processo, enquanto tenha uma temperatura (em°C) que se situe entre 50 e 150 %, mais preferível entre 75 e 150 %, e o mais preferível entre 90 e 130 %, da temperatura (em°C) em que a polimerização seja realizada. A temperatura em que a polimerização é realizada é compreendida na faixa de 50 a 200°C, preferivelmente de 70 a 150°C, e mais preferível de 90 a 120°C. Adequadamente, o poliol de base é alimentado ao presente processo, enquanto tenha uma temperatura (em°C) que seja de 110 a 140 % da temperatura (em°C) em que a polimerização seja realizada, considerando que os outros compostos a serem misturados sejam alimentados ao presente processo enquanto tendo uma temperatura que se iguale à temperatura ambiente.

[0017] Como mencionado acima, é preferível que o presente processo não compreenda uma fase de início, o que equivale a dizer uma fase em que uma mistura de materiais de partida seja ainda aquecida. Entretanto, quando o presente processo não compreenda tal fase de início, essa fase ocorre preferivelmente na ausência do iniciador de polimerização.

[0018] De acordo com a presente invenção, poliol de base adicional e outros compostos adicionais podem ser alimentados após o início da polimerização. Tais quantidades adicionais deste(s) último(s) composto(s) não necessita(m) ser alimentado(s) enquanto tiver(em) uma temperatura que seja mais elevada do que a temperatura ambiente, de modo a manter uma temperatura constante de polimerização. Usualmente, o calor de reação é gerado na própria reação de polimerização, cujo calor pode ser removido por

esfriamento externo do reator de polimerização. Em um caso em que, por exemplo, poliol de base adicional de temperatura ambiente seja alimentado, tal esfriamento pode, entretanto, ser omitido, pelo menos parcialmente, por um certo período de tempo, a fim de manter uma temperatura constante de polimerização.

[0019] A pressão em que a polimerização pode ser realizada no presente processo, é adequadamente compreendida na faixa de 0,01 a 5 bar absoluto, mais adequadamente 0,05 a 4 bar absoluto.

[0020] O poliol usado no processo de acordo com a presente invenção preferivelmente é um poliol de poliéter, também frequentemente referido como polióis de polioxiálquileno. Tais polióis de poliéter são tipicamente obtidos pela reação de um composto de partida tendo uma pluralidade de átomos de hidrogênio ativos com um ou mais óxidos de alquileno, tais como o óxido de etileno, o óxido de propileno, o óxido de butileno ou misturas de dois ou mais destes. Polióis de poliéter adequados são aqueles que têm um peso molecular nominal na faixa de 350 a 15.000, e uma funcionalidade nominal média (F_n) de pelo menos 2,0. Foi observado ser particularmente vantajoso usar polióis tendo um peso molecular na faixa de 2000 a 14.000. Tais polióis preferivelmente ainda têm um F_n na faixa de 2,5 a 6,0. O valor de hidroxila do poliol adequadamente tem um valor de 10 a 150 mg de KOH/g, mais adequadamente de 20 a 75 mg KOH/g. Exemplos de polióis adequados incluem o CARADOL SC46-02, o CARADOL SC36-13, o CARADOL MC36-03, o CARADOL SC56-02, o CARADOL SC36-11, o CARADOL SC48-03 e o CARADOL MH56-03 (CARADOL é uma marca registrada). O mais preferível é que o poliol CARADOL SC56-02 e o poliol CARADOL SC48-03 sejam usados.

[0021] Monômeros etilenicamente insaturados adequados para preparar o polímero disperso incluem os hidrocarbonetos aromáticos vinílicos, como estireno, alfa-metil estireno, beta-metil estireno e vários

outros estirenos alquil-substituídos. Destes, o uso do estireno é preferido. O monômero aromático de vinila pode ser usado isoladamente ou em combinação com outros monômeros etilenicamente insaturados, tais como a acrilonitrila, a metacrilonitrila, cloreto de vinilideno, vários acrilatos e dienos conjugados como o 1,3-butadieno e o isopreno. Monômeros etilenicamente insaturados preferidos a serem usados para os fins da presente invenção são o estireno e a acrilonitrila em uma relação em peso de 30:70 a 100:0. É, no entanto, particularmente preferível usar o estireno sozinho ou uma combinação de estireno e acrilonitrila em uma relação em peso de estireno:acrilonitrila de 50:30 a 75:25, resultando no poliestireno de polímeros dispersos e nos copolímeros de estireno-acrilonitrila (SAN), respectivamente.

[0022] Preferivelmente, um macrômero é alimentado ao presente processo. Dentro do presente relatório descritivo, um macrômero é considerado como sendo um poliol que pode conter uma ou mais insaturações e cuja finalidade é efetuar uma dispersão das partículas de polímeros no poliol de base, referidas partículas de polímeros obtidas da polimerização de um ou mais monômeros etilenicamente insaturados. Macrômeros que podem ser usados incluem, mas sem limitação, o produto da reação de um poliol com um composto insaturado reativo, tal como o anidrido maléico, o anidrido ftálico, ácido fumárico, 1,1-dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato, isocianatoetilmetacrilato, 2-buten-1,4-diol, 1-buten-2,3-diol, hidroxietilmetacrilato, hidroxipropilacrilato, metacrilato de metila, ácido acrílico e metacrílico, cloreto de metacroil, metacrilato de glicidila e éter glicidil alílico. Se um ácido ou anidrido policarboxílico for empregado, é preferível reagir o poliol insaturado com um óxido de alquilenos. O poliol para preparar o macrômero preferivelmente tem uma funcionalidade hidroxila de pelo menos 2.

[0023] Um macrômero preferido foi descrito na WO-A-99/40144. Tal macrômero é adequado como um precursor de estabilizador em um poliol

polimérico, e foi preparado por um processo que compreende reagir um poliol com um anidrido de ácido dicarboxílico cíclico não contendo qualquer ligação dupla polimerizável, e subsequentemente reagir o aduto assim obtido com um composto de epóxido contendo uma ligação dupla polimerizável. O poliol preferivelmente é sorbitol ou uma mistura de sorbitol com um ou mais dióis (incluindo água), referido sorbitol ou referida mistura tendo sido reagida com uma mistura de óxido de propileno e óxido de etileno. O anidrido de ácido dicarboxílico cíclico preferivelmente é anidrido ftálico. O composto de epóxido preferivelmente é metacrilato de glicidila ou acrilato de glicidila. O aduto pode, primeiro parcialmente, ser reagido com um composto de epóxido difuncional ou superior antes de ser reagido com o composto de epóxido contendo uma ligação dupla polimerizável. Além disso, o poliol pode ser reagido com um composto de isocianato difuncional ou superior precedendo a reação entre o poliol e o anidrido de ácido dicarboxílico cíclico. Um método para preparar o macrómero compreende reagir o aduto, primeiro parcialmente, com o composto de epóxido contendo uma ligação dupla polimerizável e subsequentemente reagir o produto de reação assim obtido com um composto de epóxido difuncional ou superior, ou um composto de isocianato difuncional ou superior.

[0024] O macrómero preferivelmente tem um peso molecular nominal de pelo menos 4.000, preferivelmente na faixa de 5.000 a 50.000.

[0025] A quantidade de monômeros etilenicamente insaturados presentes durante o processo da presente invenção pode variar amplamente. Em qualquer momento durante o processo de acordo com a presente invenção, a quantidade de monômero etilenicamente insaturado geralmente diferirá entre 0 a 60 % em peso com base no peso total do poliol de base, polímero, monômero(s) e opcionalmente macrómero. É possível ter todo o poliol de base alimentado inicialmente, enquanto é possível também adicionar a maioria do poliol de base após o início da polimerização.

[0026] O poliol de base adicional opcionalmente adicionado após o início da polimerização pode ser o mesmo ou pode ser diferente do poliol de base como inicialmente alimentado. Preferivelmente, o poliol de base permanece o mesmo.

[0027] O iniciador da polimerização é usualmente aplicado em uma quantidade de 0,01 a 5 % em peso, com base no peso total dos monômeros. Iniciadores de polimerização adequados são conhecidos na técnica e incluem tanto os composto de peróxido quanto os compostos azo. Exemplos de peróxidos são o peróxido de dibenzoíla, o peróxido de lauroíla, o hidroperóxido de t-butila, o peróxido de benzoíla e o peróxido de di-t-butila. Exemplos de compostos azo adequados são o azobis(isobutironitrila) (AIBN) e o azobis(2-metilbutironitrila) (AMBN).

[0028] Agentes de transferência de cadeia podem também ser adicionados ou estar presentes no meio de reação de polimerização. De preferência, eles são alimentados ao reator na fase inicial do presente processo. O uso de agentes de transferência de cadeia e sua natureza são conhecidos na técnica. Os agentes de transferência de cadeia possibilitam um controle do peso molecular e/ou da reticulação que ocorre entre as várias moléculas de polímeros e em consequência, podem afetar a estabilidade do poliol polimérico. Se usado de qualquer forma, um agente de transferência de cadeia é adequadamente usado em uma quantidade de 0,1 a 20 % em peso, mais adequadamente de 0,2 a 10 % em peso, e o mais adequadamente de 0,3 a 5 % em peso, com base no peso total do produto final. Exemplos de agentes de transferência de cadeia adequados são o 1-butanol, 2-butanol, isopropanol, etanol, metanol, cicloexano e mercaptanas, tais como o dodecanotiol, o etanotiol, o 1-heptanotiol, o 2-octanotiol e o toluenotiol. Preferivelmente, o isopropanol é usado como um agente de transferência de cadeia.

[0029] Outros compostos, tais como os compostos que facilitam a mistura dos vários componentes, compostos que têm um efeito de redução da

viscosidade e/ou compostos que possibilitam que um ou mais dos componentes usados para melhor se dissolverem no meio de reação, podem também ser aplicados. Um exemplo de um composto tendo um efeito redutor da viscosidade, assim possibilitando uma melhor mistura dos componentes, é o tolueno. Auxiliares como o tolueno podem estar presentes na alimentação e/ou no reator.

[0030] Os vários componentes usados no processo para preparar polióis poliméricos de acordo com a presente invenção podem ser misturados entre si de diferentes modos. Isto pode ser obtido às bateladas ou em uma operação em semibatelada. Neste último caso, um ou mais compostos são adicionados ao reator continuamente por uma extensão limitada de tempo. Tal adição contínua pode ter lugar quando da adição dos compostos a serem misturados em uma fase inicial e/ou quando da adição dos compostos após tal fase inicial. A operação em batelada e a operação em semibateladas diferem da operação contínua no fato de que nas operação em batelada e em semibatelada o produto é removido do reator descontinuamente.

[0031] A presente invenção também diz respeito a um polioli polimérico, preferivelmente um polioli polimérico livre de incrustações, obtenível pelo processo da presente invenção.

[0032] O polioli polimérico obtenível pelo processo da presente invenção é muito adequado para a preparação de espumas de poliuretano, especialmente espumas de poliuretano flexíveis, pela sua reação com um poliisocianato adequado na presença de um ou mais catalisadores de poliuretano adequados, um agente de sopro adequado, um ou mais tensoativos e, opcionalmente, um agente de reticulação. Esta reação é também comumente denotada como espumante. Portanto, a presente invenção também diz respeito a um processo para preparar uma espuma de poliuretano mediante a formação de espuma de uma composição compreendendo um polioli polimérico obtenível pelo processo da presente invenção e um componente de

poliisocianato.

[0033] Além disso, a presente invenção diz respeito a uma espuma de poliuretano obtenível pelo referido processo de produção de espuma. Além disso ainda, a presente invenção diz respeito a um artigo moldado compreendendo referida espuma de poliuretano.

[0034] Os catalisadores de poliuretano são conhecidos na técnica e incluem muitos compostos diferentes. Uma ampla lista de catalisadores de poliuretano é, por exemplo, dada no relatório descritivo da Patente U.S. nº 5.011.908. Para os fins da presente invenção, catalisadores adequados incluem catalisadores à base de estanho, tais como os sais de estanho e os sais de estanho dialquílico de ácidos carboxílicos. Exemplos específicos são o octoato de estanho, o oleato de estanho, o dilaureato de dibutilestanho, o acetato de dibutilestanho e o diacetato de dibutilestanho. Outros catalisadores adequados são as aminas terciárias, tais como, por exemplo, o éter bis(2,2'-dimetilamino)etílico, a trimetilamina, a trietilamina, a trietilenodiamina e a dimetiletanolamina. Exemplos de catalisadores de amina terciária comercialmente disponíveis são aqueles vendidos sob os nomes comerciais de NIAX, TEGOAMIN e DABCO (todas marcas registradas). O catalisador é tipicamente usado em uma quantidade de 0,01 a 2,0 partes em peso por cem partes em peso do poliol polimérico. Quantidades preferidas do catalisador são de 0,05 a 1,0 partes em peso por cem partes em peso.

[0035] O uso de agentes de reticulação na produção de espumas de poliuretano é bem conhecido. As glicolaminas polifuncionais são conhecidas como sendo úteis para esta finalidade. A glicolamina polifuncional que é a mais frequentemente usada e é também útil na preparação das presentes espumas flexíveis de poliuretano, é a dietanolamina, frequentemente abreviada como DEOA. Se usada de algum modo, o agente de reticulação é aplicado nas quantidades até 3,0 partes em peso por cem partes, mas as quantidades na faixa de 0,2 a 1,5 parte em peso por cem partes são as mais

adequadamente aplicadas.

[0036] Agentes de sopro adequados incluem água, acetona, dióxido de carbono (líquido), hidrocarbonetos halogenados, alcanos alifáticos e alcanos alicíclicos. Por causa do efeito de depleção da ozona dos alcanos fluorados, completamente clorados (CFC's), o uso deste tipo de agente de sopro é geralmente não preferido, embora seja possível usá-los dentro do escopo da presente invenção. Os alcanos halogenados, em que nem pelo menos um átomo de hidrogênio tenha sido substituído por um átomo de halogênio (os assim chamados HCFC's), não têm nenhum ou dificilmente qualquer efeito de depleção da ozona e, portanto, são hidrocarbonetos halogenados preferidos para serem usados nas espumas fisicamente sopradas. Um agente de sopro do tipo do HCFC muito adequado é o 1-cloro-1,1-difluoroetano. O uso de água como um agente de sopro (químico) é também bem conhecido. A água reage com os grupos de isocianato de acordo com a bem conhecida reação de $\text{NCO}/\text{H}_2\text{O}$, por esse meio liberando dióxido de carbono, o que faz com que ocorra o sopro. Os alcanos alifáticos e alicíclicos, finalmente, foram desenvolvidos como agentes de sopro alternativos para os CFC's. Exemplos de tais alcanos são o n-pentano e o n-hexano (alifáticos) e ciclopentano e cicloexano (alícíclicos). Entender-se-á que os agentes de sopro acima podem ser usados isoladamente ou em misturas de dois ou mais. As quantidades em que os agentes de sopro devem ser usadas são aquelas convencionalmente aplicadas, isto é, entre 0,1 a 5 partes em peso por cem partes no caso da água, e entre cerca de 0,1 a 20 partes em peso por cem partes no caso dos hidrocarbonetos halogenados, alcanos alifáticos e alcanos alicíclicos.

[0037] Além disso, outros auxiliares bem conhecidos, tais como os retardadores de chama, os estabilizadores de espuma (tensoativos) e os enchedores, podem também ser usados. Os tensoativos de organossilicona são os mais convencionalmente aplicados como estabilizadores de espuma na

produção de poliuretano. Uma grande variedade de tais tensoativos de organossilicona acha-se comercialmente disponível. Usualmente, tal estabilizador de espuma é usado em uma quantidade de até 5 % em peso, com base na mistura de reação do reagente de poliálcool polimérico e do reagente de poliisocianato.

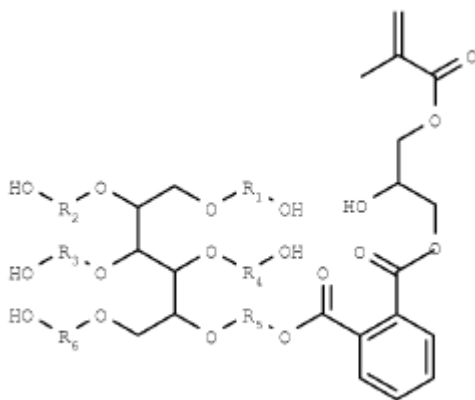
[0038] A invenção é ainda ilustrada nos seguintes Exemplos.

[0039] Nos Exemplos, os seguintes compostos são usados:

Poliálcool de base = um poliálcool poliéter contendo monômeros de etileno e de propileno aleatoriamente distribuídos na relação em peso de cerca de 11/89. Ele é produzido pelo uso de glicerol como o iniciador e hidróxido de potássio (KOH) como o catalisador. O poliálcool de base tem um peso molecular médio ponderado de cerca de 3.000 e tem um valor OH de cerca de 54 mg de KOH/grama.

[0040] Estireno e acrilonitrila = monômeros etilenicamente insaturados AMBN - azobis(2-metilbutironitrila) (iniciador de polimerização).

[0041] Macrómero = um poliálcool (de acordo com a WO-A-99/40144) tendo a seguinte estrutura:



em que R_1 a R_6 representam cadeias compreendendo monômeros de óxido de propileno e (PO) e óxido de etileno (EO) aleatoriamente distribuídos. A relação em peso de PO para EO nestas cadeias é de cerca de 82/18. O peso molecular médio ponderado por cadeia, em média seis cadeias globais totais, soma cerca de 2.000.

IPA = isopropanol (agente de transferência de cadeia).

Exemplo Comparativo 1

[0042] Na fase de início, 182,5 g de poliol de base, 40,4 g de macrômero e 45,5 g de IPA são alimentados, enquanto tinha uma temperatura de 25°C, a um reator. O reator é um reator de tanque continuamente agitado, de aço inoxidável. Ademais, o aquecimento dos conteúdos do reator a 100°C ocorreu. Este aquecimento é obtido por aquecimento externo, com vapor, da parede do reator.

[0043] Na fase de reação principal, o remanescente do poliol de base (296,3 g), o estireno (295,7 g) e a acrilonitrila (140,1 g) são alimentados ao reator, enquanto tendo uma temperatura de 25°C. A polimerização é iniciada pela alimentação de uma solução de 8 % em peso de AMBN no poliol de base. 52,3 g da referida solução de AMBN são alimentados ao reator, enquanto tendo uma temperatura de 25°C. A temperatura de polimerização dentro do reator é mantida em 100°C.

Exemplo 1

[0044] O procedimento do Exemplo Comparativo 1 é repetido, exceto que o poliol de base, a ser alimentado durante a fase de início, é primeiro aquecido a 120°C e depois alimentado ao reator ao mesmo tempo em que se mantinha uma temperatura de 120°C.

[0045] Durante a fase de início, vantajosamente menos aquecimento da parede do reator do que no Exemplo Comparativo 1, é necessário de modo a aquecer os conteúdos do reator após ter alimentado e misturado todos os compostos na fase de início, a 100°C.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação em batelada ou em semibatelada de um polioliol polimérico, caracterizado pelo fato de que compreende misturar um polioliol de base, um ou mais monômeros etilenicamente insaturados, um iniciador de polimerização, opcionalmente um macrômero, e opcionalmente um agente de transferência de cadeia, e polimerizar a mistura assim obtida em uma temperatura na faixa de 50 a 200°C, em que um ou mais dos compostos a serem misturados são alimentados, enquanto tendo uma temperatura que é mais elevada do que a temperatura ambiente e em que um ou mais dos compostos a serem misturados são alimentados enquanto tendo uma temperatura que se situa na faixa entre 50 e 150% da temperatura (em °C) na qual a polimerização é realizada.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um ou mais dos compostos a serem misturados são alimentados, enquanto tendo uma temperatura que se situa entre 75 e 150%, preferencialmente entre 90 e 130%, da temperatura (em °C) em que a polimerização é realizada.

3. Processo de acordo qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a temperatura na qual a polimerização é realizada está compreendida na faixa entre 70 a 150 °C, preferencialmente 90 a 120°C.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o polioliol é alimentado enquanto tendo uma temperatura que é 110 a 140% da temperatura (em °C) na qual a polimerização é realizada, enquanto os outros compostos a serem misturados são alimentados a uma temperatura igual à temperatura ambiente.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a temperatura varia de 0 a 45°C.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o polioliol de base tem um peso molecular nominal na faixa de 350 a 15000 e uma funcionalidade nominal média (F_n) de pelo menos 2,0.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6,

caracterizado pelo fato de que os monômeros etilenicamente insaturados são o estireno e a acrilonitrila, em uma relação em peso de 30:70 a 100:0.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que um macrômero é usado e o macrômero é obtido ao reagir um poliol com um anidrido de ácido dicarboxílico cíclico não contendo qualquer ligação dupla polimerizável, e subsequentemente a reação do aduto assim obtido com um composto de epóxido contendo uma ligação dupla polimerizável.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o anidrido de ácido dicarboxílico cíclico é o anidrido ftálico.

10. Processo para preparar uma espuma de poliuretano, caracterizado pelo fato de compreender preparar um poliol polimérico pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 e espumar uma composição compreendendo um poliol polimérico obtido e um componente de poliisocianato.