

THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA ESPUMA A BASE DE POLI-ISOCIANATO A PARTIR DE UMA COMPOSIÇÃO DE POLIOL"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente diz respeito a um processo para a preparação de espumas rígidas, de célula fechada, à base de poli-isocianato, o qual compreende a reacção de um poli-isocianato com uma composição de poliol possuindo um número médio de hidroxilos de 100 a 500 e compreendendo pelo menos um componente poliol contendo desde 4 a 8 átomos de hidrogénio activo por molécula e possuindo um número de hidroxilos entre 100 e 500. A sopragem da espuma é efectuada essencialmente com dióxido de carbono produzido a partir da reacção da água com o poli-isocianato, de modo a proporcionar espumas com a densidade desejada contendo pelo menos 40 por cento, em moles, de dióxido de carbono nas suas células.

O presente invento refere-se à preparação de espumas rígidas à base de poli-isocianato de célula fechada, especialmente espumas de poliuretano ou espumas de poliisocianurato modificadas por poliuretano em que a utilização de agentes de sopragem de CFC duros é minimizada ou eliminada.

É conhecido o processo de preparação de materiais espumosos de célula fechada por meio da reacção de poli-isocianatos com materiais que contêm hidrogénio activo na presença de agentes de sopragem. Normalmente, estes agentes de sopragem são compostos orgânicos que fervem ou se decompõem para proporcionarem produtos gasosos a temperaturas adequadas para a preparação das espumas. Especialmente úteis para a preparação de espumas rígidas à base de poli-isocianatos são os agentes de sopragem de halocarbono, os quais, para além da sopragem, proporcionam o incremento de outras propriedades físicas, por exemplo, isolamento térmico. Os halocarbonos mais correntemente empregues são os Refrigerantes R-11, R-12 e R-13, algumas vezes referidos como halocarbonos "duros".

Os halocarbonos "duros" são aqueles em que todos os hidrogénios do alcano foram substituídos por um halogénio, normalmente o flúor ou o cloro. Estes halocarbonos, também designados por clorofluorocarbonos (CFC) são estáveis no meio ambiente e geralmente não se degradam antes de atingirem os estratos superiores da atmosfera. No estrato superior da atmosfera, teoricamente, pensa-se que eles participam na alteração das reacções de radical livre e do equilíbrio químico associado ao equilíbrio da composição da atmosfera, ver "Estudos do Ozono na Antárctica" por J. Farman, New Scientist, p. 49 (12 de Novembro de 1987). Deste modo, é altamente desejável substituir todos os agentes de sopragem duros por produtos alternativos que se pense

que não influenciam ou alteram a composição e equilíbrio da atmosfera superior.

Uma forma possível consiste em substituir os halocarbonetos duros por halocarbonetos "macios" como agentes de sopragem na preparação de espumas. Os agentes de sopragem de halocarbonetos macios são aqueles que contêm pelo menos um átomo de hidrogénio proveniente do alcano correspondente, para além dos halogénios, normalmente o cloro e o flúor. Estes compostos degradam-se mais rapidamente nos estratos inferiores da atmosfera e por isso a quantidade que atinge os estratos superiores é significativamente menor. Existem muitos CFC's "macios" que possuem pontos de ebulição e propriedades físicas similares aos CFC's duros normalmente utilizados. A utilização destes agentes de sopragem na preparação de espumas de poliuretano foi já analisada (ver, por exemplo, as Patentes Norte Americanas Nº 4.636.529 e 4.076.644).

No entanto, a utilização de CFC's na preparação de espumas de poliuretano foi restringida face à sua disponibilidade comercial limitada e ao seu elevado preço, em comparação com os CFC's duros mais correntemente utilizados.

Um processo alternativo de substituição dos CFC's duros na preparação de espumas de poliuretano consiste em utilizar água. A água reage com o isocianato, produzindo dióxido de carbono que faz com que a mistura de reacção expanda e atinja uma estrutura celular. A utilização de água na preparação de espumas de poliuretano flexíveis de célula aberta é já um método perfeitamente aceite, dado que constitui a principal parte ou a totalidade das necessidades de agente de sopragem. No entanto, a água não foi utilizada com sucesso como a principal parte ou a totalidade do agente de sopragem na preparação de espumas de

poliuretano rígidas de célula fechada adequadas para utilização em aplicações de isolamento. Frequentemente, quando se utiliza água em tais quantidades, é necessário empregar-se polióis de viscosidade suficientemente baixa que possibilitem o seu manuseamento, os quais podem conduzir à produção de espumas de baixa qualidade que apresentam um elevado grau de friabilidade, baixas resistências à compressão e elevados conteúdos de célula aberta. As espumas com um conteúdo elevado de células abertas apresentam propriedades de isolamento térmico mais fracas do que as espumas correspondentes com um conteúdo elevado de células fechadas. Além disso, a utilização de água não tem sido até à data economicamente interessante devido ao grande consumo de isocianato, o qual é muito caro.

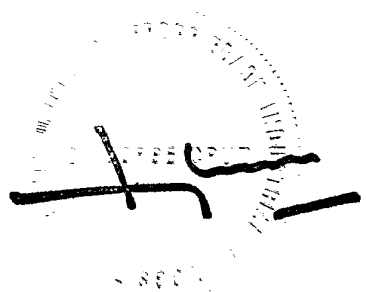
A Patente Norte Americana Nº 4.273.882 divulga a preparação de espumas de poliuretano por utilização de água como o principal componente do agente de soproagem. As espumas são preparadas na ausência de catalisador e apresentam um conteúdo elevado de células abertas. A Patente Norte Americana Nº 3.965.052 divulga um processo para a preparação de espumas de poli-isocianato geradoras de fumo. Os polióis são feitos reagir com pelo menos três equivalentes químicos de poli-isocianato na presença de CFC duro e de duas a seis partes de água em peso. As espumas que são preparadas com quantidades diferentes de água e menos de poli-isocianato são aquelas que apresentam uma fraca rigidez, baixas resistências à compressão e uma fraca estabilidade dimensional.

É por isso desejável proporcionar-se um processo para a preparação de uma espuma de poliuretano rígida de célula fechada ou uma espuma de poliuretano modificada por poliureia, onde a água pode ser utilizada com sucesso como o maior componente do agente de soproagem, reduzindo ou eliminando por isso a

Foi agora descoberto que as espumas rígidas de poliuretano de célula fechada que possuam boas propriedades físicas, incluindo baixa friabilidade, boa resistência à compressão e boa estabilidade dimensional, podem ser preparadas quando o agente de sopro é constituído por água e quando a composição de poliál, por reacção com o isocianato, é modificada para passar a compreender um componente de poliál de elevado peso molecular e elevada funcionalidade.

(a) a composição de poliol possuir um número médio de hidroxilos entre 100 e 500 e compreender pelo menos 30 por cento em peso do peso total da composição de poliol de um componente de poliol que possui um número médio de hidroxilos entre 100 e 500 e um número médio de grupos funcionais entre 4 e 8, e que é o produto da reacção de um iniciador de hidrato de carbono ou aromático com um óxido de alquileno.

- (b) o agente de sopragem ser constituído por água numa quantidade suficiente para proporcionar pelo menos 40 por cento, em moles teóricas, de dióxido de carbono relativamente à quantidade total de gases presente nas células fechadas do polímero resultante por reacção com o isocianato e estar



presente numa quantidade tal que proporcione uma espuma com uma densidade média entre 15 e 40 kg/m³, e

- (c) o poli-isocianato estar presente numa quantidade tal que proporcione entre 0,9 e 2,0 grupos de isocianato por átomo de hidrogénio activo que esteja presente na composição de poliol e água.

Por outro lado, este invento refere-se a uma espuma à base de poli-isocianato de célula fechada preparada pelo processo deste invento.

Ainda por outro lado, este invento refere-se a uma composição de poliol destinada ser utilizada na preparação de uma espuma de poliuretano de célula fechada pelo processo deste invento.

Surpreendentemente, este invento possibilita a utilização de polióis de poliéter que anteriormente não eram considerados na preparação de uma espuma de poliuretano rígida de célula fechada, devido à sua tendência em produzirem espumas com propriedades de baixa qualidade, tais como resistências à compressão fracas e uma má estabilidade dimensional. Ainda mais surpreendentemente, a utilização destes polióis em combinação com a água que produz dióxido de carbono como agente de sopragem proporciona um polímero rígido de célula fechada que apresenta boas características térmicas e físicas, bem como características processuais excelentes e, sobretudo, minimiza ou elimina a necessidade de se utilizar os agentes de sopragem de halocarbono, especialmente agentes de sopragem de CFC "duros".

Conforme descrito anteriormente, a composição de poliol utilizada no processo de preparação da espuma de poliuretano

rígida de acordo com o invento compreende um poliol de elevado peso equivalente e elevada funcionalidade que, facultativamente, em mistura com outros polióis, catalisadores, surfactantes, agentes de soproagem e aditivos, pode ser feito reagir com um poli-isocianato para produzir uma espuma de poliuretano.

O componente de poliol de elevado peso molecular e elevada funcionalidade é preparado por reacção de um iniciador adequado que contém átomos de hidrogénio activo com óxido de alquilenos. Os iniciadores adequados são aqueles que contém pelo menos 4 átomos de hidrogénio activo por molécula ou combinações de iniciadores em que a média molar de átomos de hidrogénio activo por molécula varia entre 4 e 8, e de preferência entre 6 e 8. Os átomos de hidrogénio activo são definidos como os átomos de hidrogénio que são observados no conhecido ensaio de Zerewitinoff, ver Kohler, "Journal of the American Chemical Society", p. 3181, Vol. 49 (1927). Os grupos representativos de tais grupos que contém átomos de hidrogénio activo são $-OH$, $-COOH$, $-SH$ e $-NHR$, em que R é H ou alquilo, ou um grupo aromático de arilo.

Exemplos de iniciadores adequados podem ser pentaeritritol, compostos de hidrato de carbono tais como lactose, α -metilglucosido, α -hidroxietilglucosido, hexitol, heptitol, sorbitol, dextrose, manitol e sacarose. Exemplos de iniciadores aromáticos adequados que contém pelo menos quatro átomos de hidrogénio activo por molécula incluem aminas aromáticas tais como diamina de tolueno e difenilamina de metano, o produto de reacção de um fenol com formaldeído e o produto de reacção de um fenol com formaldeído e uma dialcanolamina tal como a descrita nas Patentes Norte Americanas 3.297.597, 4.137.265 e 4.383.102. Outros iniciadores adequados que podem ser utilizados em combinação com os iniciadores que contém pelo menos quatro átomos de

hidrogénio activo por molécula podem ser a água, glicerina, trimetilolpropano, hexano triol e aminopetilpiperazina. Estes iniciadores contém menos do que quatro átomos de hidrogénio activo por molécula e por isso podem apenas ser empregues em quantidades tais que a média molar total de átomos de hidrogénio activo por molécula seja igual ou superior a quatro. Os iniciadores que são especialmente preferidos para a preparação dos polióis de elevado peso molecular e de elevada funcionalidade são a sacarose, dextrose, sorbitol, α -metilglucosido, α -hidroxietilglucosido, os quais podem ser empregues separadamente ou em combinação com outros iniciadores tais como a glicerina ou a água.

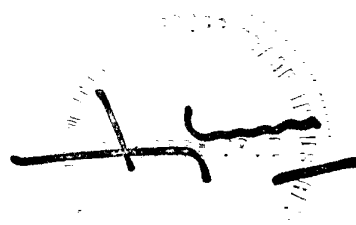
Os polióis podem ser preparados por métodos bem conhecidos na especialidade tais como os divulgados por Wurtz, "The Encyclopaedia of Chemical Technology", Vol. 7, p. 257-266, Interscience Publisher Inc. (1951) e Patente Norte Americana 1.922.459. Os polióis podem ser preparados por reacção, vantajosamente na presença de um catalisador de oxialquilação, do iniciador com um óxido de alquilenos. Podem-se empregar uma grande variedade de catalisadores de oxialquilação para promover a reacção entre o iniciador e o óxido de alquilenos. É preferível utilizar-se um composto básico tal como, por exemplo, um hidróxido de um metal alcalino, por exemplo hidróxido de sódio ou de potássio, ou uma amina terciária tal como trimetilamina, como catalisador de oxialquilação.

A reacção é geralmente conduzida a uma temperatura que varia entre 60°C e 160°C, de preferência entre 85°C e 130°C, e é deixada prosseguir utilizando-se uma proporção de óxido de alquilo para iniciador tal que se obtenha um componente de poliálcool que possua um número de hidroxilos entre 100 e 500, de preferência entre 100 e 400, mais preferivelmente entre 140 e 340 e mais

—

1

—



misturas. Quando os polióis são preparados com combinações de óxidos de alquilenos, estes podem ser feitos reagir como uma mistura completa proporcionando uma distribuição aleatória das unidades de oxialquilenos dentro da cadeia de óxido do poliol, ou alternativamente podem ser feitos reagir gradualmente de modo a se obter uma distribuição em blocos dentro da cadeia de oxialquilenos do poliol.

A título de exemplo, mas não limitativo, os polióis que podem ser utilizados de acordo com o processo deste invento são: um poliol de oxipropileno iniciado por sacarose possuindo um número médio de hidroxilos de 180 a 220, um poliol de oxipropileno iniciado por sorbitol possuindo um número médio de hidroxilos de 250 a 290, um poliol de oxipropileno iniciado por sorbitol-glicerina possuindo nominalmente uma média de 4,0 a 4,4 átomos de hidrogénio activo por molécula e um número de hidroxilos de 250 a 290.

A composição de poliol contém o componente de poliol de elevado peso molecular e de elevada funcionalidade em quantidade suficiente para permitir a preparação de espumas de baixa friabilidade, de boa estabilidade dimensional e fortes. O componente de poliol compreende pelo menos 30 por cento, mais preferivelmente pelo menos 50 por cento e mais preferivelmente pelo menos 70 por cento e até 100 por cento do peso total da composição de poliol. Facultativamente, a composição de poliol pode compreender um ou mais polióis adicionais e não mais do que 70 por cento, de preferência menos do que 50 por cento e mais preferivelmente menos do que 30 por cento em peso do peso total da composição de poliol. Quando está presente um poliol facultativo, este poliol é diferente do primeiro componente de poliol.

O número médio de hidroxilos da composição de polioli que compreende o componente de polioli varia vantajosamente entre 100 e 500, de preferência entre 140 e 400, mais preferivelmente entre 140 e 340 e mais preferivelmente entre 200 e 340. A utilização de uma composição de polioli com um número médio de hidroxilos fora destes limites leva a espumas com resistências à compressão muito baixas, ou, alternativamente, a espumas de elevada friabilidade.

Os polióis adicionais adequados são aqueles que normalmente são empregues na preparação de espumas de poliuretano rígidas e compreendem os polióis de poliéter, os polióis de poliéster, as resinas de acetal terminadas por poli-hidróxi e as aminas e poliaminas terminadas por hidróxi. Os polióis preferidos para a preparação de espumas rígidas de poliuretano são aqueles polióis facultativos que possuem nominalmente desde 2 a 8, de preferência desde 3 a 8 átomos de hidrogénio activo por molécula e que possuem um número de hidroxilos entre 50 e 600, de preferência entre 50 e 500, e mais preferivelmente entre 50 e 250. Exemplos destes polióis são aqueles adquiríveis comercialmente sob a marca VoranolTM e incluem polióis tais como Voranol RN411, Voranol RN490, Voranol RA440, Voranol RA475, Voranol 260, Voranol 450, Voranol P1010 e Voranol CP 1055, os quais são comercializados pela Dow Chemical Company.

Na preparação de espumas pelo processo de acordo com este invento, a composição de polioli atrás descrita é feita reagir com um poli-isocianato orgânico. Os poli-isocianatos úteis para a preparação de espumas de poliuretano são os poli-isocianatos aromáticos, alifáticos e cicloalifáticos e as suas combinações. Representativos destes tipos são os diisocianatos tais como o diisocianato de m- ou p-fenileno, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato,

tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de hexaidrotolueno (e isómeros), naftileno-1,5-diisocianato, diisocianato de 1-metilfenil-2,4-fenilo, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetóxi-4,4'-bifenileno e 3,3'-dimetildifenilpropano-4,4'-diisocianato; triisocianatos tais como tolueno-2,4,6-triisocianato e poli-isocianatos tais como 4,4'-dimetildifenilmetano-2,2',5,5'-tetraisocianato e os polimetilenopolifenilpoliisocianatos diversos.

Pode-se também utilizar um poli-isocianato em bruto na preparação de poliuretanos, tais como os diisocianatos de tolueno em bruto obtidos pela fosgenação de uma mistura de diaminas de tolueno, ou o diisocianato de difenilmetano em bruto obtido pela fosgenação da difenilmetanodiamina em bruto. Os poli-isocianatos não destilados ou em bruto preferidos são divulgados na Patente Norte Americana Nº 3.215.652.

Os polifenilpoliisocianatos de polimetileno que possuem uma funcionalidade média de 2,05 a 3,5, de preferência de 2,4 a 3,1, metades de isocianato por molécula são especialmente preferidos para a preparação de poliuretanos rígidos, devido à sua capacidade em cruzar as ligações do poliuretano. A relação do índice de isocianato dos grupos de isocianatos relativamente aos átomos de hidrogénio activo presentes encontra-se vantajosamente entre 0,9 e 2,0, e mais preferivelmente entre 1,0 e 1,5.

Na preparação de espumas rígidas, emprega-se um agente formador de espuma ou de sopragem para dar uma estrutura celular ao polímero. Utiliza-se água para produzir dióxido de carbono por reacção com isocianato para proporcionar pelo menos 40 moles por cento, de preferência 50 a 80 moles por cento e mais preferivelmente 50 a 70 moles por cento da composição celular gasosa

total teórica nas espumas. Para os fins deste invento, a composição gasosa teórica é calculada com base nas quantidades molares de gases que podem estar presentes na célula fechada e que são produzidos quimicamente ou resultam de decomposição térmica ou ebulição dos agentes de sopragem presentes na mistura de reação. Facultativamente, podem-se utilizar outros agentes de sopragem para além da água, os quais são halocarbonos de baixo ponto de ebulição, tais como fluorcarbonos e clorofluorcarbonos, sólidos divididos finamente tais como farinha de frutos da noqueira, e os agentes de sopragem designados por "azo" que libertam azoto. Exemplos destes halocarbonos são, por exemplo, cloreto de metileno, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, tricloroetano, e os clorofluorocarbonos derivados de etano tais como, por exemplo, os Refrigerantes R-123, R-141b e R-142b.

Quando a água é empregue para produzir as condições de sopragem utilizadas na preparação das espumas de poliuretano, utiliza-se geralmente uma quantidade de água que varia entre 2,5 e 10, preferivelmente entre 3,5 e 8,0 e mais preferivelmente entre 4,0 e 7,0 por cento em peso do peso total da composição de poliols.

Estas quantidades de água e facultativamente outros agentes de sopragem adicionais proporcionam espumas com uma densidade média entre 15 e 40, preferivelmente entre 15 e 35, mais preferivelmente entre 15 e 30 e mais preferivelmente entre 24 e 30 kg/m³.

Embora se possam preparar espumas com densidades fora destes limites pelo processo deste invento com o componente de poliols como descrito, elas não são normalmente interessantes para muitas das aplicações rígidas.

Outros componentes úteis para a produção de poliuretanos são surfactantes, pigmentos, corantes, agentes de enchimento, anti-oxidantes, retardadores de chama e estabilizadores.

Quando se preparam espumas à base de poli-isocianato, é normalmente vantajoso empregar-se uma quantidade menor de um surfactante que seja suficiente para estabilizar a mistura de reação de formação de espuma até que ela obtenha uma rigidez tal que evite a formação de células grandes e desiguais ou mesmo o colapso total da espuma. Estes surfactantes compreendem vantajosamente um composto de organosilício líquido ou sólido. Outros surfactantes menos preferidos compreendem éteres de polietileno glicol de álcoois de cadeia comprida, sais de amina terciária ou de alcanolamina de ésteres de sulfato ácido de alquilo de cadeia comprida, ésteres alquilsulfônicos e ácidos alquilarilsulfônicos. Normalmente, são suficientes para este fim desde 0,2 a 5,0 partes de surfactante por 100 partes em peso da composição de poliol.

Utilizam-se com vantagem um ou mais catalisadores para promoção da reação da composição de poliol com o poli-isocianato. Pode-se utilizar qualquer catalisador adequado que promova a formação da ligação ao uretano, incluindo compostos de amina terciária e compostos organometálicos. Exemplos de compostos de amina terciária são trietilenodiamina, N-metilmorfolina, pentametildietilenotriamina, dimetilcicloexilamina, tetrametiletilenodiamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metóxi-N-dimetilpropilamina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetilisopropilpropilenodiamina, N,N-dietil-3-dietilaminopropilamina e dimetilbenzilamina. Exemplos de catalisadores organometálicos são os catalisadores de organomercurio, de organochumbo, organoférricos e de organoestanho, sendo os catalisadores de organoestanho preferidos entre aqueles. Os catalisadores de organoestanho adequados incluem sais de estanho

de ácidos carboxílicos tais como bi-2-etilexanoato de dibutiles-
tanho, bem como outros compostos organometálicos tais como os
divulgados na Patente Norte Americana Nº 2.846.408. Os sais
metálicos tais como o cloreto de estanho podem também funcionar
como catalisadores para a promoção da reacção de uretano.
Pode-se também empregar aqui facultativamente um catalisador para
a promoção da trimerização dos poli-isocianatos, tal como um
alcóxido ou carboxilato de metal alcalino. Estes catalisadores
são utilizados numa quantidade que aumenta de um modo sensível a
velocidade da reacção do poli-isocianato. As quantidades normais
são 0,01 a 1 parte de catalisador por 100 partes em peso do
poliol.

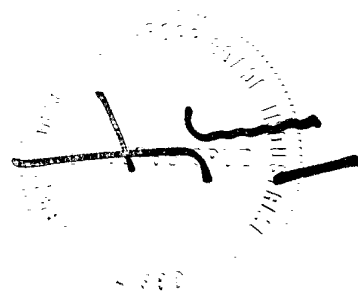
Os componentes descritos podem ser empregues para
produzir uma espuma rígida de poliuretano e de isocianurato
modificada por poliuretano. A composição de poliol que compreen-
de o componente de poliol é feita reagir com um poli-isocianato
orgânico, vantajosamente na presença de um agente de sopragem, de
um catalisador, de um surfactante, de aditivos e de agentes de
enchimento. As espumas rígidas preparadas de acordo com o
processo deste invento podem-no ser feitas por um processo de uma
só etapa, por reacção de todos os ingredientes em conjunto de uma
só vez, ou podem ser preparadas pelo método designado por "quasi-
prepolímero". De acordo com o processo de uma só etapa em que a
formação de espuma é levada a cabo em máquinas, os componentes
que suportam átomos de hidrogénio activo, os catalisadores, os
surfactantes, os agentes de sopragem e os aditivos facultativos
podem ser introduzidos em separado à cabeça de misturação, onde
serão então combinados com o poli-isocianato para produzir a
mistura de formação do poliuretano. A mistura pode ser deitada
ou injectada num contentor adequado ou pode ser moldada se
desejado. Para possibilitar a utilização de máquinas que possuam
um número limitado de linhas de componentes no interior da cabeça

de misturação, pode-se empregar vantajosamente uma pré-mistura de todos os componentes menos o poli-isocianato (e ainda o agente de sopragem, quando se utiliza um gás para produzir a formulação do poliol). Isto simplifica o doseamento e a misturação dos componentes de reacção na altura em que a mistura de formação do poliuretano   preparada.

Alternativamente, as espumas podem ser preparadas pelo método designado por "quasi-prepolímero". Neste método, uma quantidade do componente de poliol é feita reagir na ausência de catalisadores com o componente poli-isocianato numa proporção tal que se obtenham desde 10 a 30 por cento de grupos de isocianato livres no produto de reacção   base do prepolímero preparado a partir de um poli-isocianato de polifenilo de polimetileno. Para se preparar a espuma, a parte remanescente do poliol é adicionada e os componentes são deixados reagir em conjunto na presença de catalisadores e outros aditivos apropriados tais como o agente de sopragem e o surfactante. Antes de se misturarem os componentes, podem-se adicionar outros aditivos quer ao pr -polímero, quer ao poliol remanescente, quer a ambos, para que no fim da reacção se obtenha uma espuma de poliuretano rígida.

A espuma de poliuretano preparada de acordo com o processo deste invento   útil numa vasta gama de aplicações. Deste modo, poder-se-  preparar não só uma espuma de aplicação rígida, mas também um isolamento em "spray", placas de isolamento rígido, laminados e muitos outros tipos de espuma rígida, a partir do processo deste invento.

Os seguintes exemplos são dados a título ilustrativo do invento e não se destinam a limitar o seu âmbito. A menos que indicado de outra forma, todas as partes e percentagens são dadas em peso.



Exemplos 1 a 15

Prepararam-se espumas de poliuretano rígido de acordo com o invento a partir das formulações descritas a seguir no Quadro I. As espumas são preparadas por utilização de uma máquina de baixa pressão equipada com uma cabeça de mistura de entrada dupla equipada com um misturador de elevado cisalhamento adaptado para rodar a 7.000 rpm. Antes de se iniciar a sua mistura, os componentes encontram-se a uma temperatura de 20°C. As propriedades das espumas resultantes são apresentadas no Quadro II.

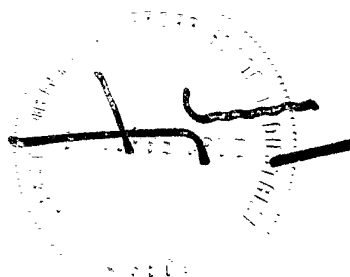
Tabela I

Ex	PA ¹	PB ²	PC ³	PD ⁴	PE ⁵	PF ⁶	PG ⁷	SS ⁸	PM ⁹	DH ¹⁰	CA ¹¹	W ¹²	R-11 ¹³	MDI ¹⁴	⁸ CO ₂ ¹⁵
CE A*	100	-	-	-	-	-	-	1.5	0.7	3.5	-	0.62	42.7	111	10
1	100	-	-	-	-	-	-	1.5	0.7	2.0	-	4.7	24.0	177	60
2	100	-	-	-	-	-	-	1.5	0.7	1.5	-	3.66	18.60	156	60
3	100	-	-	-	-	-	-	1.5	0.7	1.5	-	4.02	16.51	161.6	65
4	100	-	-	-	-	-	-	1.5	0.7	1.5	-	4.39	14.36	167.5	70
CE B*	-	100	-	-	-	-	-	1.5	0.7	3.5	-	0.62	42.6	110	10
5	-	100	-	-	-	-	-	1.5	0.7	2.0	-	4.7	23.9	176	60
6	-	-	100	-	-	-	-	1.5	0.7	2.0	-	4.2	21.2	144	60
7	-	-	100	-	-	-	-	1.5	0.7	2.0	-	3.27	16.6	128.8	60
8	-	-	100	-	-	-	-	1.5	0.7	1.5	-	3.61	14.8	134.3	65
9	-	-	100	-	-	-	-	1.5	0.7	1.5	-	3.94	12.8	139.7	70
10	-	-	-	74.2	-	25.8	-	1.5	0.7	2.0	-	4.72	24.0	177	60
11	-	-	-	52.4	-	-	47.6	1.5	0.7	2.0	-	4.18	21.2	144	60
12	-	-	-	45.2	-	54.8	-	1.5	0.7	2.0	-	4.18	21.2	144	60
13	-	-	-	-	100	-	-	1.5	0.7	2.0	-	3.73	19.0	118	60

11

Tabela I (Cont.)

<u>Ex</u>	<u>PA</u> ¹	<u>PB</u> ²	<u>PC</u> ³	<u>PD</u> ⁴	<u>PE</u> ⁵	<u>PF</u> ⁶	<u>PG</u> ⁷	<u>SS</u> ⁸	<u>PM</u> ⁹	<u>DH</u> ¹⁰	<u>CA</u> ¹¹	<u>W</u> ¹²	<u>R-11</u> ¹³	<u>MDI</u> ¹⁴	<u>CO₂</u> ¹⁵
14	-	-	-	-	100	-	-	1.5	0.7	1.0	-	4.6	15	132	70
15	-	-	-	-	100	-	-	1.5	0.7	1.0	1.0	3.73	19.0	140	60



- * Os Exemplos comparativos A e B não são exemplos deste invento.
- 1 Poliol A, um poliol iniciado por sorbitol, propoxilado num OH Nº 390.
- 2 Poliol B, um poliol de sorbitol-glicerina, de funcionalidade média igual a 4, propoxilado num OH Nº 380.
- 3 Poliol C, um poliol iniciado por sorbitol, propoxilado num OH Nº 300.
- 4 Poliol D, um poliol iniciado por sorbitol, propoxilado num OH Nº 480.
- 5 Poliol E, um poliol iniciado por sorbitol, propoxilado num OH Nº 226.
- 6 Poliol F, um poliol iniciado por glicerina, propoxilado num OH Nº 168.
- 7 Poliol G, um poliol iniciado por propileno glicol, propoxilado num OH Nº 110.
- 8 O surfactante de silicone é o Tegostab 6427 vendido pela Th. Goldschmidt.
- 9 Pentametildietilenotriamina.
- 10 Dimetilciclohexilamina.
- 11 O catalisador A é o acetato de potássio a 33 por cento em peso em dipropileno glicol.
- 12 Água.
- 13 Refrigerante 11.
- 14 MDI polimérico funcional a 2,7 (índice de 1,05).
- 15 Percentagem de moles teóricas de CO_2 em gás celular.

U

4

Quadro 2

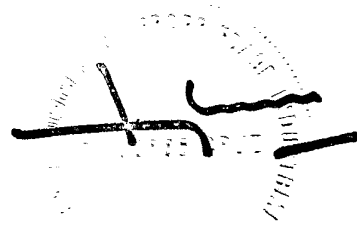
Exemplo	e/g/t ¹ (sec)	dnm ² (kg/M ³)	A/p ³ (cm/g)	EAD (mm) ⁶		F-K (mW/MK) ⁶		Res C (KPa) ⁶	
				3 min	4 min	I	II	I	II
CE A*	13/80/89	25.3	1.11	12.0	13.6	17.9	20.9	56	109
1	6/38/54	24.0	1.37	14.7	10.5	18.7	20.1	96	144
2	6/38/64	25.6	1.18	6.2	4.4	19.0	20.7	103	153
3	5/33/52	25.4	1.26	6.9	5.1	20.3	21.6	103	158
4	6/33/55	25.1	1.20	6.3	4.6	19.8	21.3	97	153
CE B*	12/83/95	24.6	1.24	17.4	13.4	18.5	21.3	44	93
5	8/40/61	23.3	1.39	18.0	13.7	20.4	21.0	78	120
6	7/35/51	24.2	1.46	-	11.9	19.2	20.6	92	125
7	6/34/57	25.6	1.25	10.0	9.1	18.7	19.2	86	128
8	6/38/62	24.8	1.24	8.0	7.4	20.5	22.1	86	127
9	6/35/60	24.4	1.26	10.4	6.6	20.8	22.1	95	131
10	6/35/44	24.5	1.31	15.4	10.0	19.0	20.0	85	125
11	5/35/42	24.3	1.41	16.0	12.9	19.5	20.7	56	87

11

Quadro II (Cont.)

Exempl o	c/g/t ^o (sec)	dnm ^o (kg/M ³)	A/P ^o (cm/g)	EAD. (mm) ^o		FK (mW/MK) ^o		Res C (KPa) ^o	
				3 min	4 min	I	II	I	II
12	5/35/46	24.1	1.43	18.9	14.9	19.7	20.5	62	104
13	6/36/51	23.7	1.23	11.3	10.8	19.4	20.7	-	-
14	7/40/77	24.3	1.39	11.4	8.5	20.4	21.5	59	85
15	7/42/65	23.2	1.21	7.6	6.3	19.8	20.6	65	103





- * Os exemplos comparativos A e B não são exemplos deste invento.
- 1 Creme/gel/período de tempo até ao endurecimento.
 - 2 Densidade do núcleo moldado, em que a espuma apresenta uma densidade total após moldagem de cerca de 30 kg/m^3 .
 - 3 Altura/peso.
 - 4 Expansão após desmoldagem ao fim de um período de tempo de abertura de 3 minutos e ao fim de um período de tempo de abertura de 4 minutos.
 - 5 Factor K segundo a direcção perpendicular ao crescimento (I) e segundo a direcção paralela ao crescimento (II).
 - 6 Resistências à compressão segundo a direcção perpendicular ao crescimento (I) e segundo a direcção paralela ao crescimento (II).

Como se pode concluir a partir dos valores do Quadro II, pode-se preparar uma boa espuma de qualidade de acordo com o processo do invento. Em especial, deve-se notar que a altura/permeabilidade, a expansão após desmoldagem e a resistência à compressão mantêm-se equivalentes ou são melhoradas quando se utilizam os poliúris específicos descritos e quando se substituem quantidades grandes de CFC duro e refrigerante-II pelo agente de sopragem água. Os factores K segundo a direcção paralela ao crescimento dos exemplos e das espumas comparativas são muito semelhantes, o que é surpreendente em vista da diferença das condutividades térmicas médias das misturas gasosas nas células fechadas. A temperatura ambiente, o refrigerante-II apresenta uma condutividade térmica de cerca de 8,5 mW/MK e o dióxido de carbono de 16,0 mW/MK.

Exemplos 16 a 18

Estas espumas de poliuretano são preparadas de acordo com o processo deste invento. Os pormenores da formulação são apresentados no Quadro III e os valores característicos da espuma no Quadro IV. Estes exemplos ilustram a utilização do invento na preparação de espumas onde a mistura reactiva contém um agente de sopragem de halocarbono, não volátil.

Constata-se que a capacidade de isolamento térmico se deteriora do Exemplo 1 para o Exemplo 15, quando o refrigerante-II é totalmente substituído por água, como agente de sopragem da espuma. Isto pode ser explicado pela mudança da condutividade térmica média da composição gasosa presente dentro das células.

Como se pode constatar a partir dos valores do Quadro IV, as espumas que possuem propriedades aceitáveis podem ser preparadas por utilização de uma combinação do componente de

poliol como descrito aqui com água como agente de sopragem de acordo com o processo deste invento.

Os exemplos apresentados anteriormente com o objectivo de ilustrar este invento mostram a utilização dos polióis de elevado peso equivalente e elevada funcionalidade como o componente importante da composição de poliol para a preparação de espumas rígidas de poliuretano, quando se utiliza água como meio de sopragem da espuma. As espumas resultantes têm boas propriedades físicas, incluindo as resistências à compressão para as densidades em causa.

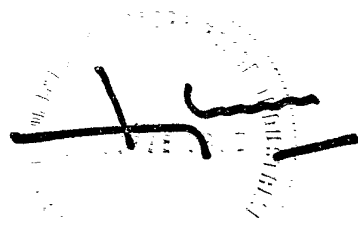
Formalmente, os polióis de elevado peso equivalente que possuem cadeias de oxialquileno compridas, normalmente com mais do que 2 unidades de óxido de alquileno por átomo de hidrogénio activo do iniciador, não são utilizados para preparar espumas de poliuretano rígidas devido às suas propriedades inferiores, especialmente as resistências à compressão.

QUADRO III

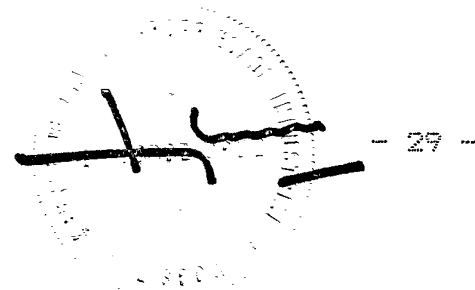
	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
Poliol H ¹	85,5	/	45,5
Poliol J ²	/	100	55,5
Poliol G ³	14,5	/	/
Surfactante de Silício ⁴	1,5	1,5	1,5
PMDETA ⁵	0,4	0,1	0,1
DMCHA ⁶	0,9	0,4	0,4
Água	5,0	6,5	6,0
Refrigerante-11	/	/	/
MDI polimérico ⁷	148	165	163
Percentagem de moles teóricas de CO ₂ na célula	100	100	100

1 Poliol iniciado por sacarose, propoxilado para OH NQ 260.

2 Poliol iniciado por sacarose, propoxilado para OH NQ 204.



- 3 Produto de poli(propileno) bifuncional nominal de peso equivalente igual a 500.
- 4 Tegostab B 8427 comercializado pela Th. Goldschmidt.
- 5 Pentametildietilenotriamina.
- 6 Dimetilciclohexilamina.
- 7 MDI polimérico funcional de 2,7 (índice igual a 1,05).



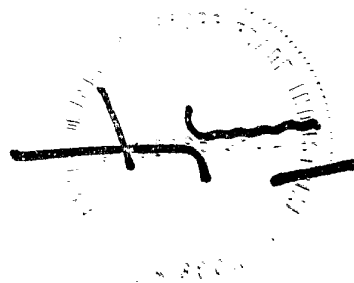
QUADRO IV

Espuma-propriedades		16	17	18
Crema/gel/período de tempo até ao endurecimento (seg.)		8/35/55	15/38/*	15/71/*
Densidade (Kg/m ³)		25,4	22,6	23,2
Altura/Peso (g/cm)		1,08	1,14	1,10
Distribuição da Densidade		/*	0,88	1,05
Expansão após desmoldagem (mm):				
3 minutos		6,95	17,5	17,1
4 minutos		5,30	12,3	10,7
Factor-K (mW/MK)	I	24,4	24,1	25,6
	II	26,8	27,5	29,4
Res C (KPa)	I	75	61	62
	II	133	101	113

* Não observado

I: Perpendicular à direcção de crescimento.

II: Paralelo à direcção de crescimento.



Exemplo 19 a 21

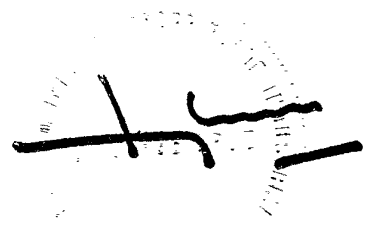
As espumas de poliuretano são preparadas de acordo com o processo deste invento por utilização dos polióis iniciados por aromáticos como principal componente da formulação. Os pormenores da formulação são apresentados no Quadro V e as propriedades físicas das espumas resultantes no Quadro VI.

QUADRO V (partes em peso)

	19	20	21
Poliol Aromático A	50	/	/
Poliol Aromático B	/	50	50
Voranol TM RA640	25	25	25
Voranol TM P1010	10	10	10
Voranol TM CP260	15	15	15
Número de hidroxilos médio	461	400	400
Surfactante de Silicone	1,2	1,2	1,2
DMCMA	0,25	0,25	0,25
Niav A-1	0,1	0,1	0,1
C 206	0,25	0,25	0,25
Água	2,75	2,75	4,0
Refrigerante-11	12	10	-
MDI Polimérico/	243/	229/	200/
índice	1,75	1,65	1,25
Percentagem de moles			
teóricas de CO ₂ na célula	64	54	100

Poliol Aromático A - um poliol iniciado por difenilamina de metileno polimérico alcóxilado de oxipropileno/oxietileno (50%), com uma funcionalidade média de 4,6 e um número médio de hidroxilos de 380.

Poliol Aromático B - igual ao poliol aromático A, conteúdo de oxietileno de 33% e número médio de hidroxilos de 270.



Niax A-1

catalisador de uretano que contém estanho patenteado, comercializado pela Union Carbide.

C-206

catalisador de trimerização de isocianato de amina quaternário patenteado, comercializado pela Dow Chemical Company.

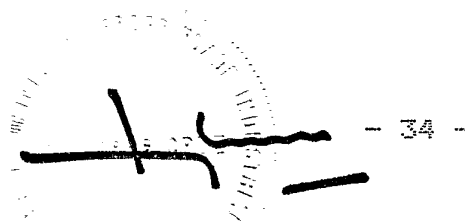
Todos os outros componentes da formulação são como anteriormente descritos.

QUADRO VI

	19	20	21
Creme/gel/período de tempo até ao endurecimento (seg.)	15/45/66	15/65/105	15/42/62
Densidade sem crescimento (kg/m ³)	27,1	27,7	27,8
Res C (KPa) I	87	88	90
II	168	151	143
Factor-K (I) (mW/mK)	20,4	19,0	22,6
Densidade do moldado	31,3	31,4	33,5
Res c (KPa) I	128	131	138
II	243	171	235
Factor-K (mW/mK)	19,8	18,5	22,5

I: Direcção perpendicular ao crescimento da espuma.

II: Direcção paralela ao crescimento da espuma.



REIVINDICAÇÕES:

1ª - Processo para a preparação de um polímero rígido, de célula fechada, à base de poli-isocianato, submetendo uma mistura reactiva constituída por um poli-isocianato orgânico, uma composição de polioli e um agente de sopragem, a condições de formação de espuma, caracterizado por:

- (a) a composição de polioli possuir um número médio de hidroxilos entre 100 e 500 e compreender pelo menos 30 por cento em peso do peso total da composição de polioli de um componente de polioli que possui um número médio de hidroxilos entre 100 e 500 e um número médio de grupos funcionais entre 4 e 8, e que é o produto da reacção de um iniciador de hidrato de carbono ou aromático com um óxido de alquilenos,
- (b) o agente de sopragem ser constituído por água numa quantidade suficiente para proporcionar pelo menos 40 por cento, em moles teóricas, de dióxido de carbono relativamente à quantidade total de gases presente nas células fechadas do polímero resultante por reacção com o isocianato e estar presente numa quantidade tal que proporcione uma espuma com uma densidade média entre 15 e 40 kg/m³, e
- (c) o poli-isocianato estar presente numa quantidade tal que proporcione entre 0,9 e 2,0 grupos de isocianato por átomo de hidrogénio activo que esteja presente na composição de polioli e água.

2ª - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o hidrato de carbono ser lactose, α -metilglucósido, α -hidroxietilglucósido, hexitol, heptitol, sorbitol, dextrose, manitol e sacarose.

3a - Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por o óxido de alquilenos ser óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno ou óxido de 2,3-butileno.

4a - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o componente poliol da composição de poliol possuir um peso equivalente médio de hidroxilos entre 100 e 400 e estar presente em pelo menos 50 por cento em peso do peso total da composição de poliol.

5a - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o componente de poliol da composição de poliol possuir um peso equivalente médio de hidroxilo entre 140 e 340 e estar presente em pelo menos 70 por cento em peso do peso total da composição de poliol.

6a - Processo de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado por o número médio de hidroxilos da composição de poliol estar entre 100 e 400.

7a - Processo de acordo com a Reivindicação 5, caracterizado por o número médio de hidroxilos da composição de poliol estar entre 140 e 340.

8a - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o agente de sopragem compreender água numa quantidade suficiente para proporcionar entre 50 e 80 por cento, em moles teóricas, de conteúdo de dióxido de carbono relativamente à quantidade de gases que esteja presente nas células fechadas.

9ª - Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o poli-isocianato orgânico compreender um polifenilisocianato de polimetileno.

10ª - Processo para a preparação de uma composição de polioli para utilização em reacção com um poli-isocianato orgânico quando da preparação de uma espuma rígida, de poliuretano de célula fechada, em que a composição de polioli tem um número médio de hidroxilos entre 100 e 500, caracterizado por se incluir na referida composição:

- (a) pelo menos 30 por cento em peso do peso total da composição de polioli de um componente polioli que possui um número médio de hidroxilos entre 100 e 500 e um número médio de grupos funcionais entre 4 e 8, e que é o produto resultante da reacção de um iniciador de hidrato de carbono ou aromático com um óxido de alquileno, e
- (b) água numa quantidade desde 2,5 a 10 por cento em peso da composição de polioli, de maneira a produzir uma espuma resultante com uma densidade média de 15 a 40 kg/m³ e que contenha dentro das suas células pelo menos 40 por cento, em moles, de dióxido de carbono.

Lisboa, 6 de Dezembro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA