

(11) *Número de Publicação:* PT 705871 E

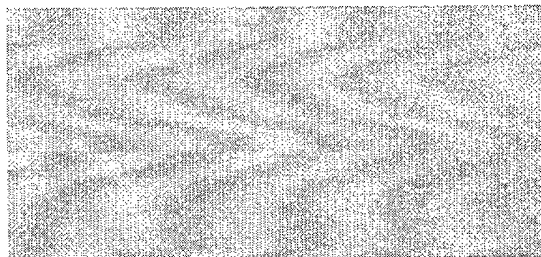
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C08K005/103 A C08L075/04 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1995.09.14	(73) <i>Titular(es):</i> JOSEF LECHNER AM KELLERBERG 15 D-83620 FELDKIRCHEN-WESTERHAM DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1994.09.28 DE 4434694	KARL LECHNER KIRCHDORFER STRASSE 21 D-83620 FELDKIRCHEN-WESTERHAM DE
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1996.04.10	(72) <i>Inventor(es):</i> JOSEF LECHNER DE KARL LECHNER DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.05.03	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ LUÍS FAZENDA ARNAUT DUARTE RUA DO PATROCÍNIO, 94 1350 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS DE POLIOL COMO AGENTES DE SEPARAÇÃO INTERNOS NA PREPARAÇÃO DE FORMAS DE POLIURETANO

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO**"UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS DE POLIOL COMO AGENTES DE SEPARAÇÃO
INTERNOS NA PREPARAÇÃO DE FORMAS DE POLIURETANO"**

A presente invenção refere-se à utilização de derivados de poliol com pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos e pelo menos um resíduo de ácido gordo por molécula como agente de separação ou como poliol com propriedades de agente de separação na preparação de formas e perfis de poliuretano.

A preparação de materiais de poliuretano duros, semi-duros, flexíveis e espumosos ou não espumosos efectua-se em geral injectando uma mistura de poliois e poliisocianatos numa forma, na qual se processa a reacção de adição com endurecimento e eventual formação de espuma da mistura reaccional em causa, obtendo-se conforme a pressão exercida e a receita utilizada materiais espumosos com camadas exteriores mais ou menos espessas a partir de um núcleo de espuma ou ainda enformações totalmente compactas. A forma utilizada neste caso pode ser constituída por materiais variados como aço, alumínio ou plástico e é aquecida normalmente. A superfície interior dessa forma corresponde à superfície exterior do enformado de poliuretano, podendo obter-se superfícies complicadas conforme a estrutura da superfície a preparar e a formação do enformado.

Da DE-A-38 39 334 conhece-se um processo para a preparação pelo menos de massas de poliuretano essencialmente isentas de poros, fazendo reagir pelo menos um poliisocianato e pelo menos um poliol, no qual o poliol é um éster parcial de ácido carboxílico de um ácido carboxílico e de pelo menos um álcool trivalente. Faz-se referência a que, na preparação, se pode introduzir um filme de separação entre os materiais de partida da massa de poliuretano e o substrato.



Sabe-se entretanto que, para se obter o efeito de separação e com ele a capacidade de desenformação do produto de poliuretano, se podem aplicar agentes de separação ou vernizes de separação sobre a superfície interna da forma. Isto conduz contudo a problemas como a acumulação do agente de separação nas reentrâncias da forma o que leva uma pioria da qualidade da superfície e traz ainda custos adicionais de limpeza da forma ou da sua substituição por uma nova. Utilizando vernizes de separação, que aderem à superfície da forma desenformada, obtêm-se assim revestimentos de menor qualidade.

Sabe-se ainda que também se podem introduzir na mistura reaccional os chamados agentes de separação interna, dispensando-se assim os agentes de separação externa que se aplicam sobre a superfície interior da forma. Tais agentes de separação interna podem adicionar-se à mistura reaccional ou ainda a ambos os componentes conforme a reactividade do componente isocianato ou do componente poliol. Trata-se de produtos que contêm cadeias de parafina alifáticas ou ainda de produtos reaccionais ou derivados de ácidos gordos de cadeia longa, como produtos de hidrogenação, redução, esterificação ou amidação, sais, uretanos ou ésteres dos referidos produtos de esterificação ou amidação, sais de amónio dos referidos ácidos gordos ou produtos de acoplamento por exemplo a carbodiimidas.

Deste modo, a DE-A-19 53 637 descreve um processo para a reparação de materiais espumosos no qual se utiliza como agente de separação interna sais de ácidos carboxílicos alifáticos e aminas primárias, contendo pelo menos 25 átomos de carbono alifáticos, ou aminas contendo grupos amido e/ou éster. Estes agentes de separação interna empregam-se em quantidades de 0,1 a 15% em peso, de preferência de 0,5 a 2% em peso, em relação à mistura reaccional total.

Uma vez que a introdução de tais agentes de separação na componente de poliol ou na componente de poliisocianato da mistura reaccional provoca incompatibilidades, o que leva a uma separação de fases e à consequente diminuição da estabilidade durante o armazenamento destas misturas, a DE-A-



42 23 597 propõe misturas de poliol contendo misturas de agentes de separação de formas, que contêm 55 a 95% em peso de uma mistura de poliol constituída por um poliol com um número de grupos OH >700 e por um poliol com um número de grupos OH <700 e 5 a 45% em peso de uma mistura de agentes de separação de formas constituída por 60 a 95% em peso de agentes de separação salinos, 5 a 40% em peso de agentes de separação com funções NH amida ou uretano sem caracter salino e, conforme o caso, outros aditivos. Como agentes de separação salinos podem empregar-se sais de aminas gordas, derivados básicos de aminas obtidos por alcooxilação de aminas alifáticas ou aromáticas primárias e/ou secundárias, ou ésteres de ácidos gordos de tais produtos de alcooxilação, efectuando-se a formação de sais de preferência com ácido oleico, ácidos gordos de óleos animais ou outros ácidos gordos líquidos à temperatura ambiente.

Os agentes de separação ou misturas de agentes de separação usuais são preparados com vista apenas a um efeito de separação. Tal consegue-se colocando tantas cadeias de ácido gordo quanto possível na molécula, utilizando compostos muito curtos ou misturando várias substâncias sintéticas, para se obter um eventual efeito sinérgico. Assim, não se atribui aos grupos funcionais do agente de separação interna qualquer significado especial, uma vez que se trata apenas de um componente adicional no qual se podem também empregar como agentes de separação produtos sem grupos reactivos, como grupos hidroxilo.

Uma vez que estes agentes de separação interna não são completamente satisfatórios, porque por um lado o efeito de separação necessita ser melhorado, a homogeneidade e a estabilidade do agente de separação na forma são insuficientes e, além disso, o efeito de separação obtido para a enformação por extrusão de peças de perfis de poliuretano não é satisfatório, é objectivo da presente invenção escolher determinados derivados de poliol que sejam adequados como agentes de separação interna ou poliois com propriedades de separação e com os quais se consiga uma desenformação



particularmente boa das peças enformadas de poliuretano com eles preparadas, e ainda se consiga uma melhoria das propriedades superficiais das peças enformadas, e seja possível preparar também por extrusão peças enformadas de poliuretano, como perfis de poliuretano.

Verificou-se que se consegue atingir este objectivo utilizando agentes de separação para formas que, devido à presença de pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos na sua molécula, podem ser incorporados no esqueleto de poliuretano, e que, devido à presença do grupo de ácido gordo, apresentam o efeito de separação desejado.

O objectivo acima mencionado é assim atingido com a utilização de acordo com a reivindicação principal.

As reivindicações seguintes referem-se a formas de concretização preferenciais deste objectivo da invenção.

O objectivo da invenção é por isso a utilização de derivados de poliol obtidos por reacção de um poliol de partida com um ácido gordo ou com um derivado de ácido gordo, com pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos e pelo menos um resíduo de ácido gordo por molécula, obtidos utilizando dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, dibutanolamina e produtos de transformação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com etanolamina, isopropanolamina, butanolamina ou aminas primárias ou secundárias, alifáticas ou aromáticas, como poliol de partida, como agente de separação interna e/ou poliol com propriedades de agente de separação na preparação de peças enformadas de poliuretano.

Os derivados de poliol utilizados de acordo com a invenção podem assim ser empregados como agentes de separação interna em combinação com outros poliois principais para a formação do poliuretano ou ainda como poliol principal ou poliol único com efeito de separação.

É possível empregar estes derivados de poliol isoladamente ou também na forma de misturas de dois ou mais dos derivados de poliol definidos.



Os derivados de poliol de acordo com a invenção contêm pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos por molécula, para garantir que na introdução destes derivados de poliol no esqueleto de poliuretano não ocorra qualquer quebra de cadeia. O derivado de poliol pode conter dois a seis grupos hidroxilo alcoólicos por molécula, de preferência três ou quatro grupos hidroxilo alcoólicos por molécula, uma vez que quando existem três ou mais grupos hidroxilo alcoólicos por molécula se obtém uma ramificação adicional do esqueleto de poliuretano e com isso melhores propriedades do produto final. De acordo com uma forma de concretização preferencial da invenção o derivado de poliol contém simplesmente um único resíduo de ácido gordo por molécula, de modo a poder ser utilizado como poliol único ou como poliol principal, sem prejuízo das restantes propriedades do produto de poliuretano, conferindo ao produto as propriedades de separação necessárias.

De acordo com uma outra forma de concretização preferencial da presente invenção o derivado de poliol possui um número de grupos hidroxilo de 50 a 900, de preferência de 150 a 700 e mais em particular de 250 a 500.

De acordo com uma outra forma de concretização preferencial da invenção o derivado de poliol utilizado possui pelo menos três grupos hidroxilo alcoólicos primários ou secundários e apenas um resíduo de ácido gordo por molécula. Este derivado de poliol preferencial pode empregar-se como poliol único ou como poliol principal para a preparação de peças enformadas de poliuretano com propriedades mecânicas melhoradas. Os derivados de poliol utilizados de acordo com a invenção obtêm-se por reacção de um poliol de partida, que apresenta pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos, com um ácido gordo ou um derivado de ácido gordo, como um anidrido de ácido gordo ou um halogeneto de ácido gordo, por exemplo um cloreto de ácido gordo, por aquecimento dos parceiros reaccionais misturados nas respectivas proporções estequiométricas desejadas, a uma temperatura de 30 a 100°C, de preferência de 40 a 90°C, e mais



em especial de 60 a 80°C, trabalhando-se de preferência sob um gás inerte, como azoto ou argon.

As proporções estequiométricas do poliol de partida e do ácido gordo ou do derivado de ácido gordo devem ser escolhidas de modo que se obtenha um derivado de poliol com o tamanho de molécula pretendido, que apresente pelo menos dois, de preferência pelo menos três ou quatro grupos hidroxilo alcoólicos por molécula, que são necessários para ligar o derivado de poliol ao esqueleto de poliuretano, uma vez que estes grupos hidroxilo alcoólicos livres também reagem com os grupos isocianato do reagente poliisocianato, como o poliol normalmente utilizado ou como o poliol utilizado para além do derivado de poliol de acordo com a invenção, e pelo menos um resíduo de ácido gordo por molécula, que possibilitam as propriedades de separação necessárias.

Como poliois de partida para a formação dos derivados de poliol empregues de acordo com a invenção utilizam-se compostos contendo azoto com pelo menos dois grupos hidroxilo alcoólicos por molécula, como dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, triisopropanolamina, dibutanolamina ou ainda produtos de transformação do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno com etanolamina, isopropanolamina, butanolamina ou aminas alifáticas ou aromáticas primárias ou secundárias. Os produtos de transformação do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno com as aminas alifáticas ou aromáticas primárias ou secundárias, como de preferência etilenodiamina, N-dimetiletilenodiamina, propilenodiamina, N-dimetilpropilenodiamina-1,3, dietilenotriamina ou trietilenotriamina, diaminodifenilamina e/ou toluilenodiamina contêm, devido à etoxilação ou propoxilação, pelo menos dois grupos hidroxilo alifáticos na molécula. Os produtos de transformação deste tipo especialmente preferenciais são tetraetanoletilenodiamina e tetraisopropanoletilenodiamina ou tetraetoxietilenodiamina e tetraisopropoxietilenodiamina.

Como ácido gordo para a formação dos derivados de poliol utilizados de acordo com a invenção emprega-se um ácido



gordo natural e/ou sintético, saturado e/ou insaturado com 8 a 20 átomos de carbono, de preferência ácido palmítico, esteárico, linólico, linoleico, oleico, ricinólico, araquidónico ou ainda misturas de ácidos gordos naturais, como ácidos gordos de coco, ácidos gordos de sebo e/ou ácidos gordos de gorduras animais.

Muito preferencial é a utilização de ácidos gordos insaturados, como ácido oleico, ácido linólico e/ou ácido linoleico ou misturas de ácidos gordos naturais contendo estes ácidos gordos insaturados, porque os derivados de poliol a partir deles obtidos apresentam uma viscosidade mais baixa do que a dos derivados de poliol formados a partir de ácidos gordos saturados. Além disso, os derivados de poliol à base de ácidos gordos insaturados contêm uma ou mais ligações duplas, que não tomam parte na reacção de adição para a formação do poliuretano, mas que se oxidam posteriormente sob a acção do oxigénio do ar e principalmente na presença de agentes excicantes, devido à qual se obtém nas camadas periféricas superficiais das peças enformadas de poliuretano uma ramificação adicional sob a acção do oxigénio. É por isso especialmente preferido adicionar à mistura reaccional para a preparação da peça enformada de poliuretano um agente excicante, de preferência um sabão metálico à base de cobalto, manganês e/ou chumbo e ácidos carboxílicos e/ou ácidos naftóicos. Devido à ramificação posterior adicional deste modo induzida da estrutura molecular introduz-se ainda melhor o ácido gordo do derivado de poliol utilizado de acordo com a invenção na estrutura molecular, provocando-se um espessamento e uma solidificação da superfície da peça enformada. Daqui resulta uma capacidade de pintura melhorada, uma boa aderência da tinta e facilidade de colagem das peças enformadas de poliuretano preparadas utilizando o processo de acordo com a invenção. Uma vez que os ácidos gordos de gorduras animais naturais utilizados preferencialmente de acordo com a invenção contêm um elevado teor de componentes de ácidos gordos insaturados e reactivos, conseguem obter-se resultados particularmente vantajosos utilizando este material

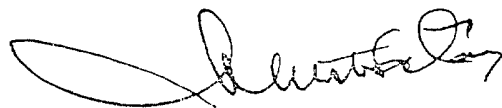


de partida preferencial sob adição de agentes excicantes ou sêcantes.

O derivado de poliol utilizado de acordo com a invenção encontra-se quer na forma de um éster do ácido gordo e do poliol de partida utilizados quer preferencialmente na forma de um sal da amida de ácido do ácido gordo e do poliol de partida apresentando um grupo amino. Na reacção de poliois de partida contendo grupos amino ou átomos de azoto a reacção com o ácido gordo ou com o derivado de ácido gordo efectua-se de preferência no átomo de azoto, de modo que se forma principalmente o respectivo sal de amónio do ácido gordo ou uma amida de ácido, enquanto que os grupos hidroxilo alcoólicos livres não reagem com o ácido gordo.

Verificou-se surpreendentemente que estes sais preferenciais de acordo com a invenção se formam simplesmente por aquecimento de uma mistura do ácido gordo ou do derivado de ácido gordo e do poliol de partida contendo azoto, às temperaturas acima referidas, fixando o resíduo de ácido gordo em quantidade suficiente ao derivado de poliol.

Uma vez que os derivados de poliol utilizados de acordo com a invenção, devido à presença de pelo menos dois e de preferência pelo menos três grupos hidroxilo alcoólicos, se introduzem na molécula de poliuretano da peça enformada finalmente formada, resulta daqui uma distribuição e fixação verdadeiramente regular do agente de separação no material de poliuretano, de modo que o agente de separação mesmo durante um armazenamento prolongado em condições adversas não pode ser removido do produto. Em suma, obtém-se assim uma enformabilidade melhorada extraordinária da peça enformada de poliuretano obtida. Verificou-se que as peças enformadas de poliuretano obtidas de acordo com o método da presente invenção se podem retirar da forma lisas e sem deixar resíduos superficiais, chegando mesmo a cair simplesmente da forma. O efeito de separação obtido é melhor quando a forma se encontra a temperaturas entre 40 e 60°C, uma vez que as forças de desenformação a aplicar neste caso são nulas ou muito baixas, em



especial quando se utilizam formas de alumínio. Este facto é surpreendente uma vez que se verificou que a uma temperatura de forma de 10 a 15°C não se observa qualquer efeito de separação e o material cola à parede da forma, enquanto que a uma temperatura de forma de 40 a 60°C a peça enformada pode ser retirada ou descolada da forma sem qualquer força adicional.

A claramente melhor capacidade de desenformação das peças enformadas de poliuretano obtida quando se utilizam os derivados de poliol definidos de acordo com a invenção permite pela primeira vez a preparação de peças enformadas como perfis, massas enformadas de poliuretano a partir de massas de poliuretano por extrusão e endurecimento de espumas, sem que se verifiquem problemas causados pela adesão do material de poliuretano a solidificar e eventualmente a transformar em espuma às superfícies do dispositivo de extrusão. Além disso, o material também não adere, mesmo durante processamentos longos, às superfícies do equipamento, o que prolonga consideravelmente o seu tempo de permanência, não necessita de quaisquer processos de limpeza e dá origem a produtos com propriedades superficiais estáveis.

Esta surpreendente melhoria do efeito de separação resulta do facto de o derivado de poliol utilizado de acordo com a invenção ser incorporado logo no estado parcialmente ramificado no esqueleto de poliuretano, podendo assim desenvolver o seu efeito de separação logo num estágio precoce, de modo que a transição problemática do estado líquido para o estado sólido da massa enformada de poliuretano se torna mais fácil de controlar.

De acordo com a invenção, podem preparar-se facilmente espumas de poliuretano com densidades muito baixas, claramente abaixo de 0,1, por exemplo 0,04, e que por isso se podem retirar facilmente da forma. As densidades como as acima referidas dependem do teor em espaços vazios, obtendo-se a densidade mais alta quando se prepara uma peça enformada de poliuretano totalmente isenta de poros.



Nesta preparação de peças enformadas por extrusão misturam-se os componentes do material da forma usual, por exemplo por mistura sob pressão baixa por meio de uma turbina ou por mistura sob pressão elevada por meio de injeção, e transportam-se contínua ou descontinuamente por extrusão no dispositivo de preparação. Uma vez que a pressão exercida na zona de mistura tem de ser limitada para uma boa mistura dos componentes, o transporte efectua-se neste caso mecanicamente por meio de bombas de balão, de rodas dentadas ou de parafuso, por injeção de substâncias líquidas de baixo ponto de ebulição, como CO_2 , azoto ou análogos, ou simplesmente através do dispositivo de descarga, quando a peça enformada a preparar é suficientemente estável para suportar a carga, por exemplo na preparação de materiais duros e de alta densidade ou com uma estrutura de reforço adequadamente estável.

As peças extrudidas deste modo podem apresentar para além de uma estrutura em espuma também uma estrutura integral ou ser ainda constituídas inteiramente por material de poliuretano não espumoso e apresentar uma estrutura de poliuretano ramificada. O dispositivo utilizado nesta preparação por extrusão de peças enformadas de poliuretano utilizando os derivados de poliol de acordo com a invenção é em geral constituído por alumínio e trabalha a uma temperatura de 40 a 60°C, dando origem a produtos com extraordinárias propriedades superficiais. Este resultado é de considerar como surpreendente, porque mesmo conhecendo o estado da técnica acima referido não era de esperar que utilizando o agente de separação na molécula de poliuretano da peça enformada fosse possível preparar também por extrusão peças enformadas com extraordinárias propriedades superficiais, sem problemas e com tempos de permanência surpreendentemente elevados dos dispositivos utilizados.

No caso da utilização de acordo com a invenção dos derivados de poliol acima referidos, a preparação das peças enformadas de poliuretano efectua-se por mistura habitual de um poliol com o poliisocianato e, conforme o caso, com aditivos e adjuvantes adicionais. O derivado de poliol utilizado de acordo



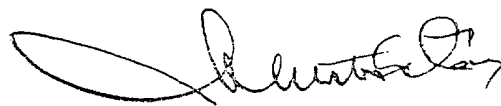
com a invenção pode empregar-se como único poliol ou ainda na forma de uma mistura com um poliéter-poliol usual e/ou poliéster-poliol, devendo medir-se a quantidade do derivado de poliol utilizado de acordo com a invenção de modo que se atinja o efeito de separação pretendido.

As razões das quantidades do componente poliol e do componente poliisocianato são em geral estequiométricas, empregando-se de preferência o poliisocianato num excesso de 5 a 10%, para assegurar uma reacção completa do poliol presente e assim as propriedades mecânicas desejadas do produto final de poliuretano, uma vez que o poliisocianato em excesso eventualmente ainda presente reage consigo próprio. Além disso, é naturalmente também possível, utilizando o poliisocianato num excesso maior de 10 a 40% e empregando um catalisador de trimerização como uma amina, uma fosfina, um alcoolato ou um carboxilato de amónio quaternário, formar no produto final não apenas componentes poliuretano mas também componentes poliisocianurato, para deste modo ajustar as propriedades da peça enformada da maneira desejada.

As peças enformadas de poliuretano podem, como já referido, ser constituídas por um material espumoso de poliuretano, espuma integral de poliuretano ou ainda poliuretano massivo, conforme os aditivos utilizados.

Para a formação da peça enformada de poliuretano utilizam-se, para além do derivado de poliol empregue de acordo com a invenção, poliois usuais, por exemplo poliéter-polióis e/ou poliéster-polióis, em especial misturas de poliol de poliois com pesos moleculares de 500 a 10000, de preferência de 800 a 5000.

Como outros aditivos e adjuvantes para além do poliol e/ou do derivado de poliol empregue de acordo com a invenção e do poliisocianato utilizam-se catalisadores para a activação da poliadição, como aminas terciárias, trietilenodiamina, dioctato de estanho ou dibutil-laurato de estanho, agentes de prolongamento de cetenos, como butanodiois, estabilizadores de espuma, como polímeros de bloco de



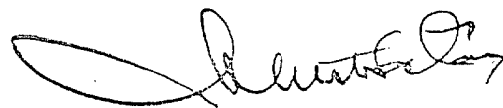
polissiloxano/polioxoalquilenos, agentes de aceleração, como por exemplo CHF_2Cl , propano, ciclopentano ou água, bem como os activadores já referidos acima para a ramificação oxidativa das ligações duplas dos ácidos gordos, isto é agentes excicantes ou secantes.

Como poliisocianatos empregam-se materiais usuais, como tetrametilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato, N-xililenodiisocianato, p-xililenodiisocianato, 4,4'-dimetil-1,3-xililenodiisocianato, ciclo-hexano-1,4-diisocianato, ciclo-hexilmetano-4,4'-diisocianato, N-fenilenodiisocianato, p-fenilenodiisocianato, 1-alquilbenzeno-2,4- e -2,6-diisocianato, ditolileno-2,4- e -2,6-diisocianato, 3-(α -isocianatoetil)-fenilisocianato, 1-benzilbenzeno-2,6-diisocianato, 2,6-dietilbenzeno-1,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3,3'-dimetoxidifenilmetano-4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato ou ainda poliisocianatos tri- e poli-funcionais, utilizando-se de preferência contudo 4,4'-metilenodi(fenilisocianato) (MDI).

Outros aditivos usuais, conhecidos do especialista, são emulsionantes, reguladores celulares, agentes anti-inflamação, agentes de enchimento, corantes e/ou retardadores de reacção.

Estes aditivos misturam-se em geral com o componente polioliol. Para além da adição de materiais secos, os derivados de polioliol empregues de acordo com a invenção e os aditivos mencionados podem ser componentes de formulações normais para a preparação de peças enformadas de poliuretano.

Revela-se particularmente vantajoso que os derivados de polioliol empregues de acordo com a invenção, devido à presença de pelo menos dois e, de preferência, pelo menos três grupos hidroxilo alcoólicos, não se separem dos restantes componentes do polioliol ou formem uma fase separada não sendo assim possível a destruição da mistura, de modo que a estabilidade durante o armazenamento destes produtos de acordo com a invenção usados como agentes de separação interna em combinação com os poliois é particularmente boa. Através da introdução dos derivados de



poliol empregues de acordo com a invenção na molécula de poliuretano impede-se completamente uma perda progressiva do agente de separação, o que não é possível com os agentes de separação interna correntes, que devido às suas propriedades variadas e ao seu baixo peso molecular se mantêm dificilmente na massa migrando com o tempo para a superfície da peça enformada.

Uma vantagem considerável do procedimento de acordo com a invenção assenta no facto de não se acumular agente de separação no equipamento utilizado para a preparação das peças enformadas de poliuretano, como bombas de componente, cabeças de mistura formas e bocas de extrusão, de modo que este equipamento não precisa de ser limpo mesmo no caso de um trabalho contínuo prolongado e praticamente não existem resíduos. A outra vantagem consiste no facto de, devido à presença do ácido gordo nos derivados de poliol empregues de acordo com a invenção e à sua introdução na molécula de poliuretano, a respectiva resistência à hidrólise ser aumentada. A presença do resíduo de ácido gordo nos derivados de poliol empregues de acordo com a invenção aumenta além disso as propriedades de emulsão do material e com isso a compatibilidade deste componente com os outros componentes da mistura reaccional de poliuretano e assim a formação e estabilização da espuma a produzir. Devido à fácil preparação dos derivados de poliol empregues de acordo com a invenção é também possível ao fabricante, através do ajuste adequado do número de grupos hidroxilo e de resíduos de ácido gordo, determinar e controlar pelo menos parcialmente as propriedades do componente poliol, e com isso as propriedades do poliuretano.

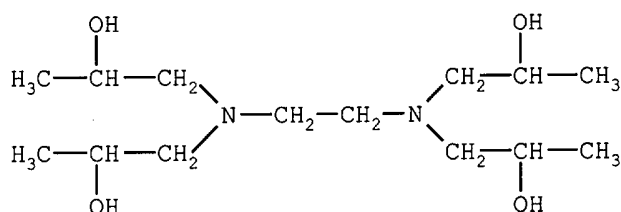
Os exemplos seguintes destinam-se a melhor ilustrar a invenção.

Exemplo de preparação 1

Derivado de poliol à base de amina

[Handwritten signature]

Forma-se um produto de reacção a partir de 1 Mol de etilenodiamina e de 4 Mol de óxido de propileno, de modo a obter-se um produto intermediário com a fórmula seguinte:



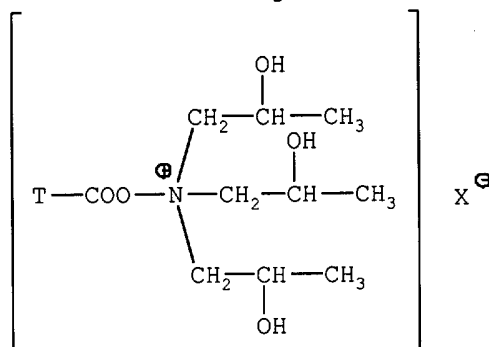
com um peso molecular de 292. Este material possui quatro grupos hidroxilo alcoólicos e um número hidroxilo de 768.

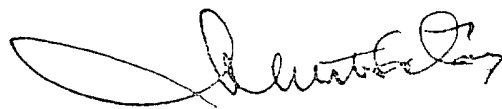
Faz-se reagir este produto intermediário, por aquecimento a 60 a 80°C, com uma Mol de ácido gordo. O peso molecular sobe a cerca de 570 e o número hidroxilo baixa para cerca de 400.

Exemplo de preparação 2

Derivado de poliol à base de uma alcanolamina

Faz-se reagir por aquecimento uma Mol de triisopropanolamina comercial (peso molecular = 19,1, número hidroxilo = 880, contendo três grupos hidroxilo alcoólicos) com uma Mol de destilado de óleo (ácido gordo / ácido de resina = 80/20). Obtém-se o composto de fórmula seguinte:





em que T representa o resíduo de ácido gordo e X⁻ representa um anião. O derivado de poliol possui um peso molecular de cerca de 470 e um número hidroxilo de cerca de 360.

Apesar de o ponto de fusão da triisopropanolamina ser de 59°C, obtém-se por reacção com os ácidos gordos, devido às ligações duplas neles existentes, uma viscosidade do derivado de poliol adequada para o tratamento subsequente.

Exemplo de preparação 3

Derivado de poliol à base de trietanolamina

Utiliza-se como poliol de partida uma trietanolamina propoxilada com um número hidroxilo de 450 e três grupos hidroxilo alcoólicos. Faz-se reagir uma Mol deste poliol de partida com uma Mol de ácido gordo destilado, por aquecimento durante uma hora a 60 a 80°C. Obtém-se um derivado de poliol com um peso molecular de cerca de 660 e um número hidroxilo de cerca de 250.

As partes indicadas nos exemplos seguintes são partes ponderais.

Exemplo 1

Forma-se uma peça enformada de poliuretano utilizando os componentes A e B seguintes:

Componente A:

40 partes	poliol de acordo com o exemplo de preparação 1
	número hidroxilo 400 mg KOH/g
40 partes	poliol de acordo com o exemplo de preparação 2
	número hidroxilo 360 mg KOH/g
10 partes	butanodiol-1,4
	número hidroxilo 1200 mg KOH/g



3,5 partes poliéterpoliol, preparado por acoplamento de 87% de
óxido de propileno e 17% de óxido de etileno ao
trimetilpropano
número hidroxilo 36 mg KOH/g

0,4 partes água

5 partes agente propulsor R22 (CHClF_2)

0,3 partes trietilenodiamina a 33% em dipropilenoglicol
Dabco 33 LV da firma Houdry-Hüls
(= 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano)

0,8 partes estabilizador de silício (polissiloxano /
polioxialquileno / polímero de bloco da firma
Goldschmidt, por exemplo: B 2219)

Componente B:

120 partes poliisocianato MDI, diisocianato de 4,4-
difenilmetano com um teor de NCO de 28% a 30%,
viscosidade (25°C) cerca de 200 mPA's.

Misturam-se intensivamente 100 partes do componente A e 120 partes do componente B (que se emprega num excesso estequiométrico de 5% em relação à quantidade de polioliol contida no componente A) a uma temperatura de 20 a 25°C, numa máquina de doseamento de alta pressão de dois componentes, e coloca-se a mistura numa forma de alumínio fechada. A uma temperatura de trabalho de cerca de 50 a 60°C a mistura reage após um tempo de arranque de cerca de 3 horas, enche o espaço da forma e endurece. Após 3 minutos abre-se a forma e retira-se a peça enformada espumosa da forma. Na retirada da peça enformada não é necessário exercer qualquer força, sendo igualmente fácil abrir as duas metades do dispositivo. Também no caso de preparações repetidas de peças enformadas por este processo se pode remover da forma a peça enformada obtida sem quaisquer tratamento ou limpeza da forma adicionais. Após o arrefecimento pode, caso se deseje, continuar a trabalhar-se a peça enformada.

Exemplo 2



Prepara-se uma peça enformada de poliuretano utilizando os componentes A e B seguintes:

Componente A:

- 25 partes poliol de acordo com o exemplo de preparação 1
número hidroxilo 400 mg KOH/g
- 20 partes poliol de acordo com o exemplo de preparação 2
número hidroxilo 360 mg KOH/g
- 5 partes poliol de acordo com o exemplo de preparação 3
número hidroxilo 250 mg KOH/g
- 30 partes poliéterpoliol comercial, à base de amina,
funcionalidade = 4,5, número hidroxilo = 450 mg
KOH/g
- 5,5 partes poliéterpoliol comercial, preparado por acoplamento
de 87% de óxido de propileno e 17% de óxido de
etileno ao trimetilpropano, funcionalidade = 3,
número hidroxilo 36 mg KOH/g
- 2 partes água
- 10 partes agente de arrastamento R22 (CHClF_2)
- 0,2 partes trietilenodiamina a 33% em dipropilenoglicol
(Dabco 33LV da firma Houdry-Hüls (= 1,4-diaza-
biciclo[2,2,2]octano))
- 1 parte dimetilciclo-hexilamina
- 0,1 partes dilaurato de dibutilestanho
- 1,2 partes estabilizador de silício (polissiloxano /
polioxialquilenos / copolímeros de bloco da firma
Goldschmidt, por exemplo: B 2219).

Componente B:

- 125 partes poliisocianato MDI, diisocianato de 4,4-
difetilmetano, comercial, com um teor de NCO (25°C)
de 30,7, viscosidade 230 mPA's, funcionalidade =
2,7.



Misturam-se intensivamente 100 partes do componente A e 125 partes do componente B (que corresponde a um excesso estequiométrico de 10% em relação ao poliol) a uma temperatura de 20 a 25°C, numa máquina de doseamento de alta pressão de dois componentes, e coloca-se a mistura numa forma de alumínio fechada. A mistura reage após um tempo de agitação de 5 segundos e enche o espaço da forma a uma temperatura de trabalho de 55°C. Após 5 minutos abre-se a forma e retira-se a peça enformada espumosa. A espuma livre atinge a densidade de 40 g/dm³.

Enche-se o dispositivo com três quantidades de material diferentes. No primeiro ensaio coloca-se na forma o material em quantidade necessária para que a forma fique imediatamente cheia de espuma, obtendo-se um produto endurecido com uma densidade de 40 a 50 g/dm³ (que corresponde aproximadamente à densidade da espuma livre).

No segundo ensaio enche-se a forma com um grau de espessamento de dois (quantidade dupla de material de partida), de modo que a peça enformada espumosa pronta possua uma densidade de 0,08. O terceiro ensaio efectua-se com um grau de espessamento de 4, correspondendo a uma densidade da peça enformada de cerca de 160 g/dm³.

Em todos os três ensaios pode abrir-se o dispositivo facilmente à mão e também se podem retirar facilmente as peças enformadas da forma sem deixar resíduo. Em todos os ensaios, em especial também no ensaio 1, no qual se prepara uma peça enformada com uma densidade muito baixa de 40 g/dm³, não ficam na forma quaisquer resíduos de material mesmo no caso de preparações repetidas. Só no ensaio 1, a superfície da peça enformada (pele da espuma), devido à baixa densidade e à pressão mínima da espuma que se desenvolve no processo de formação de espuma, não é suficientemente consistente. Com um grau de espessamento crescente a pele da espuma torna-se mais espessa e estável. Após o arrefecimento, as peças enformadas podem ser trabalhadas e pintadas sem mais tratamento das superfícies da espuma.

Lisboa, 21 de Junho de 2000

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. Monteiro', written in a cursive style.



REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de derivados de poliol obtidos por reacção de um poliol de partida com um ácido gordo ou com um derivado de ácido gordo, com pelo menos 2 grupos hidroxilo alcoólicos e pelo menos um resíduo de ácido gordo por molécula, que se podem preparar utilizando dietanolamina, trietanolamina, diisopropanolamina, dibutanolamina e produtos de transformação de óxido de etileno e/ou óxido de propileno com etanolamina, isopropanolamina, butanolamina ou aminas alifáticas ou aromáticas primárias ou secundárias como poliol de partida, como agentes de separação interna e/ou poliol de partida com propriedades de separação, na preparação de peças enformadas de poliuretano.
2. Utilização de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada por** o derivado de poliol apresentar 2 a 6, de preferência 2, 3 ou 4 grupos hidroxilo alcoólicos por molécula.
3. Utilização de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **caracterizada por** o derivado de poliol apresentar 3 ou 4 grupos hidroxilo alcoólicos primários e/ou secundários e apenas um resíduo de ácido gordo por molécula.
4. Utilização de acordo com as reivindicações 1 a 3, **caracterizada por** o derivado de poliol possuir um número hidroxilo de 50 a 900, de preferência de 150 a 700, em especial de 200 a 600 e muito em particular de 250 a 500.
5. Utilização de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizada por** o poliol de partida compreender como amina alifática ou aromática primária ou secundária etilenodiamina, N-dimetiletilenodiamina, propilenodiamina, N-dimetilpropilenodiamina-1,3, dietilenotriamina,



trietilenotetramina, diaminodifenilamina e/ou
toluilenodiamina.

6. Utilização de acordo com as reivindicações 1 a 4, **caracterizada por** o poliol de partida compreender o produto de transformação do óxido de etileno e/ou do óxido de propileno com tetraetanoletilenodiamina e tetraisopropanoletilenodiamina ou tetraetoxietilenodiamina e tetraisopropoxietilenodiamina.
7. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizada por** o derivado de poliol ser preparado por reacção do poliol de partida com um ácido gordo natural e/ou sintético, saturado e/ou insaturado.
8. Utilização de acordo com a reivindicação 7, **caracterizada por** o derivado de poliol ser preparado por reacção com um ácido gordo com 8 a 20 átomos de carbono.
9. Utilização de acordo com as reivindicações 7 ou 8, **caracterizada por** o derivado de poliol ser preparado por reacção do poliol de partida com o ácido gordo, a uma temperatura de 30 a 100°C, de preferência de 40 a 90°C e em especial de 60 a 80°C.
10. Utilização de acordo com as reivindicações 7 a 9, **caracterizada por** o derivado de poliol ser formado utilizando ácido palmítico, ácido esteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido oleico, ácido de óleo de rícino, ácido araquidónico, ácido gordo de coco, ácidos gordos de sebo e/ou ácidos gordos animais.
11. Utilização de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada por** o derivado de poliol ser formado utilizando ácidos gordos insaturados, como ácido oleico, ácido linoleico e/ou ácido linolénico.

12. Utilização de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada por** a mistura reaccional para a preparação da peça enformada de poliuretano conter um agente secante, de preferência um sabão metálico à base de cobalto, manganês e/ou chumbo e ácidos carboxílicos e/ou ácidos naftóicos.
13. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** se utilizar como derivado de poliol um éster do ácido gordo e do poliol de partida ou um sal ou amida de ácido do ácido gordo e do poliol de partida contendo um grupo amino.
14. Utilização de acordo com pelo menos uma das reivindicações anteriores, **caracterizada por** o derivado de poliol se utilizar como único poliol ou em mistura com um poliéter poliol usual e/ou poliésterpoliol usual juntamente com um poliisocianato usual e aditivos e adjuvantes usuais para a preparação das peças enformadas de poliuretano, de preferência de poliuretano espumoso.
15. Utilização de acordo uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizada por** o derivado de poliol se utilizar isoladamente ou na forma de uma mistura de dois ou mais derivados de poliol.
16. Utilização dos derivados de poliol, de acordo com pelo menos uma das reivindicações 1 a 15, na preparação de peças enformadas de massas de poliuretano por extrusão das massas de poliuretano endurecidas e de preferência espumosas.

Lisboa, 21 de Junho de 2000

O AGENTE OFICIAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

