



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

(21) PI0619836-8 A2



(22) Data de Depósito: 12/12/2006  
(43) Data da Publicação: 18/10/2011  
(RPI 2128)

(51) Int.Cl.:

C08G 18/10  
C08G 18/18  
C08G 18/20  
C08G 18/48  
C08G 18/78

**(54) Título:** ELASTÔMEROS DE POLIURETANO COMPREENDENDO ISOCIANATOS ALOFANATO MODIFICADOS

**(30) Prioridade Unionista:** 15/12/2005 US 11/300,957

**(73) Titular(es):** Bayer Materialscience LLC

**(72) Inventor(es):** Carol L. Kinney, James T. Garrett, Richard R. Roesler, Rick V. Starcher, Stephen J Harasin

**(74) Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006047381 de 12/12/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/075330 de 05/07/2007

**(57) Resumo:** ELASTÔMEROS DE POLIURETANO COMPREENDENDO ISOCIANATOS ALOFANATO MODIFICADOS. A presente invenção refere-se a elastômeros de poliuretano e a um processo para sua produção. Esses elastômeros compreendem o produto da reação de um componente de poliisocianato compondo um poliisocianato (ciclo)alifático alofanato modificado o qual tem um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% ou um pré-polímero do mesmo, com um componente isocianato-reactivo compondo um poliéter poliol de baixa insaturação, um composto orgânico de baixo peso molecular contendo dois grupos hidroxila e o qual é isento de grupos aminas e, opcionalmente, um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, uma funcionalidade hidroxila de 3 a 4 e compondo um poliéter poliol amina-iniciado.



PI0619836 - 8

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ELASTÔMEROS DE POLIURETANO COMPREENDENDO ISOCIANATOS ALOFANOTODIFICADOS".

Antecedentes da Invenção

5 A presente invenção refere-se a elastômeros de poliuretano os quais exibem resistência aperfeiçoada às condições do tempo e a um processo para sua produção.

A produção de moldagens de poliuretano via a técnica de reação de moldagem por injeção (isto é, RIM) é bem conhecida e descrita, por exemplo, na Patente U.S. 4.218.543. O processo de RIM envolve uma técnica de enchimento do molde pela qual componentes iniciadores líquidos, altamente reativos são injetados no molde dentro de um tempo muito curto por meio de um aparelho de dosagem de alta pressão, de alta produção após eles terem sido misturados em uma assim denominada "cabeça de mistura positivamente controlada".

Na produção de moldagens de poliuretano via processo de RIM, a mistura de reação geralmente compreende um lado-A baseado em poliisocianatos e um lado-B baseado em compostos orgânicos contendo átomos de hidrogênio reativos ao isocianato, além de extensores, catalisadores, agentes de sopro e outros aditivos adequados. Os poliisocianatos os quais são adequados para um processo de RIM comercial são os isocianatos aromáticos tais como, por exemplo, difenilmetano-4,4'-diisocianato (isto é, MDI). Embora várias patentes descrevem amplamente isocianatos cicloalifáticos em uma longa lista de isocianatos os quais são descritos como adequados para uso em um processo de RIM, poucas patentes têm quaisquer exemplos de trabalho em que um isocianato cicloalifático é usado.

A Patente U.S. 4.772.639 descreve um processo para a produção de moldagens de poliuretano reagindo poliisocianatos orgânicos com compostos orgânicos contendo átomos de hidrogênio reativos ao isocianato na presença de catalisadores e agentes auxiliares dentro de um molde fechado. O componente isocianato é baseado em (a1) misturas de (i) 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI) e (ii) poliiso-

cianatos contendo grupos isocianurato preparados através da trimerização de uma porção dos grupos isocianato de 1,6-diisocianatohexano ou (a2) (i) IPDI e (iii) poliisocianatos contendo grupos isocianurato preparados através da trimerização de uma porção dos grupos isocianato de uma mistura de 5 1,6-diisocianatohexano e IPDI. Essas misturas de reação são amplamente divulgadas como sendo adequadas para processamento por RIM.

A Patente U.S. 4.642.320 descreve um processo para a preparação de um polímero moldado compreendendo reação, dentro de um molde fechado, de uma mistura de reação compreendendo (a) um material contendo hidrogênio ativo compreendendo um poliéter amina primária ou secundária terminado tendo um peso médio equivalente de pelo menos 500, (b) pelo menos um extensor de cadeia e (c) um poliisocianato (ciclo)alifático, poliisotiocianato ou mistura dos mesmos, em que o índice NCX é de cerca de 0,6 a 10 1,5. Esse processo requer que o componente (a) tenha pelo menos 25% e, 15 de preferência, 50% de seus átomos de hidrogênio ativos presentes na forma de hidrogênios de amina. Todos os exemplos descrevem um sistema baseado em um pré-polímero de HDI com poliéteres amina-terminados e dietiltoluenodiamina em altas temperaturas do molde e longos tempos de remoção do molde.

20 A Patente U.S. 4.764.543 descreve sistemas de RIM alifáticos que usam poliaminas alifáticas de reação muito rápida. Essa patente está restrita a sistemas de poliureia total baseados em extensores de cadeia os quais são diaminas cicloalifáticas e poliéteres os quais são poliéteres amina-terminados, com um poliisocianato alifaticamente ligado.

25 Sistemas de RIM são também descritos na Patente 4.269.945. Esses sistemas são baseados em composições compreendendo um poliisocianato, um poliol contendo hidroxila e um extensor de cadeia específico. O extensor de cadeia específico compreende (1) pelo menos um componente selecionado do grupo consistindo em (a) um material contendo hidroxila o 30 qual é essencialmente isento de átomos de hidrogênio de amina alifática e (b) materiais contendo amina aromática contendo pelo menos dois átomos de hidrogênio de amina aromática e são essencialmente isentos de átomos

de hidrogênio de amina alifática; e (2) pelo menos um material contendo amina alifática tendo pelo menos um grupo amina primária e uma funcionalidade de hidrogênio de amina alifática média de cerca de 2 a 16. Poliisocianatos aromáticos e poliisocianatos (ciclo)alifáticos são descritos como isocianatos que podem ser de natureza polimérica.

A Patente U.S. 5.260.346 também descreve sistemas de reação para preparação de elastômeros via o processo de RIM. Esses sistemas requerem um poliisocianato alofanato modificado, um poliol contendo grupo hidroxila e uma poliamina aromática na qual pelo menos uma das posições orto ao grupo amina é substituída por um substituinte alquila inferior.

A Patente U.S. 5.502.147 descreve sistemas de RIM baseados em isocianato (ciclo)alifático. Esses isocianatos (ciclo)alifáticos têm uma viscosidade de menos de 20.000 mPa.s a 25°C, uma funcionalidade de NCO de 2,3 a 4,0 e são modificados por grupos isocianurato, grupos biuret, grupos uretano, grupos alofanato, grupos carbodiimida, grupos oxadiazinatrigona, grupos uretdiona e misturas dos mesmos. O lado-B compreende um poliol de elevado peso molecular e um extensor de cadeia de baixo peso molecular no qual a proporção OH:NH é de 1:1 a 25:1.

A Patente U.S. 5.502.150, a qual é comumente cedida, descreve um processo de RIM o qual usa um pré-polímero de hexametileno diisocianato tendo uma funcionalidade de menos de 2,3, um teor de NCO de 5 a 25% e um teor de monômero de menos de 2% em peso. Esse pré-polímero é reagido com um composto isocianato-reativo de elevado peso molecular, um extensor de cadeia selecionado de dióis e amino álcoois e um composto de reticulação hidroxila-baseado contendo não mais do que um átomo de hidrogênio de amina alifática.

Poliuretanos estáveis à luz também são descritos nas Patentes U.S. 5.656.677 e 6.242.555. Os poliuretanos da U.S. 5.656.677 compreendem o produto da reação de um isocianato (ciclo)alifático com um composto contendo átomos de hidrogênio isocianato-reativos, na presença de um extensor de cadeia e/ou agente de reticulação e um sistema catalisador específico. O sistema catalisador compreende 1) pelo menos um composto de

chumbo orgânico, 2) pelo menos um composto de bismuto orgânico e/ou 3) pelo menos um composto de estanho orgânico. Os elastômeros estáveis à luz da U.S. 6.242.555 compreendem o produto da reação de A) uma mistura de trímero/monômero de diisocianato de isoforona tendo um teor de grupo NCO de 24,5 a 35%, com B) um componente isocianato-reativo, na presença de C) pelo menos um catalisador selecionado de compostos de organochumbo (II), organobismuto (III) e organoestanho (IV).

Um método de produção de gaxetas para janela a partir de composições de poliuretano/uréia é descrito na Patente U.S. 5.770.674. Essas composições compreendem o produto da reação de um poliisocianato (ciclo)alifático tendo uma funcionalidade NCO de 2,0 a 4,0; com um componente isocianato-reativo compreendendo um composto orgânico de peso molecular relativamente elevado contendo grupos hidroxila, grupos amina ou misturas dos mesmos; e um extensor de cadeia de baixo peso molecular selecionado de dióis, aminas primárias, aminas secundárias, amino álcoois e misturas dos mesmos; com a composição resultante tendo uma densidade de reticulação de pelo menos 0,3 mol/kg.

Vantagens da presente invenção inclui cura aperfeiçoada e catálise simplificada, sem a necessidade de um catalisador baseado em chumbo. Além disso, os elastômeros da presente invenção exibem módulo de flexão aperfeiçoado. Acredita-se que esses elastômeros exibam resistência aperfeiçoada à condições do tempo.

#### Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a elastômeros de poliuretano e a um processo para sua produção.

Esses elastômeros de poliuretano compreendem o produto da reação de:

(A) um componente de poliisocianato compreendendo (I) um poliisocianato alofanato modificado tendo um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% em peso, de preferência de cerca de 15 a cerca de 25% em peso e compreendendo o produto da reação de:

(1) um componente de poliisocianato (ciclo)alifático tendo um

teor de grupo NCO de cerca de 25 a cerca de 60%, de preferência cerca de 30 a cerca de 50%,

e

- (2) um álcool orgânico selecionado do grupo consistindo em álcoois alifáticos contendo de cerca de 1 a cerca de 36 átomos de carbono, álcoois cicloalifáticos contendo de cerca de 5 a cerca de 24 átomos de carbono e álcoois aromáticos contendo de cerca de 7 a cerca de 12 átomos de carbono nos quais o grupo álcool não é diretamente preso a um átomo de carbono aromático;

10 com

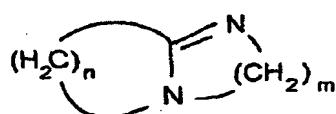
(B) um componente isocianato-reativo compreendendo:

- (1) de cerca de 70 a cerca de 90% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais poliéter polióis de baixa insaturação tendo uma funcionalidade de cerca de 2 a cerca de 8 (de preferência 2 a 3), um peso molecular de cerca de 2.000 a cerca de 8.000 (de preferência 4.000 a 6.000) e contendo um máximo de 0,01, de preferência um máximo de cerca de 0,007 meq/g de insaturação;

- (2) de cerca de 10 a cerca de 30% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 150, tendo uma funcionalidade hidroxila de cerca de 2 e é isento de grupos amina primária, secundária e/ou terciária, e

- (3) de 0 a cerca de 5% (de preferência até 3%) em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, tendo uma funcionalidade 3 a 4 e compreendendo um poliéter poliol amina-iniciado; na presença de

(C) um ou mais catalisadores correspondendo à fórmula:



em que:

m: representa um número inteiro de 3 a 8, de preferência de 3 a 4;

e

n: representa um número inteiro de 3 a 8, de preferência de 3 a 5 5;

e, opcionalmente,

(D) um ou mais estabilizantes,  
e/ou

(E) um ou mais pigmentos.

10 As quantidades relativas de componentes (A) e (B) são tais que o índice de isocianato do elastômero resultante oscila de cerca de 100 a cerca de 120, de preferência 105 a 110.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, os poliisocianatos alofanato modificados podem ser ainda reagidos com um componente isocianato-reactivo tendo uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 6 e um peso molecular de cerca de 60 a cerca de 4.000 para formar um pré-polímero. Os pré-polímeros resultantes têm, tipicamente, um teor de grupo NCO de cerca de 10 a cerca de 30% em peso. Esses pré-polímeros de poliisocianatos (ciclo)alifáticos alofanato modificados podem também ser usados 20 como componente (A) de acordo com a presente invenção.

O processo para a produção desses elastômeros de poliuretano compreende reação de uma mistura de reação através de uma técnica de moldagem por injeção. Essa mistura de reação corresponde àquela descrita acima.

25 **Descrição Detalhada da Invenção**

Poliisocianatos adequados para a presente invenção compreendem (I) pelo menos um poliisocianato (ciclo)alifático alofanato modificado. Também é possível que os poliisocianatos da presente invenção compreendem um pré-polímero desses poliisocianatos (ciclo)alifáticos alofanato modificados.

Poliisocianatos alofanato modificados adequados para a presente invenção têm, tipicamente, um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca

de 35% em peso e, de preferência, de cerca de 15 a cerca de 25% em peso. Esses poliisocianatos alofanato modificados compreendem o produto da reação de (1) um poliisocianato (ciclo)alifático o qual tem um teor de grupo NCO de cerca de 25 a cerca de 60% em peso e (2) um álcool orgânico selecionado do grupo consistindo em álcoois alifáticos, álcoois cicloalifáticos e álcoois aromáticos.

Poliisocianatos (ciclo)alifáticos adequados a serem usados como (1) na preparação dos poliisocianatos alofanato modificados (A)(I) da presente invenção incluem, por exemplo, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3- e -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isto é, diisocianato de isoforona ou IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano, diisocianato de 2,4'-diciclohexilmetano, 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)metano, diisocianato de α,α',α'-tetrametil-1,3- e/ou -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de 2,4- e/ou ,6-hexahidrotoluíleno e misturas dos mesmos. É preferido que o isocianato compreenda diisocianato de 1,6-hexametileno, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato e 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano.

Álcoois orgânicos adequados incluem álcoois alifáticos, álcoois cicloalifáticos e álcoois aromáticos nos quais o grupo álcool não é diretamente preso a um átomo de carbono aromático. Os álcoois alifáticos adequados para uso como componente (2) na preparação dos poliisocianatos alofanato modificado incluem aqueles os quais contém de cerca de 1 a cerca de 36 átomos de carbono e, de preferência, de cerca de 1 a cerca de 8 átomos de carbono. Álcoois cicloalifáticos adequados incluem aqueles os quais contêm de cerca de 5 a cerca de 24 átomos de carbono e, de preferência, de cerca de 6 a cerca de 10 átomos de carbono. Álcoois aromáticos adequados incluem aqueles os quais contêm de cerca de 7 a cerca de 12 átomos de carbono e, de preferência, de cerca de 8 a cerca de 10 átomos de carbono. Nos ál-

coois aromáticos adequados para a invenção, o grupo álcool não é diretamente preso a um átomo de carbono aromático.

Alguns exemplos de álcoois orgânicos adequados incluem, por exemplo, álcoois alifáticos tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, 5 n-butanol, isobutanol, n-pentanol, álcool 1-metilbutílico, álcool cetílico, 2-metoxietanol, 2-bromo-etanol, etc.; álcoois cicloalifáticos, tais como ciclohexanol, ciclopentanol, cicloheptanol, hidroximetil ciclohexanol, etc.; e álcoois aromáticos nos quais o grupo álcool não é diretamente preso a um átomo de carbono aromático tais como, por exemplo, álcool benzílico, 2-fenóxi etanol, 10 álcool cinamílico, álcool p-bromobenzílico, etc.

Poliisocianatos alofanato modificados de diisocianato de hexametileno (HDI) têm, tipicamente, um teor de NCO de 15 a 45% e, de preferência, 20 a 30% em peso. Poliisocianatos alofanato modificados de diisocianato de diciclohexilmetano (rMDI) têm, tipicamente, um teor de NCO de 15 a 35% e, de preferência, 20 a 30% em peso. Poliisocianatos alofanato modificados de diisocianato de isoforona (IPDI) têm, tipicamente, um teor de NCO de 15 a 35% e, de preferência, 20 a 30% em peso.

Poliisocianatos alofanato modificados dos poliisocianatos (ciclo)alifáticos os quais são adequados para a presente invenção são preparados de maneira conhecida. O poliisocianato (ciclo)alifático é reagido com um álcool orgânico adequado na presença de um catalisador de alofanato em temperaturas de cerca de 60 a cerca de 120 °C para formar o poliisocianato alofanato modificado. Catalisadores de alofanato adequados incluem, por exemplo, acetilacetônato de zinco, 2-etylhexanoato de zinco, naftenato de cobalto, lino-resinato de chumbo, etc. Tipicamente, os catalisadores são neutralizados ou de outro modo impedidos de afetar adversamente a reação subsequente através da adição de um terminador de catalisador. Terminadores de catalisador adequados incluem materiais ácidos tais como, por exemplo, ácido clorídrico anídrico, ácido sulfúrico, bis(2-etylhexil)hidrogen fosfato, 25 cloreto de benzoíla, ácidos de Lewis, etc. O terminador é, tipicamente, adicionado em uma proporção de cerca de 2 equivalentes do terminador ácido para cada mol do catalisador de alofanato.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, pré-polímeros desses poliisocianatos alofanato modificados descritos acima são também adequados para serem usados como o componente de poliisocianato. Eses pré-polímeros têm, tipicamente, um teor de grupo NCO de cerca de 5 de 10 a cerca de 35%, de preferência de cerca de 12 a cerca de 25% em peso. Também, os pré-polímeros têm, tipicamente, uma funcionalidade pelo menos cerca de 2. Eses pré-polímeros também têm, tipicamente, uma funcionalidade de não mais do que cerca de 6. Preparação do pré-polímero dos poliisocianatos alofanato modificados da presente invenção compreende 10 reação desses poliisocianatos (ciclo)alifáticos alofanato modificados conforme descrito acima com um composto isocianato-reativo adequado tal como, por exemplo, um poliéster poliol, poliéster poliol ou poliol de baixo peso molecular, incluindo dióis e trióis. Os compostos isocianato-reativos adequados para a presente invenção têm, tipicamente, um peso molecular de cerca de 15 60 a cerca de 4.000 e têm uma funcionalidade hidroxila de cerca de 2 a cerca de 6.

De acordo com a presente invenção, compostos isocianato-reativos adequados para formação dos pré-polímeros dos poliisocianatos alofanato modificados têm, tipicamente, um peso molecular de pelo menos 20 cerca de 60, de preferência de pelo menos cerca de 75, mais preferivelmente pelo menos cerca de 100 e, ainda mais preferivelmente, pelo menos cerca de 130. Eses compostos isocianato-reativos também têm, tipicamente, um peso molecular de menos do que ou igual a cerca de 4.000, de preferência de menos do que ou igual a cerca de 1.000, mais preferivelmente menos do 25 que ou igual a cerca de 400 e, ainda mais preferivelmente, menos do que ou igual a cerca de 200. Os compostos isocianato-reativos úteis aqui podem ter um peso molecular oscilando entre qualquer combinação desses valores máximo e mínimo inclusive, por exemplo, de cerca de 60 a cerca de 4.000, de preferência de cerca de 75 a cerca de 1.000, mais preferivelmente de 30 cerca de 100 a cerca de 400 e, ainda mais preferivelmente, de cerca de 130 a cerca de 200.

De acordo com a presente invenção, compostos isocianato-

reativos adequados para formação dos pré-polímeros dos poliisocianatos alofanato modificados têm, tipicamente, uma funcionalidade hidroxila de pelo menos cerca de 2 e, tipicamente, menos de ou igual a cerca de 6, de preferência de menos de ou igual a cerca de 4 e mais preferivelmente menos de 5 ou igual a cerca de 3. Os compostos isocianato-reativos úteis aqui podem ter uma funcionalidade hidroxila oscilando entre qualquer combinação desses valores máximos e mínimos, inclusive, por exemplo, de cerca de 2 a cerca de 6, de preferência de cerca de 2 a cerca de 4 e mais preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 3.

10 Exemplos de compostos isocianato-reativos adequados incluem poliéster polióis, poliéster polióis, polióis de baixo peso molecular incluindo dióis, trióis, etc. Obviamente, os limites acima sobre o peso molecular e funcionalidade se aplicam a cada um desses grupos de compostos. Todos esses compostos são conhecidos no campo de química de poliuretano.

15 Poliéter polióis adequados podem ser preparados através da reação de compostos de partida adequados os quais contêm átomos de hidrogênio reativos com óxidos de alquíleno tais como, por exemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, tetrahidrofurano, epicloroidrina e misturas dos mesmos. Compostos de partida adequados contendo átomos de hidrogênio reativos incluem compostos tais como, por exemplo, etileno glicol, propileno glicol, butileno glicol, hexanodiol, octanodiol, neopentil glicol, ciclohexandimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, polietileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, dibutileno glicol, polibutileno glicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, água, metanol, etanol, 1,2,6-hexano triol, 1,2,4-butano triol, trimetilol etano, manitol, sorbitol, metil glicosídeo, sacarose, fenol, resorcinol, hidroquinona, 1,1,1- ou 1,1,2-tris-(hidroxifenil)-etano, etc.

20 Poliéster polióis adequados incluem, por exemplo, os produtos da reação, por exemplo, de álcoois polídricos, de preferência diídricos (opcionalmente na presença de álcoois triídricos), com ácidos carboxílicos polivalentes, de preferência divalentes. Ao invés de usar ácidos carboxílicos

livres, também é possível usar os anidridos de ácido policarboxílico correspondentes ou ésteres de ácido policarboxílico correspondentes de álcoois inferiores ou misturas dos mesmos para a produção dos poliésteres. Os ácidos policarboxílicos podem ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e/ou heterocíclicos e podem ser insaturados ou substituídos, por exemplo, por átomos de halogênio. Os ácidos policarboxílicos e polióis usados para preparar os poliésteres são conhecidos e descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. 4.098.731 e 3.726.952, aqui incorporadas por referência em sua totalidade.

Politioéteres, poliacetais, policarbonatos e outros compostos de polihidroxila adequados são também descritos nas Patentes U.S. Finalmente, os representantes dos muitos e vários compostos os quais podem ser usados de acordo com a invenção podem ser encontrados, por exemplo, em High Polymers, Volume XVI, "Polyuretanes, Chemistry and Technology," por Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, Londres, Vol. I, 1962, páginas 32-42 e 44-54 e Volume II, 1964, páginas 5-6 e 198-199; e em Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, Vieweg-Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munique, 1966, páginas 45-71.

Polióis de baixo peso molecular adequados para a preparação de pré-polímeros incluem, por exemplo, diol, trióis, tetróis e produtos da alcoxilação de baixo peso molecular desses. Esses incluem 2-metil-1,3-propanodiol, etíleno glicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, 1,3- e 1,4- e 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietíleno glicol, trietíleno glicol, tetraetíleno glicol, dipropilenó glicol, tripropilenó glicol, glicerol, trimetilolpropano, neopentil glicol, ciclohexano-dimetanol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3- diol, pentaeritritol, etc. Produtos da alcoxilação desses mesmos compostos também podem ser usados para preparar pré-polímeros. De acordo com a presente invenção, compostos isocianato-reativos preferidos para formar pré-polímeros são trimetilolpropano e tripropilenó glicol.

Um grupo preferido de poliisocianatos úteis aqui incluem os pré-polímeros de poliisocianatos (ciclo)alifáticos alofanato modificados. Esses poliisocianatos são preparados primeiro através de formação do poliisocianato (ciclo)alifático alofanato modificado conforme descrito acima e, então,

reação do poliisocianato alofanato modificado com um composto isocianato-reativo para formar o pré-polímero. Essa reação é bem conhecida no campo de química de poliuretano e pode ser realizada, por exemplo, através de aquecimento dos reagentes para uma temperatura de cerca de 40 a cerca de 5 150°C, de preferência de cerca de 50 a cerca de 100°C, para proporcionar o pré-polímero desejado. Obviamente, uma quantidade excessiva de poliisocianato alofanato modificado para composto isocianato-reativo é usada.

Poliisocianatos alofanato modificados preferidos de acordo com a presente invenção incluem aqueles selecionados do grupo consistindo em 10 diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona e diisocianato de diciclohexilmetano. Os pré-polímeros resultantes de diisocianato de hexametileno alofanato modificado têm um teor de grupo NCO de cerca de 12 a cerca de 35, de preferência cerca de 15 a cerca de 25 e uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 6 e, de preferência, cerca de 2 a cerca de 3. Os pré- 15 polímeros resultantes de diisocianato de isoforona alofanato modificado têm um teor de grupo NCO de cerca de 10 a cerca de 35, de preferência cerca de 15 a cerca de 25 e uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 6 e, de preferência, cerca de 2 a cerca de 3. Os pré-polímeros resultantes de diisocianato de diciclohexilmetano alofanato modificado têm um teor de grupo NCO 20 de cerca de 10 a cerca de 35, de preferência cerca de 15 a cerca de 25 e uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 6 e, de preferência, cerca de 2 a cerca de 3.

De acordo com a presente invenção, resíduos de isocianatos os quais podem, inherentemente, resultar na produção de alguns dos isocianatos acima descritos não são adequados para o componente de isocianato aqui. Tais resíduos são subprodutos indesejáveis do processo para a produção 25 dos componentes de isocianato.

Compostos adequados a serem usados como componente (B)(1) de acordo com a presente invenção incluem, por exemplo, poliéter 30 polióis de baixa insaturação. Esses poliéter polióis de baixa insaturação são conhecidos e descritos, por exemplo, nas Patentes U.S. 5.106.874, 5.576.382, 5.648.447, 5.670.601, 5.677.413, 5.728.745, 5.849.944 e

5.965.778, as descrições das quais são aqui incorporadas por referência. Tipicamente, esses polióis têm um peso molecular de pelo menos cerca de 2.000 e, de preferência, pelo menos cerca de 4.000. Esses polióis também têm, tipicamente, um peso molecular de menos de ou igual a cerca de 8.000 5 e, de preferência, menos de ou igual a cerca de 6.000. Os poliéter polióis de baixa insaturação podem ter um peso molecular oscilando entre qualquer combinação desses valores máximos e mínimos, inclusive, por exemplo de 2.000 a 8.000, de preferência de 4.000 a 6000.

10 Esses poliéter polióis também têm, tipicamente, uma quantidade máxima de não mais do que 0,01 e, de preferência, de não mais do que 0,007, meq/g de insaturação. Esses poliéter polióis contendo baixa insaturação devem ser usados e devem ser preparados com esse baixo nível de insaturação. Isso, tipicamente, é obtinível apenas com catalisadores do tipo DCM. A insaturação medida deve ser de não mais do que 0,01meq/g e, de 15 preferência, não mais do que 0,007 meq/g para o componente (B)(1). A insaturação desses poliéter polióis é, tipicamente, medida de acordo com ASTM test method D-2849-69.

Assim, para os polióis usados como componente (B)(1) aqui têm 20 uma insaturação global de menos de 0,01 meq/g, de preferência menos de 0,007 meq/g, esses devem ser essencialmente polioxipropileno polióis monodispersos os quais são, de preferência, preparados através de polimerização de óxido de propileno sobre uma molécula iniciadora de funcionalidade adequada na presença de um catalisador de complexo de cianeto de metal duplo, tal como aqueles preparados conforme descrito na Patente U.S. Nº 25 5.470.813, a descrição da qual é aqui incorporada por referência. Exemplos adequados de preparação de catalisador e preparação de poliol são apresentados na U.S. 5.470.813 e exemplos na mesma.

Polioxialquíleno polióis adequados são os (poli)oxtipropileno/oxietileno 30 polióis de baixa insaturação (baixo monol) fabricados com catalisador de cianeto de metal duplo. Os (poli)oxtipropileno/oxietileno polióis de baixa insaturação, conforme definido aqui, são preparados através de oxialquilação de um composto iniciador adequadamente hídrico com óxido de propileno e

óxido de etileno na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo. De preferência, catalisadores de complexo de cianeto de metal duplo tais como aqueles descritos nas Patentes U.S. 5.158.922 e 5.470.813, as descrições das quais são aqui incorporadas por referência, são usados. Polióis particularmente preferidos incluem os (poli)oxipropileno/oxietileno polióis aleatórios tendo baixa insaturação conforme descrito, na Patente U.S. 5.605.939, a divulgação da qual é aqui incorporada por referência. A quantidade de óxido de etileno na mistura de óxido de etileno/óxido de propileno pode ser aumentada durante os últimos estágios da polimerização para aumentar o teor de hidroxila primária do poliol. Alternativamente, o poliol de baixa insaturação pode ser revestido com óxido de etileno usando catalisadores de não-DCM. Naturalmente, é necessário aqui observar os limites acima descritos para o teor de óxido de etileno nos poliéter polióis resultantes.

Quando a oxialquilação é realizada na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo, é preferível que as moléculas de iniciador contendo grupos fortemente básicos, tais como aminas primárias e secundárias, sejam evitados. Ainda, quando empregando catalisadores de complexo de cianeto de metal duplo, geralmente é desejável oxialquilar um oligômero o qual compreende uma molécula de iniciador "monomérico" previamente oxialquilado. Descobriu-se, particularmente com grupos hidroxila proximais, que oxialquilação de DMC é inicialmente lenta e pode ser precedida por um "período de indução" considerável onde essencialmente nenhuma oxialquilação ocorre. Descobriu-se que o uso de um oligômero de polioxialquileno tendo um número de hidroxila maior do que cerca de 600 alivia esses efeitos. Os iniciadores oligoméricos de polioxialquileno podem ser preparados através de oxialquilação de um iniciador "monomérico" na presença de catalisadores básicos tradicionais, tais como hidróxido de sódio ou potássio ou outros catalisadores de não-DMC. Tipicamente, é necessário neutralizar e/ou remover esses catalisadores básicos antes de adição e início do catalisador de DMC.

Os poliéter polióis úteis como componente (B)(1) na presente invenção são, de preferência, preparados através de polimerização de óxido

de propileno ou uma mistura de óxido de propileno e outro óxido de alquíleno tendo mais de 2 átomos de carbono, por exemplo, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, oxetano ou tetrahidrofurano, sobre uma molécula de iniciador adequadamente funcional, na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz de um catalisador de complexo de cianeto de metal duplo adequado, de preferência um catalisador de complexo de hexacianocobalto de zinco/TBA. Outros métodos sintéticos os quais resultam em baixas insaturações de menos de 0,01 meq/g, de preferência 0,007 meq/g ou menos também são adequados. Pelo termo "polioxipropileno poliol" e termos semelhantes entenda-se um poliol em que a principal porção de grupos oxialquíleno são grupos oxipropileno.

Se uma quantidade mínima de óxido de etileno ou se outro óxido de alquíleno, por exemplo, óxido de butileno, tem de ser copolimerizada com óxido de propileno de um modo aleatório (hetérico), os dois óxidos de alquíleno podem simplesmente ser adicionados simultaneamente ao reator pressurizado. Surpreendentemente, esse processo não pode, no momento, ser utilizado para proporcionar homo- ou copolímeros aleatórios de polioxipropileno/polioxietileno revestidos, mas antes, óxido de etileno que se deseja adicionar como um revestimento deverá ser polimerizado na presença de um catalisador alternativo, de preferência um hidróxido de metal alcalino.

A quantidade de óxido de etileno aleatoriamente copolimerizado deverá ser mínima, isto é, de 0 a cerca de 1%, uma vez que a parte principal do poliol deverá ser substancialmente toda de polioxipropileno ou polioxipropileno copolimerizado com outro óxido de alquíleno tendo mais de dois átomos de carbono. Porções derivadas de óxido de etileno podem estar presentes como um revestimento quando misturas de polióis são utilizadas conforme descrito aqui ou em elastômeros microcelulares e, em tais casos, é preferível que o percentual em peso de tal revestimento deverá ser de 3 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso, de preferência 5 por cento em peso a 30 25 por cento em peso e, mais preferivelmente, de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso, baseado no peso do poliol acabado. Para fins de preparação de elastômeros com baixa absorção de água, é pre-

ferido que o teor total de óxido de etileno do poliol, externo (revestimento) e quaisquer porções mínimas de oxietileno interno seja de menos de 15 por cento em peso, mais preferivelmente menos de 10 por cento em peso. De preferência; todos os polióis derivados de óxido de propileno-polioxipropileno  
5 são usados.

Compostos adequados a serem usados como (B)(2) de acordo com a presente invenção incluem aqueles tendo um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 150, uma funcionalidade hidroxila de cerca de 2 e os quais são isentos de grupos amina primária, secundária e/ou terciária. Esses  
10 compostos têm, de preferência, um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 92.

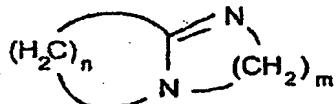
Alguns exemplos de compostos adequados a serem usados como componente (B)(2) aqui incluem compostos tais como 2-metil-1,3-propanodiol, etileno glicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, 1,3- e 1,4- e 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, tetrapropileno glicol, ciclohexanodimetanol e 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol. Dióis preferidos incluem, por exemplo, etileno glicol e 1,4-butanodiol.

Compostos adequados a serem usados como componente (B)(3) na presente invenção incluem, por exemplo, compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, uma funcionalidade hidroxila de cerca de 3 a cerca de 4 e compreendem poliéter polióis amina-iniciados. Esses poliéter polióis amina-iniciados podem ser preparados através de alcoxilação de iniciadores de amina adequados. Óxidos de alquilenos adequados incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, etc. Óxido de etileno e óxido de propileno são óxidos de alquileno preferidos. Iniciadores de amina adequados para preparação do componente (B)(3) incluem, por exemplo, compostos os quais contêm de 1 a 3 grupos amina e de 0 a 4 grupos OH, com o número total de grupos funcionais sendo selecionado de modo que o composto resultante tenha uma funcionalidade hidroxila de 3 a 4, conforme apresentado acima. Alguns exemplos de iniciadores de amina adequados incluem compostos tais como mo-

noetanolamina, etileno diamina, propileno diamina, 2-metil-1,5-pentano diamina, 1,4-diaminobutano, isoforona diamina, diaminociclohexano, hexametilenodiamina, etc. Os iniciadores de amina são alcoxilados, de preferência propoxilados, ao peso molecular desejado, conforme descrito acima. Os 5 produtos resultantes dos compostos de amina alcoxilados contêm apenas grupos amina terciária os quais não são reativos com os grupos isocianato do componente (A). Além disso, esses produtos contêm de 3 a 4 grupos hidroxila os quais são capazes de reação com os grupos isocianato do componente (A). Iniciadores preferidos são etileno diamina. Um composto particularmente preferido a ser usado como componente (B)(3) é etileno diamina propoxilada tendo um peso molecular de cerca de 360 e uma funcionalidade hidroxila de cerca de 4.

De acordo com a presente invenção, a soma dos % em peso de componentes (B)(1), (B)(2) e (B)(3) totaliza 100% em peso de componente (B).

15 De acordo com a presente invenção, a reação de componente (A) com componente (B) é na presença de (C) um ou mais catalisadores correspondendo à fórmula:



em que:

20 m: representa um número inteiro de 3 a 8, de preferência de 3 a 4;

e

n: representa um número inteiro de 3 a 8, de preferência de 3 a 5.

Alguns exemplos de catalisadores adequados os quais correspondem à fórmula acima identificada incluem 1,8-diaza-7-biciclo[5.4.0]-undec-7-eno (isto é, DBU), 1,5-diazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (isto é, DBD), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (isto é, DBN), 1,8-diazabicyclo[7.5.0]tetradec-8-eno, 1,8-diazabicyclo[7.4.0]tridec-8-eno, 1,8-diazabicyclo[7.3.0]dodec-8-eno, etc.

De acordo com a presente invenção, a quantidade de catalisador correspondendo à estrutura acima presente é tal que há pelo menos cerca de 0,1% a cerca de 6,0% em peso, de preferência de cerca de 0,5% a cerca de 2,5% em peso e, mais preferivelmente, de cerca de 1% a cerca de 1,5% em peso, baseado em 100% em peso de componente (B).

Além disso, na presente invenção, também é possível que outros catalisadores os quais são conhecidos por serem adequados para a preparação de poliuretanos podem estar presentes. Catalisadores adequados incluem, por exemplo, os carboxilatos de metal conhecidos, haletos de metal, carboxilatos de amônio, catalisadores de estanho-enxofre e catalisadores de amina terciária. Metais adequados para esses catalisadores incluem, mas não estão limitados a, estanho, bismuto, chumbo, mercúrio, etc. Desses catalisadores, é preferido usar carboxilatos de estanho e/ou aminas terciárias em combinação com os catalisadores de "diazabiciclo" acima descritos.

Carboxilatos de metal adequados incluem carboxilatos de estanho tais como, por exemplo, dilaurato de dimetilestanho, dilaurato de dibutilestanho, di-2-etilhexoato de dibutilestanho, maleato de dibutilestanho e carboxilatos de bismuto, tais como, por exemplo, trineodecanoato de bismuto. Alguns exemplos adequados de haletos de metal, por exemplo, haletos de estanho e, particularmente cloretos de estanho tais como, por exemplo, dicloreto de dimetilestanho e dicloreto de dibutilestanho. Exemplos adequados de carboxilatos de amônio incluem, por exemplo, trimetil-hidroxietilamônio-2-etilhexanoato (isto é, Dabco TMR). Conforme previamente mencionado, carboxilatos de estanho tais como, por exemplo, dilaurato de dimetilestanho e dilaurato de dibutilestanho são catalisadores de carboxilato de metal preferidos a serem usados em conjunto com os catalisadores acima descritos da fórmula especificada. Outros catalisadores adequados incluem catalisadores de estanho-enxofre tais como, por exemplo, dilaurilmercaptídeos de dialquilestanho tais como, por exemplo, dilaurilmercaptídeo de dibutilestanho e dilaurilmercaptídeo de dimetilestanho. Alguns exemplos de catalisadores de amina adequados incluem compostos tais como, por exemplo, trietilamina, trietenodiamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, trietanol-

mina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina e N,N-dimetiletanolamina.

De acordo com uma modalidade preferida da presente invenção, é preferido usar um catalisador o qual corresponde à fórmula apresentada 5 acima em combinação com um ou mais catalisadores de carboxilato de estanho. Catalisadores de estanho preferidos compreendem dilaurato de dimetilestanho e/ou dilaurato de dibutilestanho.

Quando uma combinação de dois ou mais catalisadores são usados de acordo com a modalidade preferida da presente invenção, a quantidade 10 de total de ambos os catalisadores deverá cair geralmente dentro das quantidades previamente descritas. Em outras palavras, a quantidade total de todos os catalisadores presentes deverá ser tal que haja pelo menos cerca de 0,1% a cerca de 6,0% em peso de todos os catalisadores, de preferência de cerca de 0,5% a cerca de 2,5% em peso de todos os catalisadores e, mais preferivelmente, de cerca de 1% a cerca de 1,5% em peso de todos os catalisadores, baseado em 100% em peso de componente (B). Se a combinação preferida de um catalisador de amina tendo uma estrutura correspondendo àquela descrita acima e um catalisador de carboxilato de estanho é usada na presente invenção, é preferido que o catalisador de amina (da estrutura acima) esteja 15 presente em uma quantidade de 50 a 90% em peso e o catalisador de carboxilato de estanho esteja presente em uma quantidade de 10 a 50% em peso, com a soma dos % em peso totalizando 100% em peso do componente catalisador. Mais especificamente, isso resultará, tipicamente, no catalisador de amina correspondendo à fórmula especificada somando de 50 a 90% em peso de 0,1 a 6,0% em peso de catalisador total; e o catalisador de carboxilato de estanho somando cerca de 10 a cerca de 50% em peso de 0,1 a 6,0% em peso de catalisador total, com a soma dos % em peso dos catalisadores individuais totalizando 100% em peso dos catalisadores. Estabilizantes adequados para a presente invenção incluem estabilizantes de luz os quais são considerados como incluindo qualquer uma das composições conhecidas as quais são capazes de impedir amarelamento significativo nos elastômeros da presente invenção. Conforme usado aqui, estabilizante de luz pode ser com-

preendido como incluindo estabilizantes de luz de amina impedida, absorventes de ultravioleta (UV) e/ou antioxidantes.

Alguns exemplos de estabilizantes de luz de amina impedida incluem, mas não estão limitados a, compostos tais como, por exemplo, aqueles derivados de porções 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina, outros tipos de aminas impedidas tais como aquelas contendo morfolinonas, piperazinonas, piperazindionas, oxazolidinas, imidazolinas e semelhantes. Exemplos específicos de estabilizantes de luz de amina impedida incluem compostos tais como, mas não limitado a, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, 2-metil-2-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)amino-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)propionamida, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2-n-butilmalonato, tetracis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) 1,2,3,4-butanotetracarboxilato, poli[{6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)imino-1,3,5-triazina-2,4-diil}{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}hexametileno-{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}], poli[(6-morfolino-1,3,5-triazino-2,4-diil}{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}hexametileno-{(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino}], um policondensado de dimetil succinato e 1-(2-hidroxietil)-4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, um policondensado de N,N-bis(3-aminopropil)etenodiamina e 2,4-bis[N-butil-N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)amino]-6-cloro-1,3,5-triazina, um policondensado de 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinol e 3,9-bis(2-hidróxi-1,1-dimetiletíl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano com ácido 1,2,3,4-butanotetracarboxílico e bis(1-octóxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato.

Os estabilizantes de benzofranona incluem compostos tais como, por exemplo, 5,7-di-terc-butil-3-(3,4-dimetilfenil)-3H-benzofuran-2-ona e semelhantes. O estabilizante de semicarbazida inclui, por exemplo, 1,6-hexametilenobis(N,N-dimetil-semicarbazida), 4,4'-(metilenodi-p-fenileno)bis(N,N-dietil-semicarbazida), 4,4'-(metilenodi-p-fenileno)bis(N,N-diisopropil-semicarbazida), α,α-(p-xilileno)-bis(N,N-dimetil-semicarbazida), 1,4-ciclohexilenobis(N,N-dimetil-semicarbazida) e semelhantes.

Estabilizantes de ultravioleta (UV) adequados para a presente

invenção incluem compostos tais como, por exemplo, 2-(3-terc-butil-2-hidróxi-5-metil-fenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-(2-hidróxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidróxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol, 2-(3,5-di-terc-amil-2-hidroxifenil)-benzotriazol, 2-[2-hidróxi-3,5-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzil)fenil]benzo-triazol, 2-hidróxi-4-octoxibenzofenona, 2-hidróxi-4-metoxibenzo-fenona, 2,4-di-terc-butilfenil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, n-hexadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato, etil-2-ciano-3,3-difenilacrilato, 2,4-dihidroxibenzofenona, 2,2',4,4'-tetrahidróxi-benzofenona, 2-(2-hidróxi-4-octoxifenil)benzotriazol, 2-[2-hidróxi-3,5-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbenzil)fenil]-2H-benzotriazol, 2-(3,5-di-terc-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, um condensado de metil-3-[3-terc-butil-5-(2H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxifenil]propionato e polietileno glicol (peso molecular: cerca de 300), um derivado de hidroxifenil-benzotriazol, 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazina-2-il)-5-hexiloxifenol e 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina-2-il]-5-octiloxifenol, etc., bem como misturas dos mesmos.

Alguns exemplos de antioxidantes adequados que são úteis na presente invenção incluem compostos tais como n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato; neopentanotetral tetracis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato); di-n-octadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil-fosfonato; 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)isocianurato; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)benzeno; 3,6-dioxaoctametileno bis(3-metil-5-terc-butil-4-hidroxihidrocinamato); 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-terc-butilfenol); 1,3,5-tris(2,6-dimetil-4-terc-butil-3-hidroxibenzil)isocianurato; 1,1,3,-tris(2-metil-4-hidróxi-5-terc-butilfenil)butano; 1,3,5-tris[2-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidro-cinamoilóxi)etyl]isocianurato; 3,5-di-(3,5-di-terc-butil-4-hidróxi-benzil)-mesitol; 1-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-3,5-di(octiltio)-s-triazina; N,N'-hexametileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidro-cinamamida); etileno bis[3,3-di(3-terc-butil-4-hidroxifenil)butirato]; bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocina-moil)hidrazida; óxidos de N,N-di-(C<sub>12</sub> -C<sub>24</sub> alquil)-N-metil-amina; etc. Outros compostos adequados a serem usados como antioxidantes aqui incluem monofenóis alquilados, tais como, por exemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2,6-dioctadecil-4-

metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximétilfenol, etc.; hidroquinonas alquiladas tais como, por exemplo, 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidro-quinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, etc.; tiodifenil éteres hidroxilados tais como, por exemplo, 2,2'-tio-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tio-bis(4-octilfenol), 4,4'-tio-bis(6-terc-butil-2-metilfenol), etc.; alquilideno-bisfenóis tais como, por exemplo, 2,2'-metileno-bis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metileno-bis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis[6-( $\alpha$ -metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metileno-bis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbenzil)-4-nonilfenol], 4,4'-metileno-bis(2,6-di-terc-butil-fenol), 2,6-di(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibenzil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, di(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, di[2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilbenzil)-6-terc-butil-4-etilfenil]tereftalato, etc.; compostos de benzila tais como, por exemplo, 1,3,5-tri(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, di(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)sulfeto, bis(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)-ditiol tereftalato, etc.; acilaminofenóis tais como, por exemplo, anilida de ácido 4-hidroxiláurico, anilida de ácido 4-hidroxiesteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-terc-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina, etc.; amidas de ácido  $\beta$ -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiônico tais como, por exemplo, N,N'-di(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilenodiamina, etc.; diarilaminas tais como, por exemplo, difenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, etc.

Um estabilizante particularmente preferido é Tinuvin 765, conforme conhecido como bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato. Tinuvin 765 está comercialmente disponível da Ciba Specialty Chemicals e é uma mistura de um estabilizante de UV, um antioxidante e um estabilizante de luz de amina impedida.

De acordo com a presente invenção, um ou mais pigmentos e/ou corantes, incluindo compostos orgânicos e inorgânicos, também podem estar presentes. Pigmentos inorgânicos adequados incluem, por exemplo, pigmentos de óxido, tais como óxidos de ferro, dióxido de titânio, óxidos de níquel, óxidos de cromo e azul cobalto e também sulfetos de zinco, ultramari-

nho, sulfetos dos metais de terras raras, vanadato de bismuto e também negro-de-fumo, o qual é considerado um pigmento para fins da presente invenção. Negros-de-fumo em particular são os negros-de-fumo ácidos a alcalinos obtidos através do processo gasoso ou de fornalha e também negros-de-fumo com superfície quimicamente modificada, por exemplo, negros-de-fumo contendo sulfo- ou carboxila. Pigmentos orgânicos adequados incluem, por exemplo, aqueles das séries monoazo, disazo, azo laqueado,  $\beta$ -naftol, Naphthol AS, benzimidazolona, condensação de diazo, complexo de azo metal, isoindolinona e isoindolina, também pigmentos policíclicos, por exemplo das séries ftalocianina, quinacridona, perileno, perinona, tioindigo, antraquinona, dioxazina, quinoftalona e dicetopirrolopirrol. Pigmentos adequados também incluem soluções sólidas dos pigmentos mencionados, misturas de pigmentos orgânicos e/ou inorgânicos tais como, por exemplo, pigmentos de metal revestido com negro-de-fumo, mica ou talco, por exemplo, mica CVD-revestida com óxido de ferro e também misturas entre os pigmentos mencionados. Outros pigmentos adequados incluem corantes laqueados, tais como lacas de Ca, Mg e Al de corantes contendo sulfo- e/ou carboxila. Também adequados, são pigmentos do grupo dos pigmentos de complexo de azo metal ou suas formas tautoméricas os quais são conhecidos. Outros pigmentos adequados incluem, por exemplo, pigmentos de floco de metal, por exemplo, de alumínio, zinco ou magnésio. Também é possível que o floco de metal, particularmente floco de alumínio, possa ser folheado ou não-folheado.

Também, pigmentos adequados para a presente invenção incluem aqueles os quais estão comercialmente disponíveis da Plasticolors Inc., os quais são vendidos como parte da Série UV Solutions ou os quais são conhecidos por serem adequados de acordo com a presente invenção incluem, por exemplo, UVS 20519, UVS 20947, UVS 20883 e UVS 20571. Também adequados, são aqueles pigmentos da série Colormatch DR os quais estão comercialmente disponíveis como DR 20845 e DR 20942. Esses pigmentos podem incorporar um ou mais estabilizantes de tipos conhecidos dentro de suas composições e, assim, eliminar a necessidade de um estabilizante distinto. Por exemplo, UVS 20519 é uma combinação de pigmento de

negro-de-fumo e ftalato de benzil butila com outros aditivos e um estabilizante. O pigmento DR-20942 é uma combinação de negro-de-fumo e um sal de éster fosfórico com outros aditivos.

Aditivos adequados também incluem aditivos tensoativos, tais como emulsificantes e estabilizantes de espuma. Exemplos incluem N-estearil-N',N'-bis-hidroxietil uréia, oleil polioxietileno amida, estearil dietanol amida, isoestearil dietanolamida, monooleato de polioxietileno glicol, um éster de ácido oléico/ácido adípico/pentaeritritol, um derivado de hidroxietil imidazol de ácido oléico, N-estearil propileno diamina e os sais de sódio de sulfonatos de óleo de mamona ou de ácidos graxos. Sais de metal alcalino ou amônio de ácido sulfônico, tais como ácido dodecil benzeno sulfônico ou dinaftil metano sulfônico e também ácidos graxos podem também ser usados como aditivos tensoativos.

Estabilizantes de espuma adequados incluem poliéter siloxanos solúveis em água. A estrutura desses compostos é geralmente tal que um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno é preso a um radical polidimetil siloxano. Tais estabilizantes de espuma são descritos, por exemplo, na Patente U.S. 2.764.565. Além dos catalisadores e agentes tensoativos, outros aditivos os quais podem ser usados nas composições de moldagem da presente invenção incluem agentes de sopro conhecidos, incluindo nitrogênio, reguladores de célula, agentes para retardo de chama, plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de UV, promotores de adesão, corantes, enchedores e agentes de reforço, tais como vidro na forma de fibras ou flocos ou fibras de carbono.

Os produtos moldados da presente invenção são preparados através de reação dos componentes em um molde fechado via o processo de RIM. As composições de acordo com a presente invenção podem ser moldadas usando técnicas de processamento em índices de isocianato oscilando de cerca de 100 a 120 (de preferência de 105 a 110). Pelo termo "Índice de Isocianato" (também comumente referido como índice de NCO) é definido aqui como os equivalentes de isocianato, dividido pelos equivalentes totais de materiais contendo hidrogênio isocianato-reativo, multiplicado por 100.

Em geral, em um processo de RIM, duas correntes distintas são intimamente misturadas e subsequentemente injetadas em um molde adequado, embora seja possível usar mais de duas correntes. A primeira corrente contém o componente de poliisocianato, enquanto que a segunda corrente contém os componentes isocianato-reativos e qualquer outro aditivo o qual tem de ser adicionado.

Os exemplos a seguir ainda ilustram detalhes para a preparação e uso das composições da invenção. A invenção, a qual é apresentada na descrição precedente, não deve estar limitada, quanto ao espírito ou escopo, por esses exemplos. Aqueles versados na técnica compreenderão prontamente que variações conhecidas das condições e processos dos procedimentos preparativos a seguir podem ser usadas para preparar essas composições. A menos que de outro modo observado, todas as temperaturas são em graus Celsius e todas as partes e percentuais são partes em peso e percentuais em peso, respectivamente.

#### Exemplos

Isocianato A: um alofanato baseado em IPDI e isobutanol foi preparado através de combinação de 15740 g (142 eq) de IPDI com 971 g (13 eq) de isobutanol. O alofanato resultante tinha 30,55% de NCO. O pré-polímero do alofanato foi preparado através de combinação de 16720 g (103 eq) do alofanato acima com 1091 g (4,3 eq) de trimetilol propano. O pré-polímero resultante tinha um teor de grupo NCO de 25,9% em peso.

Poliol A: um poliéster poliol tendo uma funcionalidade nominal de cerca de 3, um peso molecular de cerca de 6000, um número de OH de cerca de 28 e uma insaturação máxima de cerca de 0,005 meq/g. Esse poliéster poliol compreende o produto da reação de glicerina com óxido de propileno, tendo um revestimento de cerca de 20% de EO cap e foi preparado na presença de um catalisador de cianeto de metal duplo.

Poliol B: um reticulante tendo uma funcionalidade de cerca de 4, um peso molecular de cerca de 350 e um número de OH de cerca de 630 e compreendendo o produto da propoxilação de etileno diamina.

Poliol C: um poliéster poliol de polioxipropileno/polioxietileno glice-

rina-iniciado tendo uma funcionalidade de cerca de 2,7, um número de OH de cerca de 28 e um peso molecular de cerca de 6000.

EG: etileno glicol.

5       Catalisador A: dilaurato de dimetilestanho, comercialmente disponível como Fomrez UL-28 da GE Silicones.

Catalisador B: um catalisador de amina terciária, especificamente 1,8-diazobiciclo(5.4.0)undec-7-eno, o qual está comercialmente disponível como Policat DBU da Air Products.

10      Tensoativo A: um tensoativo de silicone, comercialmente disponível como Niax L-1000 da GE Silicones.

Pigmento A: uma dispersão de pigmento de poliol de negro-de-fumo, comercialmente disponível como Colormatch DR-20845 da Plasticolors Corp.

15      Pigmento B: uma dispersão de pigmento de poliol de negro-de-fumo mais aditivos estabilizantes de UV, comercialmente disponível como Colormatch DR-20942 da Plasticolors Corp.

Pigmento C: uma dispersão de plastificante de negro-de-fumo mais aditivos de estabilizante de UV, comercialmente disponível como Colormatch UVS-20519 da Plasticolors Inc.

20      Estabilizante de UV: uma combinação de estabilizante de ultra-violeta, comercialmente disponível como Tinuvin B 75 da Ciba Corp.

Procedimento Geral:

Os componentes descritos acima foram usados para produzir artigos moldados através de reação de injeção. Os materiais específicos e as 25 quantidades desses materiais são reportados na Tabela 1 a qual segue.

Os sistemas de formação de poliuretano dos Exemplos 1-2 foram injetados usando uma máquina com cilindro de MiniRIM. Os materiais isocianato-reativos e vários aditivos foram colocados no lado B da máquina e as quantidades apropriadas do componente de isocianato foram carregadas 30 no lado A. O MiniRIM foi equipado com um Hennecke mq8 Mixhead. O lado B foi pré-aquecido para 31,7°C (89°F) e o lado A foi aquecido para 32,2°C (90°F). Os materiais foram injetados em uma pressão de injeção de 20 MPa

(200 bar) e uma taxa de injeção de 400 gramas/seg. O material foi injetado em um molde de placa plana de 3 x 200 x 300 mm aquecido para 75°C (167°F). Após um tempo de repouso de 60 segundos, a parte foi desmoldada. As propriedades físicas foram determinadas de acordo com as normas 5 da ASTM.

Os métodos de teste ASTM a seguir foram usados nos exemplos de trabalho do presente pedido.

Testes ASTM	
Propriedade	Número de Teste ASTM
Módulo de Flexão	D 3489 (D 790 Método I)
Dureza Shore A	HA2240
Dureza Shore D	HD2240
Resistência ao dilaceramento	D624
Resistência à tensão	D412
Alongamento % final	D 412
Ajuste à compressão	D395

Tabela 1: Exemplos 1 e 2

	Exemplo 1	Exemplo 2
Poliol A		88
Poliol C	88	
Poliol B	3	3
EG	12	12
Catalisador A	0,5	0,5
Catalisador B	1,0	1,0
Tensoativo A	1,0	1,0
Pigmento A	5	5
Estabilizante de UV	3	3
Isocianato A	68,66	68,66
Índice de Isocianato	105	105

Tabela 2: Propriedades dos Exemplos 1 e 2:

	Exemplo 1	Exemplo 2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,02 (63,65 lb/ft <sup>3</sup> )	0,89 (55,75 lb/ft <sup>3</sup> )
Módulo de Flexão (psi)	4037	9687
Dureza Shore A @ 1 seg.	85	89
Dureza – Shore D @ 1 seg.	26	34
Resistência ao dilaceramento - Matriz C (pli)	269	290
Resistência à Tensão (MPa)	7,12 (1032 psi)	9,03 (1309 psi)
Alongamento (%)	604	488
Ajuste à Compressão @ 25% (%)	89	83

Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes no precedente para fins de ilustração, deve ser compreendido que tais detalhes são unicamente para essa finalidade e que variações podem ser feitas na mesma por aqueles versados na técnica sem se desviar do espírito e escopo da invenção, exceto conforme ela possa estar limitada pelas reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um elastômero de poliuretano compreendendo reagir uma mistura de reação através de uma técnica de moldagem por injeção, em que a mistura de reação compreende:

5                   (A) um componente de poliisocianato compreendendo (I) um poliisocianato alofanato modificado tendo um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% em peso e compreendendo o produto da reação de:

                     (1) um poliisocianato (ciclo)alifático tendo um teor de grupo NCO de cerca de 25 a cerca de 60% de NCO,

10                  com

                     (2) um álcool orgânico selecionado do grupo consistindo em álcoois alifáticos contendo de 1 a 36 átomos de carbono, álcoois cicloalifáticos contendo de 5 a 24 átomos de carbono e álcoois aromáticos contendo de cerca de 7 a cerca de 12 átomos de carbono nos quais o grupo álcool não é diretamente ligado a um átomo de carbono aromático;

15                  com  
                     (B) um componente isocianato-reativo compreendendo:

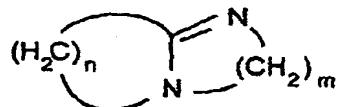
                     (1) de cerca de 70 a cerca de 90% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais poliéter polióis de baixa insaturação tendo 20 uma funcionalidade de cerca de 2 a cerca de 8, um peso molecular de cerca de 2.000 a cerca de 8.000 e contendo um máximo de 0,01 meq/g de insaturação;

                     (2) de cerca de 10 a cerca de 30% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 150, tendo uma funcionalidade hidroxila de cerca de 2 e é isento de grupos amina primária, secundária e/ou terciária;

25                  e (3) de 0 a cerca de 5% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, tendo uma funcionalidade 3 a 4 e compreendendo um poliéter poliol amina-iniciado;

30                  na presença de

                     (C) um ou mais catalisadores correspondendo à fórmula:



em que:

m: representa um número inteiro de 3 a 8,

e

n: representa um número inteiro de 3 a 8;

5

e, opcionalmente,

(D) um ou mais estabilizantes de ultravioleta,

e, opcionalmente,

(E) um ou mais pigmentos,

10

em que as quantidades relativas de (A) e (B) são tais que o índi-

ce de isocianato oscila de cerca de 100 a cerca de 120.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o referido componente de poliisocianato (A) compreende um pré-polímero o qual compreende o produto da reação de:

15 (I) um poliisocianato alofanato modificado tendo um teor de gru-  
po NCO de cerca de 15 a cerca de 35% em peso,

e

(II) um componente isocianato-reativo tendo uma funcionalidade de cerca de 2 a cerca de 6 e um peso molecular de cerca de 60 a cerca de 4.000,

20 em que o pré-polímero resultante tem um teor de grupo NCO de cerca de 10% a cerca de 35%.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o poliiso-  
cianato (ciclo)alifático é selecionado do grupo consistindo em 1-isocianato-3-  
isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato  
25 e 1,6-diisocianato de hexametileno.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o poliiso-  
cianato (ciclo)alifático é selecionado do grupo consistindo em 1-isocianato-3-  
isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato  
e 1,6-diisocianato de hexametileno.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que (B)(1) tem uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 3 e um peso molecular de cerca de 4.000 a cerca de 6.000.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, no qual (B)(1) contém não mais do que 0,007 meq/g de insaturação.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que (B)(2) tem um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 92.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que (B)(2) é selecionado do grupo consistindo em etileno glicol e 1,4-butanodiol.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que (C) compreende 1,8-diazabiciclo(5.4.0)undec-7-eno.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, no qual um catalisador de estanho está presente.

11. Elastômero de poliuretano compreendendo o produto da reação de:

(A) um componente de poliisocianato compreendendo (I) um poliisocianato alofanato modificado tendo um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% em peso e compreendendo o produto da reação de:

(1) um poliisocianato (ciclo)alifático tendo um teor de grupo NCO de cerca de 25 a cerca de 60% de NCO,

com

(2) um álcool orgânico selecionado do grupo consistindo em álcoois alifáticos contendo de 1 a 36 átomos de carbono, álcoois cicloalifáticos contendo de 5 a 24 átomos de carbono e álcoois aromáticos contendo de cerca de 7 a cerca de 12 átomos de carbono nos quais o grupo álcool não está diretamente ligado a um átomo de carbono aromático;

com

(B) um componente isocianato-reativo compreendendo:

(1) de cerca de 70 a cerca de 90% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais poliéter polióis de baixa insaturação tendo uma funcionalidade de cerca de 2 a cerca de 8, um peso molecular de cerca de 2.000 a cerca de 8.000 e contendo um máximo de 0,01 meq/g de insaturação;

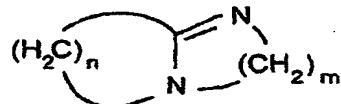
(2) de cerca de 10 a cerca de 30% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 150, tendo uma funcionalidade hidroxila de cerca de 2 e é isento de grupos amina primária, secundária e/ou terciária,

5 e

(3) de 0 a cerca de 5% em peso, baseado em 100% em peso de (B), de um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, tendo uma funcionalidade 3 a 4 e compreendendo um poliéster poliol amina-iniciado;

10 na presença de

(C) um ou mais catalisadores correspondendo à fórmula:



em que:

m: representa um número inteiro de 3 a 8,

e

15 n: representa um número inteiro de 3 a 8;

e, opcionalmente,

(D)um ou mais estabilizantes de ultravioleta,

e, opcionalmente,

(E)um ou mais pigmentos,

20 em que as quantidades relativas de (A) e (B) são tais que o índice de isocianato oscila de cerca de 100 a cerca de 120.

12. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que o referido componente de poliisocianato (A) compreende um pré-polímero o qual compreende o produto da reação de:

25 (I) um poliisocianato alofanato modificado tendo um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% em peso,

e (II) um componente isocianato-reativo tendo de cerca de 2 a cerca de 6 e um peso molecular de cerca de 60 a cerca de 4.000,

em que o pré-polímero resultante tem um teor de grupo NCO de

cerca de 10% a cerca de 35%.

13. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que o poli-isocianato (ciclo)alifático é selecionado do grupo consistindo em 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato e 1,6-diisocianato de hexametileno.

14. Elastômero de acordo com a reivindicação 12, em que o poli-isocianato (ciclo)alifático é selecionado do grupo consistindo em 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato e 1,6-diisocianato de hexametileno.

10 15. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que (B)(1) tem uma funcionalidade cerca de 2 a cerca de 3 e um peso molecular de cerca de 4.000 a cerca de 6.000.

16. Elastômero de acordo com a reivindicação 15, no qual (B)(1) contém não mais do que 0,007 meq/g de insaturação.

15 17. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que (B)(2) tem um peso molecular de cerca de 62 a cerca de 92.

18. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que (B)(2) é selecionado do grupo consistindo em etileno glicol e 1,4-butanodiol.

19. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, em que (C) 20 compreende 1,8-diazabiciclo(5.4.0)undec-7-eno.

20. Elastômero de acordo com a reivindicação 11, no qual um catalisador de estanho está presente.

## RESUMO

Patente de Invenção: "**ELASTÔMEROS DE POLIURETANO COMPREENDENDO ISOCIANATOS ALOFANATO MODIFICADOS**".

A presente invenção refere-se a elastômeros de poliuretano e a um processo para sua produção. Esses elastômeros compreendem o produto da reação de um componente de poliisocianato compreendendo um poliisocianato (ciclo)alifático alofanato modificado o qual tem um teor de grupo NCO de cerca de 15 a cerca de 35% ou um pré-polímero do mesmo, com um componente isocianato-reativo compreendendo um poliéter poliol de baixa insaturação, um composto orgânico de baixo peso molecular contendo dois grupos hidroxila e o qual é isento de grupos aminas e, opcionalmente, um ou mais compostos orgânicos tendo um peso molecular de cerca de 200 a cerca de 500, uma funcionalidade hidroxila de 3 a 4 e compreendendo um poliéter poliol amina-iniciado.