



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1011009-7 B1



(22) Data do Depósito: 10/05/2010

(45) Data de Concessão: 28/01/2020

(54) Título: MATERIAL, E, PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL

(51) Int.Cl.: C08L 75/04; B29C 45/46; C09K 5/06.

(30) Prioridade Unionista: 09/06/2009 EP 09162223.3.

(73) Titular(es): HUNTSMAN INTERNATIONAL LLC.

(72) Inventor(es): GERHARD JOZEF BLEYS; HANS GODELIEVE GUIDO VERBEKE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010056312 de 10/05/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/142502 de 16/12/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/12/2011

(57) Resumo: MATERIAL, E, PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL A invenção atual refere-se a um material constituído por: um material de matriz composto por uma quantidade de grupos de uretana e/ou uréia e/ou isocianurato, e tendo um teor de bloco rígido com mais de 75% (daqui por diante chamado de matriz A); e um material polimérico 1) que não tem nenhum grupo que seja capaz de formar um grupo uretana, uréia ou isocianurato com um grupo isocianato, 2) apresenta uma mudança de fase medida por calorimetria por varredura diferencial (DSC) na faixa de temperatura de -10°C a +60°C, com um $\sim H_m$ de entalpia pelo menos de 87 kJ/kg, 3) está misturado na referida matriz A, e 4) tem um peso molecular médio de mais de 700 e é composto pelo menos por 50% em peso de um grupo oxi-álqueno, com base no peso deste material, onde pelo menos 85% dos grupos oxialqueno são grupos oxietileno (daqui por diante chamados de material polimérico B); e onde a quantidade relativa da referida matriz A e do referido material polimérico B, com base em peso, varia de 15: 85 a 75 :25. Processo para a preparação de tal material.

“MATERIAL, E, PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL”

A invenção atual refere-se a materiais constituídos por uma matriz composta por uma quantidade de grupos uretana e/ou uréia e/ou isocianurato, e tendo um teor de bloco rígido de mais de 75%.

5 Em um artigo recente de Harry Chen et al. apresentado na "CPI Technical Conference" em Orlando, Florida, USA, em 24 -26 de setembro de 2007, as espumas semi-flexíveis tendo uma densidade muito baixa eram produzidas sem polióis, através da reação de um poliisocianato e água na presença de dois aditivos não reativos. Os aditivos se comportam
10 como plastificantes, que amaciam a matriz polimérica rígida e fornecem flexibilidade às espumas. Chen não mostrou a natureza química dos aditivos.

Com surpresa, nós descobrimos que uma matriz tendo um teor elevado de bloco rígido é adequada para a produção de materiais tendo propriedades muito boas, permitindo o amortecimento de ciclos de
15 temperatura, por exemplo, em prédios, roupas, recipiente de transporte, e interiores de veículos. Os materiais poderão ser usados como tal, ou em compostos para a produção de tais prédios, roupas, recipientes, interiores ou partes dos mesmos.

A invenção atual refere-se a um material constituído por:

20 -um material de matriz composto por uma quantidade de grupos uretana e/ou uréia e/ou isocianurato e tendo um teor de bloco rígido de mais de 75% (daqui por diante chamado de matriz A); e

-um material polimérico 1) que não tem nenhum grupo que seja capaz de formar um grupo de uretana, uréia e ou isocianurato com um
25 grupo isocianato, 2) apresente uma alteração de fase medida por calorimetria por varredura diferencial (DSC) na faixa de temperatura de -10° C a +60°C, com um ΔH_m pelo menos de 87 kJ/kg, 3) esteja misturado com a referida matriz A, e 4) tenha um peso molecular médio de mais de 700 e seja constituído pelo menos por 50% em peso de grupos oxialquileno, com base

no peso deste material, onde pelo menos 85% dos grupos oxialquileno são grupos oxietileno (daqui por diante chamados de material polimérico B); e onde a quantidade relativa da referida matriz A e do referido material polimérico B, com base no peso, varia de 15:85 a 75:25.

5 Além disso, a invenção atual refere-se a um processo para preparar o material acima, cujo processo é constituído pela reação dos ingredientes para a produção da matriz A acima referida, na presença do material polimérico B mencionado acima, onde a quantidade relativa de ingredientes para a produção da matriz A e do material polimérico B acima,
10 com base no peso, é tal que a quantidade relativa da matriz A obtida e do material polimérico B varia de 15:85 a 75:25.

O material polimérico B) atua como o assim chamado material de alteração de fase. Os materiais de alteração de fase e a sua utilização em materiais poliméricos, são conhecidos.

15 Na US 4.825.939 foi proposto polietileno glicol ou polietileno glicol capeado nas extremidades como o material de alteração de fase. O material de alteração de fase é incorporado em uma composição polimérica através da dissolução ou dispersão do mesmo no material polimérico, especialmente em polímeros tendo um caráter polar, como náilons,
20 poliésteres, borrachas de acrilato e as menos polares, como as borrachas naturais.

A US 4.111.189 mostra a dispersão de um material de alteração de fase em um material polimérico. O material de alteração de fase mais preferido (PCM) é o polietileno glicol. O PCM deve ser imiscível em
25 materiais poliméricos. Poderá ser utilizada uma pequena quantidade de agente de cura para materiais poliméricos líquidos, juntamente com aditivos, como negro de fumo.

A US 6.765.031 apresenta compostos de espumas de células abertas constituídos pelo menos por 80% em volume de PCM. O PCM é

embebido nos poros abertos da espuma. Poderão ser utilizados aditivos. A espuma poderá ser uma espuma de poliuretana.

“Elsevier's Energy Conversion and Management”⁴⁷ (2006) 3185 -3191 apresenta o uso de um copolímero em bloco de poliuretana feito a partir de polietileno glicol (MW = 10.000), 4,4'-difenilmetano diisocianato e butanodiol como o material de alteração de fase.

“Elsevier's Thermochemica Acta” ⁴⁷⁵ (2008) 15 -21 apresenta espumas rígidas de poliuretana, onde foi incorporado o polietileno glicol. Também têm sido propostas misturas de polietileno glicóis. O PCM é impregnado na espuma rígida que é uma etapa extra que necessita ser executada. Quando o polietileno glicol reagir com a espuma formando a formulação, o teor de bloco rígido seria no máximo de 62%.

O material de acordo com a invenção atual é uma assim chamada rede semi-interpenetrante, onde o material polimérico B é interpenetrado na matriz A e onde o material polimérico B pode ser considerado como agindo como um material plastificante em temperatura elevada, como o material de alteração de fase, e como um assim chamado "poço térmico" quando se prepara a matriz A nesses níveis elevados de blocos rígidos. No processo de acordo com a invenção atual, o material polimérico B está presente durante a preparação da matriz A, o que assegura a incorporação do material polimérico B para dentro da matriz A.

No contexto da invenção atual, os seguintes termos têm os seguintes significados:

1) índice de isocianato ou índice NCO ou índice: relação entre os grupos NCO e os átomos de hidrogênio reativos a isocianato presentes em uma formulação, apresentado como uma percentagem:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{hidrogênio ativo}]} \quad (\%).$$

Em outras palavras, o índice NCO expressa a percentagem real de isocianato usada em uma formulação, com relação à quantidade de isocianato teoricamente requerida para a reação, e a quantidade de hidrogênio reativo a isocianato usada em uma formulação.

5 Deve-se observar que o índice isocianato, conforme usado aqui, é considerado do ponto de vista do processo real de polimerização para preparar o material envolvido com o ingrediente de isocianato e os ingredientes reativos a isocianato. Quaisquer grupos isocianato consumidos em uma etapa preliminar para produzir os poliisocianatos modificados
10 (incluindo esses derivados de isocianato referidos na arte como prepolímeros) ou quaisquer hidrogênios ativos consumidos em uma etapa preliminar (por exemplo, reagidos com isocianato para produzir polióis modificados ou poliaminas) não são levados em consideração no cálculo do índice de isocianato. São considerados somente os grupos isocianato livres e os
15 hidrogênios reativos a isocianato livres (incluindo aqueles da água) presentes no estágio real de polimerização.

2) A expressão "átomos de hidrogênio reativo com isocianato" usada aqui para fins de cálculo do índice de isocianato, refere-se ao total de átomos de hidrogênio ativo em grupos hidroxila e amina presentes nas
20 composições reativas; isto significa que para fins de cálculo do índice de isocianato no processo real de polimerização, é considerado um grupo hidroxila como tendo um hidrogênio reativo, um grupo de amina primária é considerada como tendo um hidrogênio reativo, e uma molécula de água é considerada como tendo dois hidrogênios ativos.

25 3) Sistema de reação: uma combinação de componentes, onde os poliisocianatos são mantidos em um ou mais recipientes separados dos componentes reativos a isocianato.

4) O termo "funcionalidade média nominal de hidroxila" (ou abreviadamente, "Funcionalidade") é usado aqui para indicar a funcionalidade

média numérica (números de grupos hidroxila por molécula) do polioliol ou da composição de polioliol, considerando-se que esta é a funcionalidade média numérica (números de átomos de hidrogênio ativo por molécula) do iniciador usado na preparação, apesar de, na prática, com frequência ele ser em parte
5 menos do que isso, por causa de alguma insaturação terminal.

5) A palavra "média" refere-se à média numérica, a não ser que seja indicado de outra forma.

6) o termo "Teor de bloco rígido", expresso como percentagem, refere-se a 100 vezes a relação entre a quantidade (pep) de
10 poliisocianato + materiais reativos a isocianato, tendo um peso molecular de 500 ou menos (onde os polióis tendo um peso molecular de mais de 500 que são incorporados nos poliisocianatos, não são levados em consideração) e a quantidade (em pep) de todos os materiais de poliisocianato + todos os reativos a isocianato usados na produção da matriz. Neste cálculo, a
15 quantidade de material polimérico B usada não é levada em consideração.

O apresentado acima poderá ser explicado com os seguintes exemplos.

1) A reação entre 25 pep de MDI, 10 pep de polietileno glicol tendo um peso molecular de 400 e 65 pep de polioliol de poliéter tendo um peso
20 molecular de 6.000 produziria um teor de bloco rígido de 35%. 2) A reação entre um prepolímero feito a partir de 25 pep de MDI e 65 pep de polioliol de poliéter tendo um peso molecular de 6.000, com 10 pep do polietileno glicol produziria um teor de bloco rígido de 35%. 3) A reação entre um prepolímero, feito a partir de 25 pep de MDI e 10 pep do polietileno glicol acima, com 65
25 pep do polioliol de poliéter acima, produziria um teor de bloco rígido de 35%.

O teor de bloco rígido da matriz A, de preferência, é pelo menos 75%, mais de preferência, pelo menos 90%, e mais de preferência, 100%.

7) Densidade: É a densidade geral medida de acordo com a

ISO 845.

8) ΔH_m : É a entalpia de alteração de fase medida utilizando-se um "Mettler DSC 823" com uma velocidade de aquecimento de 3°C/minuto.

O material polimérico B é um material que não tem nenhum grupo que seja capaz de formar um grupo uretana, uréia ou isocianurato, com um grupo de isocianato. Além disso, este material polimérico B tem um peso molecular médio de mais de 700, e de preferência, de 800 a 20.000, e mais de preferência, de 800 -12.000. Além disso, este material polimérico é composto, pelo menos de 50%, e de preferência, pelo menos 75% em peso, de grupos oxialquileno, com base no peso deste material polimérico B onde pelo menos 85%, e de preferência, pelo menos 90%, e mais de preferência, 100% dos grupos oxialquileno são grupos oxietileno.

Se estiverem presentes outros grupos oxialquileno no material polimérico B, de preferência, eles serão grupos oxi-propileno e/ou oxibutileno, e mais de preferência, grupos oxipropileno. Além disso, o material polimérico adicional apresenta uma alteração de fase medida por DSC na faixa de temperatura de -10°C a +60°C, com uma entalpia ΔH_m pelo menos de 87, e de preferência, pelo menos 88, e mais de preferência, pelo menos 90, e mais de preferência, pelo menos 100 kJ/kg.

O material polimérico B poderá consistir de um polímero específico tendo todas as propriedades acima mencionadas, ou ele poderá ser uma mistura de polímeros, a mistura tendo todas estas propriedades.

Um exemplo de um material polimérico preferido B é um diidrocarbíl éter de um polioxietileno diol tendo um peso molecular de mais de 700, e mais de preferência, de 800 – 6.000. Os grupos hidrocarbila poderão ser escolhidos de grupos hidrocarbila acíclicos e cíclicos, lineares e ramificados, de preferência, tendo 1-8, e mais de preferência, 1-6 átomos de carbono. Exemplos de grupos hidrocarbila adequados são metila, etila, propila, butila, hexila, cicloexila e fenila. Os grupos hidrocarbila nas

extremidades do material polimérico B poderão ser os mesmos ou diferentes. Os materiais poliméricos B deste tipo são conhecidos e são disponíveis comercialmente. São exemplos o poliglicol DME 1.000 e 2.000 que são dimetil éteres de um polioxietileno diol tendo um peso molecular médio de
5 cerca de 1.000 e 2.000, respectivamente, ambos sendo obteníveis da Clariant.

Um outro exemplo de um material preferido B é o produto da reação de um poliisocianato e um polioxialquileno monool e/ou monoamina reagido com um índice de 100 -250 (o excesso eventual de isocianato é ainda reagido para formar grupos alofanatos e/ou biuretos).

10 O poliisocianato para a produção deste material polimérico B poderá ser escolhido de poliisocianatos alifáticos, e de preferência, aromáticos. Poliisocianatos alifáticos preferidos são hexametileno diisocianato, isoforona diisocianato, metileno dicroloexil diisocianato e cicloexano diisocianato e poliisocianatos aromáticos preferidos são tolueno
15 diisocianato, naftaleno diisocianato, tetrametilxileno diisocianato, fenileno diisocianato, tolidino diisocianato e metileno difenil diisocianato (MDI) e composições de poliisocianato constituídas por metileno difenil diisocianato (como o assim chamado MDI polimérico, MDI bruto, MDI modificado por uretonimina, e prepolímeros tendo grupos isocianato livres, feitos a partir de
20 MDI e poliisocianatos que constituem o MDI). O MDI e as composições de poliisocianato que constituem o MDI, são as mais preferidas, e especialmente, aquelas escolhidas de 1) um difenilmetano diisocianato constituído pelo menos por 35%, de preferência, pelo menos 60%, e mais de preferência, pelo menos 85% em peso de 4,4'-difenilmetano diisocianato (4,4'-MDI); 2) uma
25 variante do poliisocianato 1) modificada por carbodiimida e/ou uretonimina, a variante tendo um valor NCO de 20% em peso ou mais; 3) uma variante modificada por uretana do poliisocianato 1), a variante tendo um valor NCO de 20% em peso ou mais e sendo o produto da reação de um excesso de poliisocianato 1) e um polioliol tendo uma funcionalidade média nominal de

hidroxila de 2 -4, e um peso molecular médio máximo de 1.000; 4) um difenilmetano diisocianato composto por homólogos constituídos por três ou mais grupos isocianato; e 5) misturas de quaisquer dos poliisocianatos mencionados anteriormente. São preferidos os poliisocianatos 1) e 2), e misturas dos mesmos.

O poliisocianato 1) é constituído pelo menos por 35% em peso de 4,4'-MDI. Tais poliisocianatos são conhecidos na arte e incluem 4,4'-MDI puro e misturas isoméricas de 4,4'-MDI e até 60% em peso de 2,4'-MDI e 2,2'-MDI. Deve ser notado que a quantidade de 2,2'-MDI nas misturas isoméricas terá um nível de impurezas e em geral não excederá a 2% em peso, o restante sendo 4,4'-MDI e 2,4'-MDI. Poliisocianatos como estes são conhecidos na arte e são disponíveis comercialmente; por exemplo, o Suprasec® MPR e o Suprasec® 1.306 ex. Huntsman (Suprasec é uma marca comercial da Huntsman Corporation ou de uma afiliada da mesma, que foram registradas em um mas não em todos os países).

As variantes modificadas por carbodiimida e/ou uretonimina do poliisocianato 1) acima, também são conhecidas na arte e são disponíveis comercialmente; por exemplo, a Suprasec® 2020, ex Huntsman. As variantes modificadas por uretana do poliisocianato 1) acima também são conhecidas na arte, ver por exemplo, o "ICI Polyurethanes Book" de G. Woods, 1990, segunda edição, páginas 32 -35.

O poliisocianato 4) é também bastante conhecido e é disponível comercialmente. Estes poliisocianatos, com frequência, são chamados de MDI bruto ou MDI polimérico. São exemplos o Suprasec® 2.185 e o Suprasec® DNR ex Huntsman.

Também poderão ser usadas misturas dos poliisocianatos mencionados anteriormente, ver o "ICI Polyurethanes Book " de G. Woods, 1990, segunda edição, páginas 32 -35. Um exemplo de tal poliisocianato disponível comercialmente é o Suprasec® 2021 ex Huntsman.

O polioxialquileno monool e/ou monoamina é escolhido de tal forma que o material polimérico B obtido no final atende aos requisitos em relação a peso molecular, teor de oxialquileno e oxietileno. Polímeros adequados são conhecidos e são disponíveis comercialmente. São exemplos o

5 Jeffamine XTJ-418 ex Huntsman, uma polioxialquileno monoamina tendo um peso molecular de cerca de 2000 e uma relação entre os grupos oxipropileno/oxietileno de cerca de 4/41 (Jeffamine é uma marca comercial da Huntsman Corporation ou de uma afiliada da mesma, que foi registrada em um mas não em todos países) e os monometil éteres de polioxietileno glicóis

10 tendo um peso molecular de cerca de 1.000 e 2.000 ex Clariant.

O peso molecular destes polímeros é escolhido de tal forma que o peso molecular do material polimérico B esteja dentro das faixas descritas anteriormente, mantendo também em mente o peso molecular do poliisocianato usado. Poderá ser usada uma mistura de polímeros tendo um

15 peso molecular diferente, para obter-se um material polimérico B com polímeros tendo um peso molecular diferente. Isto permite o controle de temperatura da alteração de fase, dependendo do uso final desejado.

As quantidades relativas de poliisocianato e do polímero que tem um grupo reativo a isocianato, para produzir este tipo de material

20 polimérico B, poderá variar de tal forma que o índice seja 100 -250, de preferência, 100 -150, e mais de preferência, 100 -110. Este material polimérico B poderá ser preparado através da combinação e mistura do poliisocianato com o polímero, e deixando a mistura reagir. Estas reações são exotérmicas e não necessitam aquecimento ou catálise, apesar de poderem ser

25 usados catalisadores, poder ser aplicado calor (por exemplo, até 150°C), e o MDI poder ser adicionado em temperatura elevada, para assegurar o estado líquido. Depois que a mistura da reação foi resfriada até a temperatura ambiente, a reação pode ser considerada como estando completa. Não é utilizado nenhum outro reagente na preparação deste tipo de material

polimérico B.

O material de acordo com a invenção atual é preparado através da preparação da matriz A na presença do material polimérico B. A matriz A é preparada pela reação de um poliisocianato com um composto reativo a isocianato, tendo pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos a isocianato e que são escolhidos de grupos hidroxila e amina, e/ou deixando o poliisocianato trimerizar-se usando um catalisador de trimerização. Executando-se estas reações na presença do material polimérico B é obtido um material de acordo com a invenção atual.

Na produção da matriz A, podem ser escolhidos poliisocianatos de poliisocianatos alifáticos, e de preferência, aromáticos, e misturas de tais poliisocianatos. Poliisocianatos alifáticos preferidos são hexametileno diisocianato, isoforona diisocianato, metileno dicroexil diisocianato e cicloexano diisocianato e os poliisocianatos aromáticos preferidos são tolueno di isocianato, naftaleno diisocianato, tetrametilxileno diisocianato, fenileno diisocianato, tolidino diisocianato e metileno difenil diisocianato (MDI) e composições de poliisocianato constituídas por metileno difenil diisocianato (como o assim chamado MDI polimérico, MDI bruto, MDI modificado por uretonimina e prepolímeros tendo grupos isocianatos livres feitos a partir de MDI e poliisocianatos contendo MDI). O MDI e as composições de poliisocianato que constituem o MDI são as mais preferidas. Os poliisocianatos 1) -5), descritos anteriormente, são mais preferidos, especialmente, o poliisocianato 4).

Os materiais reativos a isocianato tendo um peso molecular de mais de 500, quando usados na produção da matriz A, poderão ser escolhidos de polióis de poliéster, polióis de poliéter, polióis de poliéster de poliéter, poliaminas de poliéster, poliaminas de poliéter de poliéster e poliaminas de poliéter. De preferência, estes materiais reativos a isocianato têm um peso molecular médio de mais de 500 -10.000 e uma funcionalidade nominal

média de 2 -6.

Tais materiais foram amplamente descritos na arte e são disponíveis comercialmente.

Os materiais reativos a isocianato tendo um peso molecular máximo de 500, quando usados na produção da matriz A, poderão ser escolhidos dos extensores de cadeia e de reticuladores comumente usados na produção de elastômeros deste tipo, como etileno glicol, polietileno glicol tendo um peso molecular médio no máximo de 500, 2-metil-1,3-propanodiol, neopentilglicol, propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, etileno diamina, tolueno diamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propileno glicol, polipropileno glicol tendo um peso molecular médio no máximo de 500, glicerol, trimetilolpropano, sacarose e sorbitol e misturas dos mesmos.

Qualquer composto que catalise a reação de trimerização de isocianato (formação de isocianurato) pode ser usado como catalisador de trimerização, no processo de acordo com a invenção atual, tais como hidróxidos de tetraalquilamônio (por exemplo, hidróxido de tetrametilamônio, hidróxido de tetraetilamônio e hidróxido de tetrabutilamônio), sais de ácidos fracos orgânicos (por exemplo, acetato de tetrametil-amônio, acetato de tetraetilamônio, acetato de tetrabutil-amônio), acetato de trimetilhidroxipropil amônio, octoato-e formiato-, acetato de trimetilhidroxietilamônio, acetato de trietilhidroxipropilamônio e acetato de trietilhidroxietilamônio, e hidróxidos de trialquidroxialquilamônio (por exemplo, hidróxido de trimetilhidroxipropilamônio, hidróxido de trimetilhidroxietilamônio, hidróxido de trietilhidroxipropil-amônio e hidróxido de trietilhidroxietilamônio), aminas terciárias, por exemplo, trietilamina, trietilenodiamina,

1,5-diazabicyclo[4.3.0]noneno-5,1,8-diazabicyclo [5.4.0]-undeceno-7 e 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol e sais metálicos de ácidos alquil carboxílicos tendo 1 -12 átomos de carbono, como os sais alcalino

metálicos de tais ácidos carboxílicos, os metais alcalinos preferidos sendo o potássio e o sódio, e os ácidos carboxílicos preferidos sendo o ácido acético, ácido hexanóico, ácido octanóico, ácido láctico e ácido 2-etil hexanóico; os catalisadores de trimerização de sais metálicos mais preferidos são o acetato de potássio (disponível comercialmente como Polycat 46 da Air Products, e o catalisador LB da Huntsman) e o 2-etilexanoato de potássio (disponível comercialmente como Dabco K15 da Air Products). Poderão ser usados dois ou mais catalisadores de trimerização diferentes no processo da invenção atual.

10 Se utilizado, o catalisador de trimerização é usado em uma quantidade de até 3% em peso, com base no peso do poliisocianato usado na produção da matriz A, e de preferência, até 1% em peso.

Para assegurar que o teor de bloco rígido da matriz seja maior do que 75%, a quantidade de poliisocianatos usados na produção da matriz A e dos ingredientes reativos a isocianato usados na produção da matriz A e tendo um peso molecular de 500 ou menos, e dos ingredientes reativos a isocianato usados na produção da matriz A e tendo um peso molecular de mais de 500, são escolhidos de tal forma que é obtido o nível de bloco rígido indicado acima. De preferência, o teor de bloco rígido da matriz A é pelo menos 90%, e mais de preferência, 100%.

20 A matriz A poderá ser espumada ou não espumada. Se a matriz A é espumada, a reação do poliisocianato e dos ingredientes reativos a isocianato é conduzida na presença de um agente de sopro que pode ser escolhido de agentes de sopro inertes e agentes de sopro reativos. Exemplos de gases de sopro inertes são alcanos, hidrofluorcarbonetos, hidroclorofluorcarbonetos, microcontas expansíveis e gases inertes como o ar, N₂, CO₂, CO, O₂ e He, e exemplos de agentes de sopro reativos são azodicarbonamida e água. Também poderão ser usadas combinações e/ou misturas destes agentes de sopro. A água é o agente de sopro mais preferido.

A quantidade de agente de sopro usada poderá variar amplamente e depende principalmente da densidade desejada, que poderá estar abaixo de 10 kg/m³.

As quantidades relativas de ingredientes reativos a isocianato e poliisocianatos usados na produção da matriz A poderá variar largamente. Em geral, o índice será pelo menos 5.

Além dos ingredientes acima, outros ingredientes utilizados comumente na arte para a produção de tais materiais constituídos por uma quantidade de grupos de uretana, uréia e/ou isocianurato, poderão ser usados, assim como outros catalisadores, por exemplo, para aumentar a formação de uretana, tensoativos, retardantes de chama, corantes, pigmentos, agentes antimicrobianos, cargas, agentes de liberação de molde interno, agentes de estabilização de célula e agentes de abertura de célula.

Na preparação dos materiais de acordo com a invenção, o material polimérico B poderá ser adicionado na mistura da reação, independentemente, ou após ter sido misturado previamente com um ou mais dos ingredientes usados para a produção da matriz A.

Isto apresenta uma vantagem a mais na preparação de tais materiais. Em uma escala industrial, tais materiais, com frequência, são feitos alimentando-se correntes separadas de poliisocianato, polioliol e/ou poliaminas e/ou um catalisador de trimerização e/ou ingredientes adicionais, em um misturador e/ou um reator. Como o material polimérico B poderia ser combinado com uma ou mais destas correntes, as proporções entre as correntes poderão ser controladas, melhorando as propriedades de mistura e de reologia durante a produção.

Na produção do material de acordo com a invenção atual, acontece uma ou mais das seguintes reações: reação de poliisocianatos e polióis produzindo poliuretanas, reação de poliisocianatos e poliaminas, produzindo poliuréias, a reação de um poliisocianato e água produzindo poliuréias sopradas e a trimerização de poliisocianatos produzindo

poliisocianuratos.

A reação dos poliisocianatos e dos polióis é exotérmica e poderá ser conduzida nas condições do meio ambiente. Se desejado, a reação poderá ser melhorada utilizando-se um catalisador que estimula a formação de uretana, e/ou a aplicação de uma temperatura aumentada, por exemplo, 30 -80°C.

A reação dos poliisocianatos com as poliaminas e/ou a água é fortemente exotérmica e não requer aquecimento ou catálise, apesar de um dos poliisocianatos poder ser fornecido em uma temperatura ligeiramente aumentada (por exemplo, até 50°C) para assegurar o estado líquido, e apesar de poder ser aplicado, se desejado, calor e/ou catálise.

A reação de trimerização requer o uso de um catalisador de trimerização. Quando a trimerização é a única reação, de preferência, é fornecido calor para assegurar uma temperatura de 50 -100°C. Se acontecer uma das outras reações, é requerido somente um catalisador de trimerização. A exotermia das outras reações assegura que aconteça a trimerização.

As reações para preparar o material de acordo com a invenção atual, em geral, será completada entre 1 minuto e 2 horas, e de preferência, entre 1 minuto e 1 hora.

A reação para preparar o material de acordo com a invenção atual poderá ser feita de acordo com um processo de uma só passagem, o processo de semi-prepolímero e o processo de prepolímero. A reação poderá ser executada em um veículo aberto, em um molde aberto ou fechado, como um processo de carga em placa ou depois que os ingredientes forem aspergidos ou aplicado sobre um substrato.

O material de acordo com a invenção atual é uma assim chamada rede polimérica semi-interpenetrada, onde o material polimérico B penetra em uma escala molecular na rede polimérica que é a matriz A (ver o Compêndio IUPAC de Terminologia Química, Segunda Edição, 1997).

O material de acordo com a invenção atual, de preferência, é

constituído por uma matriz A que é um material termo-curado. Tal material de matriz termo-curada é feito pela reação entre o poliisocianato e os ingredientes reativos a isocianato usados para a preparação da matriz A, ao mesmo tempo assegurando que pelo menos um dos dois tenha a uma funcionalidade média de mais de 2, e de preferência, mais de 2,1, para produzir a reticulação. Se for feito um poliisocianurato, a reticulação será suficiente, mesmo quando se utilizam reagentes tendo uma funcionalidade de 2, tais materiais sendo termocurados.

A invenção é ilustrada com os seguintes exemplos.

10 Foram usados os seguintes ingredientes:

-Jeffamine M 1.000 tendo um peso molecular médio (MW) em torno de 1000, e uma relação entre o grupo de oxipropileno/grupo oxietileno de 3/19; daqui por diante, M1.000.

15 -Jeffamine XTG-418: como o M 1.000, mas o MW sendo em torno de 2.000, e a relação sendo 3/41; daqui por diante, M 2.000.

-Monometiléter de polioxietileno diol, tendo um MW em torno de 1.000; daqui por diante, MoPEG1000.

-MoPEG2000: como o MoPEG1.000, mas tendo um MW em torno de 2.000.

20 -Poliglicol DME 2.000: dimetil éter de um polioxietileno diol tendo um peso molecular de cerca de 2.000; daqui por diante, DME 2000.

-Daltocel® F526: um polioxietileno poliálcool iniciado por glicerol tendo um valor hidroxila de cerca de 127 mg de KOH/g, ex Huntsman. Daltocel é uma marca comercial da Huntsman Corporation ou de uma das suas afiliadas, que foi registrada em um, ou mais, mas não em todos países.

-catalisador LB: catalisador de trimerização ex Huntsman.

Exemplo 1

Preparação dos materiais poliméricos B.

Os materiais poliméricos B 1-4 foram produzidos como se

segue. O ingrediente monofuncional foi colocado em um recipiente de frasco de 5 litros equipado com um agitador, termopar e purga de nitrogênio. Foi adicionado no mesmo poliisocianato, lentamente, sob agitação (o Suprasec 1306 foi aquecido previamente a 50°C). Não foi aplicado nenhum calor extra para a produção dos materiais poliméricos B1 e B2. Para a produção dos materiais poliméricos B3 e B4, a mistura da reação foi aquecida a 80°C.

As propriedades de alteração de fase foram medidas utilizando-se um equipamento Mettler DS 823, com uma velocidade de aquecimento de 3°C/minuto.

Na Tabela 1 é apresentada informação adicional.

Tabela 1

Material polimérico B	Ingrediente monofuncional usado	Poliisocianato usado	MW do material polimérico B.	T _m , °C	ΔH _m (kJ/kg)
1	M2000	Suprasec 1306	4250	49,6	103,5
2	M2000/M1000 ¹ / ₁ w/w	Mesmo	3250	44,8	88,6
3	MoPEG 1000	Mesmo	2250	36,0	88,4
4	MoPEG 2000	Mesmo	4250	50,9	117,8
5	DME 2000	-	2000	51,4	151,4

T_m = Temperatura de fusão

Exemplo 2

Foram preparadas quatro amostras de espuma, misturando-se o material polimérico B a ± 50°C com água. Esta mistura foi deixada resfriar-se até ±35°C e sob agitação foi adicionada uma quantidade de Suprasec 2185, e a mistura foi agitada durante 10 segundos. A mistura da reação foi então colocada em um recipiente de 5 litros e deixada crescer. Depois de 30 minutos, a espuma foi removida do recipiente e colocada em um forno a 60°C durante 3h para a remoção do excesso de água.

Os resultados obtidos eram como se segue:

Tabela 2

Espuma	Material polimérico B usado	Quantidade de água (pep por 100 pep de Suprasec 2185 + material polimérico B)	Relação em peso entre o Suprasec 2185 e o material polimérico B	Densidade da espuma do material de acordo com a invenção atual, kg/m ³ .
1	1	15	1:2	35
2	1	15	1:3	62
3	2	15	1:3	62
4	2	15	1:2	46

5	3	15	1:3	61
6	3	20	1:2	37
7	4	20	1:3	28
8	5	15	1:3	61
9	5	17,5	1:3	69

Todas as espumas mostraram um forte comportamento de alteração de fase e propriedades boas de amortecimento de temperatura. A densidade foi medida de acordo com a ISO 845.

Exemplo 3

5 Foram preparados elastômeros através da reação de Suprasec 2020 e butanodiol em um índice de 100, na presença de uma quantidade de material polimérico B. Os elastômeros obtidos tinham boas propriedades de amortecimento da temperatura. O tipo e a quantidade de material polimérico B, são apresentados na Tabela 3.

10 Tabela 3

Elastômero	Tipo de material polimérico B	Relação em peso entre a matriz A: o material polimérico B
1	1	3:7
2	5	3:7

Exemplo 4

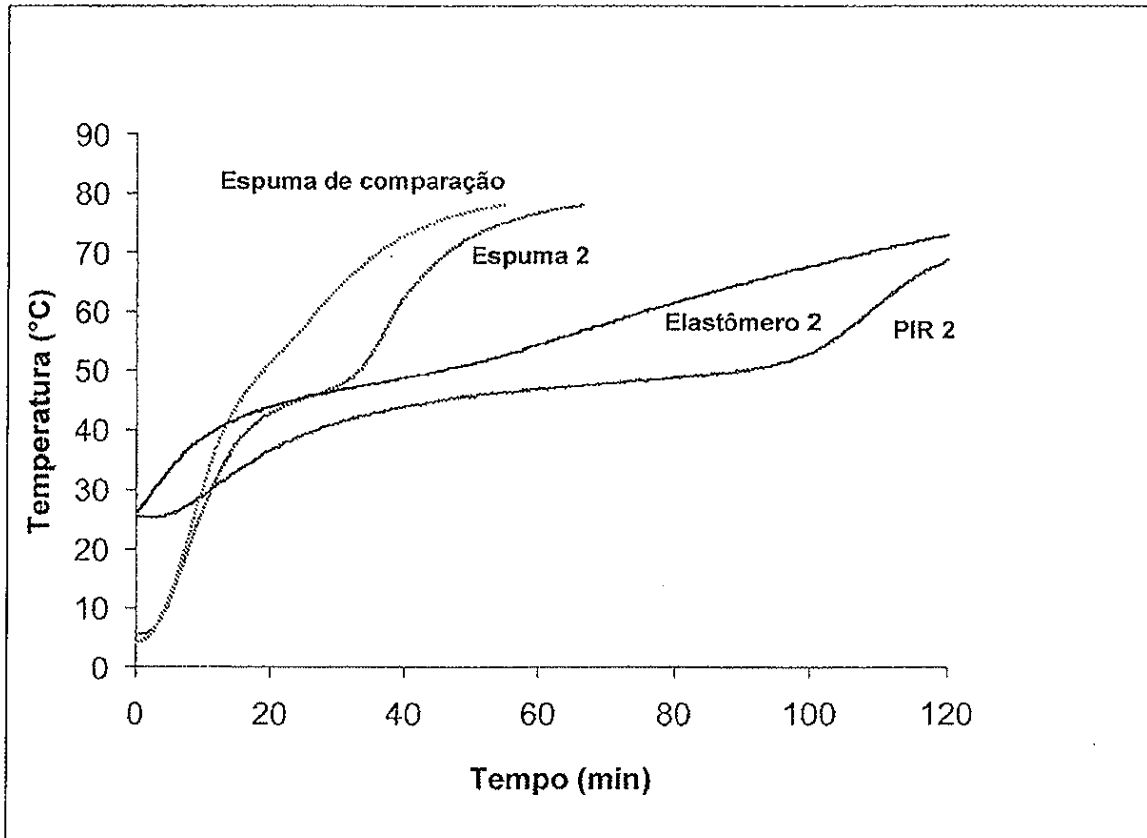
15 Foram produzidos materiais de poliisocianurato (PIR) com fortes propriedades de alteração de fase e bons efeitos de amortecimento da temperatura, através da reação de 24 partes por peso (pep) de Suprasec 2020 e 6 pep de Daltocel F526, na presença de 0,1 pep de catalisador LB do material polimérico B. O tipo e a quantidade de material polimérico B são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4

PIR	Tipo de material polimérico B	Relação em peso entre a matriz A: o material polimérico B
1	1	3:7
2	5	3:7

20 Para mostrar as propriedades de amortecimento de temperatura da espuma 2 do exemplo 2, o elastômero 2 do exemplo 3 e o material PIR 2 do exemplo 4 foram colocados em um forno, com ajuste da temperatura a 80°C, e a temperatura do interior do material foi registrada ao longo do tempo. Os gráficos são apresentados aqui adiante, juntamente com um para

uma amostra de espuma para comparação, que foi feita da mesma forma que a mistura 1, mas utilizando-se no lugar do material polimérico B um plastificante, que não mostrou uma alteração de fase entre -10°C e $+60^{\circ}\text{C}$. Conforme pode ser visto, a espuma de comparação não mostra amortecimento do ciclo de temperatura, enquanto os outros materiais mostram esse amortecimento.



REIVINDICAÇÕES

1. Material, caracterizado pelo fato de ser constituído por:

um material de matriz, compreendendo grupos uretana e/ou uréia e/ou isocianurato, e tendo um teor de bloco rígido de mais de 75%
5 (daqui por diante chamado de matriz Aa); e

um material polimérico 1) não tem nenhum grupo que seja capaz de formar um grupo uretana, uréia ou isocianurato com um grupo isocianato, 2) apresenta uma alteração de fase, quando medida através de calorimetria por varredura diferencial (DSC) na faixa de temperatura de -
10 10°C a +60°C, com um ΔH_m pelo menos de 87 kJ/kg, 3) é interpenetrado na matriz A, e 4) tem um peso molecular médio de mais de 700, e é constituído pelo menos por 50% em peso de grupos oxialquileno (daqui por
15 diante chamado de material polimérico B); e em que a quantidade relativa da referida matriz A e do referido material polimérico B, com base em peso, varia de 15:85 a 75:25.

2. Material de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o teor de bloco rígido na matriz A ser pelo menos 90%.

3. Material de acordo com as reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de todos os grupos oxialquileno no material
20 polimérico B serem grupos oxietileno.

4. Material de acordo com as reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de o ΔH_m ser pelo menos 88 kJ/kg.

5. Material de acordo com as reivindicações 1 -4, caracterizado pelo fato de o ΔH_m ser pelo menos 90 kJ/kg.

25 6. Material de acordo com as reivindicações 1 -5, caracterizado pelo fato de o ΔH_m ser pelo menos 100 kJ/kg.

7. Processo para preparar um material como definido nas reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de ser constituído pela reação dos ingredientes para a produção da matriz A na presença do material polimérico

B, em que a quantidade relativa dos ingredientes para a produção da matriz A e do material polimérico B, com base em peso, é tal que a quantidade relativa da matriz A obtida e do material polimérico B varia de 15:85 a 75:25.

RESUMO

“MATERIAL, E, PROCESSO PARA PREPARAR UM MATERIAL”

A invenção atual refere-se a um material constituído por: um material de matriz composto por uma quantidade de grupos de uretana e/ou uréia e/ou isocianurato, e tendo um teor de bloco rígido com mais de 75% (daqui por diante chamado de matriz A); e um material polimérico 1) que não tem nenhum grupo que seja capaz de formar um grupo uretana, uréia ou isocianurato com um grupo isocianato, 2) apresenta uma mudança de fase medida por calorimetria por varredura diferencial (DSC) na faixa de temperatura de -10°C a +60°C, com um ΔH_m de entalpia pelo menos de 87 kJ/kg, 3) está misturado na referida matriz A, e 4) tem um peso molecular médio de mais de 700 e é composto pelo menos por 50% em peso de um grupo oxi-alquileno, com base no peso deste material, onde pelo menos 85% dos grupos oxialquileno são grupos oxietileno (daqui por diante chamados de material polimérico B); e onde a quantidade relativa da referida matriz A e do referido material polimérico B, com base em peso, varia de 15:85 a 75:25. Processo para a preparação de tal material.