DESCRIÇÃO

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.927

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, Republica Federal Alemã

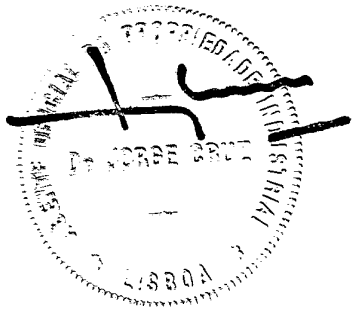
EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS À BASE DE POLI-ISOCIANATOS"

INVENTORES: Klaus-Jurgen Behme, Hans-Matthias Deger e Claudia Schutz

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Republica Federal Alemã, 6 de Março 1990, No. P 40 06 952.4

96.927



MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de espumas, à base de poli-isocianatos, por conversão de poli-isocianatos, compostos, contendo pelo menos, dois átomos de hidrogénio reactivos perante grupos isocianatos, propulsores e, eventualmente, outros aditivos, utilizando-se propulsores que são constituidos, pelo menos, por 10% de moles de, pelo menos, um fluoroalcano da fórmula (I) $C_aH_bF_c$, com a = 2-6, b = 1-12 e c= 2-13 e, pelo me-

==========

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ESPUMAS À BASE DE POLI-ISOCIANATOS"

nos, por um éter fluorado da fórmula (II) $C_aH_bF_c$-O-$C_dH_eF_f$ com a = 1-6, b = 1-12, c= 1-12, d = 1-12, e = 0-5 e f = 0-5.

Além disso, o presente invento diz respeito a espumas que podem ser obtidas por este processo.

Processo para a preparação de espumas com a ajuda de propelentes que contêm fluoroalcanos e éteress fluorados, assim como espumas que podem ser obtidas por este processo.

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de espumas à base de poli-isocianatos, nomeadamente de espumas de poliuretano e de poli-isocianurato. A preparação deste tipo de espumas é conhecida e está descrita, por exemplo, no "Kunststoff-Handbuch" (Manual de Sintéticos), volume VII, poliuretanos, Carl Hanser Verlag Munique, Viena (1983), páginas 246 a 331, assim como nas EP-A1-0-077 964, EP-A1-0 334 059, DE-AS 1 694 138 (=GB- PS 1 209 243).

Na enciclopédia Ullmann de Quimica Industrial (1980), Volume 19, páginas 301 a 341, estão descritas, resumidamente, as matérias-primas que podem ser utilizadas e os processos possíveis para a preparação de espumas rígidas de poliuretano.

Em Kirk-Othmer, Encycl. of Chem. Technology, 3rd edition, Vol, 11 (1980), pages 87-89 e Vol. 23 (1983), pages 576-607, encontram-se também referências a esta matéria.

Os propelentes habituais para os poliuretanos são dióxido de carbono - que é produzido, quando da preparação dos poliuretanos, a partir de poli-isocianatos e compostos com hidrogénio reactivo, mediante adição de água - - e/ou os chamados "propelentes físicos", nomeadamente substâncias orgânicas voláteis, tais como acetona, acetato de etilo, alcanos substituidos por halogénio, como cloreto de metileno, clorofórmio, cloreto de etilideno, cloreto de vinilideno, monofluorotriclorometano, cloro-difluorometano, cloro-hexafluoropropano, dicloro-difluorometano e ainda butano, hexano, heptano ou éter dietilico. Através do DE-PS 1 111 381, conhecem-se as

possibilidades de utilização de hidrocarbonetos fluorados para a preparação de espumas de poliuretano para isolamento térmico. Também os propelentes inorgânicos como, por exemplo, ar, CO_2 ou N_2O, são igualmente considerados. No "Kunststoff-Handbuch" (Manual de Plásticos), volume VII, Carl-Hanser-Verlag, Munique (1966), por exemplo, nas páginas 108 e 109, 453 a 455 e 507 a 510, estão descritos mais pormenores sobre a utilização de propelentes.

As espumas rigidas de poliuretano são sobretudo preparadas utilizando-se propelentes físicos. Quando da preparação de espumas sintéticas de alvéolos fechados, é conveniente que os propelentes utilizados permaneçam na espuma como gás celular, funcionando ali como gás isolante e provoquem um melhor isolamento térmico das espumas.

Esta especificação fez com que, no decurso do desenvolvimento da tecnologia da espuma de poliuretano, os cloro-fluorocarbonetos (CFC), nomeadamente o tricloro-fluorometano (CFC 11), fossem utilizados como gases isolantes e propulsores.

Todavia, entretanto, suspeita-se que os CFC danificam a camada de ozónio da terra e, por esta razão, é necessário prescindir-se, quanto antes, da utilização destes compostos e, em vez deles, utilizar, como gases isolantes e propulsores, outras substâncias que não sejam prejudiciais ao ozónio.

Discute-se o abandono do CFC, como propelente, a favor de CO_2 que, - como acima referido - se forma mediante adição de água, quando da preparação dos poliuretanos, a partir de poli-isocinatos. Com efeito, este método é praticável com muitas espumas, no entanto, tem grandes desvantagens, em especial no caso de espumas rigidas, porque as espu

mas preparadas deste modo apresentam uma elevada condutibilidade térmica e, como tal, um menor poder de isolamento térmico do que as espumas preparadas com a ajuda de CFC.

No registo de patente alemão No. P 3 940 447. 1 está descrito um processo para a preparação de espumas com a ajuda de éteres fluorados. O registo de patente alemão No. P 3 940 977.5 diz respeito a um processo para a preparação de espumas com a ajuda de fluoroalcanos.

Descobriu-se, agora, que misturas, os éteres fluorados e diversos fluoroalcanos - especialmente fluoroalcanos que, à temperatura ambiente, são gasosos e habitualmente se encontram sob a forma de gases liquefeitos - são gases propulsores e isolantes muito apropriados para a preparação de espumas. Sobretudo descobriu-se que se pode utilizar uma mistura de fluoroalcanos, éteres fluorados e o CO_2, como propelentes, conseguindo-se, assim, mesmo com uma percentagem relativamente baixa de fluoroalcanos e éteres fluorados (e, respectivamente, elevada percentagem de CO_2 e, por isso, elevada percentagem de água na formulação de espuma rigida), melhorar considerávelmente o efeito de isolamento térmico.

Objecto do presente invento é um processo para a preparação de espumas à base de poli-isocianatos, por conversão de poli-isocianatos, compostos, contendo, pelo menos, dois átomos de hidrogénio, reactivos perante grupos isocianatos, propelentes e, eventualmente, outros aditivos, caracterizado pelo facto de se utilizar propelente constituidos, pelo menos, por 10% de moles de, pelo menos, um fluoroalcano da fórmula (I) $C_aH_bF_c$, com a = 2-6, b = 1-12 e c = 2-13, e, pelo menos, por um éter fluorado da fórmula (II) $C_aH_bF_c$-O-$C_dH_eF_f$, com a 1-6, b = 1-12, c = 1-12, d = 1-2, e = 0-5 e f =0-5.

De preferencia, pelo menos 20% de moles, em especial 40-60% de moles do propelente são constituidos, pelo menos, por um dos fluoroalcanos mencionados e, pelo menos, por um dos éteres mencionados. No entanto, o propelente também pode ser constituido por 100% de moles destes dois tipos de compostos. Se, no entanto - o que geralmente acontece - o propelente não for inteiramente constituido por aqueles, o radical será, então, constituido por um dos gases propulsores habituais atrás mencionados, mas, em geral, pelas razões atrás mencionadas, deverá prescindir-se em grande parte ou inteiramente do CFC. De perferência, o radical é, pois, constituido, pelo menos, em parte, por CO_2, que é produzido por adição de uma quantidade apropriada de água, quando da conversão dos poli-isocianatos em espumas. Neste caso, uma quantidade "apropriada" de água é uma quantidade que produz a percentagem pretendida de CO_2. Particularmente preferido é um gás propulsor que é essencialmente constituido, pelo menos, por um fluoroalcano, pelo menos por um éter fluorado e por CO_2(produzido por adição de água), isto é, o "radical" do gás propulsor, atrás mencionado, é essencialmente constituido por CO_2.

Como fluoroalcanos da fórmula (I) são utilizados, de preferencia, aqueles em que a = 2-5 b =1-9 e c = 3-11,e particularmente preferidos aqueles em que

a = 2-4, b = 1-6 e c = 4-9.

Como éteres fluorados da fórmula (II) são preferidos aqueles em que

a = 1-5, b = 1-6, c = 5-10, d = 1-2, e = 0-3 e f = 2-5

assim como a = 1-3, b = 1-4, c = 1-6, d = 1-2, e = 0-3 e f = 2-5.

Os fluoroalcanos e os éteres fluorados podem ser de cadeia linear ou ramificados.

A proporção de moles dos fluoroalcanos para os éteres fluorados é, de preferencia, de 1 :10 a 10: 1, especialmente de 1 : 5 a 5 : 1.

A preparação dos fluoroalcanos (I) e dos éteres fluorados (II) é descrita em : Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A 11 (1988), páginas 349-389, em especial nas páginas 354-355 e 367; A. M. Lovelace et al., Aliphatic Fluorine Compounds (1958); H. Liebig e K. Ulm, Herstellung und Anwendung aliphatischer Fluorverbindungen II., (Preparação e Aplicação de Compostos de Flúor II.), Chemiker-Zeitung (1976), páginas 3-13.

Um outro objecto do presente invento são espumas à base de poli-isocianatos, que se obtêm pelo processo atrás mencionado.

Se se aplicarem os fluoroalcanos e os éteres fluorados atrás mencionados, podem-se utilizar as habituais matérias-primas de espuma e, como atrás se disse, reduzir substancialmente as percentagens de água ou do propelente físico tradicional ou, até mesmo, prescindir inteiramente deles.

Poli-isocinatos apropriados para o processo de acordo com o invento são os di-isocianatos ou poli-isocianatos, alifáticos, ciclo-alifáticos e aromáticos habitualmente utilizados para este fim.

Preferidos são 2,4- e 2,6-toluildi-isocianato, difenilmetanodi-isocianato, polimetilenopolifenilisocianato e misturas destes. Também se podem utilizar grupos carbodiimidas, grupos uretanos, grupos alofanatos, grupos isocianuratos, grupos ureias ou grupos biuretos, contendo poli-isocinatos, que são designados como "poli-isocinatos mo-

dificados" e "pre-polímeros de isocianto".

Fazem-se reagir os poli-isocianatos com compostos que contêm, pelo menos, dois átomos de hidrogénio reactivo perante grupos isociantos, como, por exemplo, compostos que apresentam grupos hidroxilos, à base de poliéter, poliéster e amina, assim como compostos que apresentam grupos aminos e/ou carboxilos e/ou grupos tióis. Em regra, estes compostos têm 2-8 átomos de hidrogénio reactivos perante isocianatos.

Como habitualmente, nesta reacção, como catalisadores, são utilizadas aminas terciárias que, eventualmente, também podem conter átomos de hidrogénio activos perante grupos isocianatos e/ou compostos de metais orgânicos, de preferencia sais de estanho de ácidos carboxilicos.

Além disso, geralmente, são também utilizados aditivos tensio-activos, como emulsionantes e estabilizadores de espuma. Quanto aos emulsionantes, trata-se, por exemplo, de sais de ácidos gordos; como estabilizadores de espuma, utilizam-se muitas vezes siloxanos de poliéter.

Surpreendentemente, quando se aplicam fluoroalcanos com baixo ponto de ebulição, que em condições normais são gasosos (por exemplo, 1,1,1,2-tetrafluoroetano com um ponto de ebulição de - 26,5°C ou 2H-heptafluoropropano com um ponto de ebulição de -17,3°C), em mistura com éteres fluorados depois de serem misturados à componente reactiva de poliol, dá-se uma redução considerável da pressão do vapor do propelente, o que permite a preparação de espumas em condições de trabalho vantajosas. Esta descida da pressão está, por exemplo, apresentada no quadro 1.

Na EP-A2-0 345 580 sugere-se que, quando da utilização de fluoroalcanos liquefeitos sob pressão,

tais como tetrafluoroetano ou heptafluoropropano, estes devam ser primeiro convertidos ao estado gasoso e introduzidos como gás nos componentes reactivos. Na aplicação das misturas de acordo com o invento não é necessário este processo dispendioso.

O quadro 1 mostra a surpreendente descida de pressão em quatro exemplos:

Nas duas primeiras linhas são indicadas, em bar, as pressões de vapor de 1,1,1,2-tetrafluoroetano e 2H-heptafluoropropano e, por baixo, as pressões de vapor de misturas de um destes dois fluoroalcanos, de um éter fluorado e dos componentes reactivos de poliol, segundo um dos exemplos de acordo com o invento.

A pressão de vapor das misturas de propelentes de acordo com o invento, a seguir à mistura no componente reactivo de poliol, situa-se na gama da pressão atmosférica, mesmo quando se utilizam fluoroalcanos gasosos, razão pela qual é possível trabalhar tais misturas segundo o processo habitual para o CFC 11 (ponto de ebulição 23,8°C).

Espumas de alvéolos finos com condutibilidade térmica relativamente mais baixa são também obtidas com misturas de éteres fluorados e fluoroalcanos que à temperatura normal são liquidos, isto é, têm um ponto de ebulição superior a 20-25°C.

Também é possível utilizar, como mistura, fluoroalcanos com diferentes pontos de ebulição, como por exemplo, 1,1,1,2-tetrafluoroetano com um ponto de ebulição de -26,5°C e 1H-perfluoro-hexano que tem um ponto de ebulição de 70°C.

Os exemplos 1 a 10, a seguir apresentados, explicam o presente invento. Eles mostram formulações

adequadas de espuma rigida com diferentes percentagens de vários fluoroalcanos e éteres fluorados. Pelo contrário, nos exemplos comparativos, como propelente exclusivo, ou se utiliza CO_2 obtido a partir de água ou 1,1,1,2-tetrafluoroetano ou 2H--heptafluoropropano. Mesmo com percentagens relativamente pequenas de fluoroalcano/éter fluorado de, por exemplo, 15% de moles relativamente à quantidade total de propelente, verifica-se uma redução nitida da condutibilidade térmica das espumas. Com um armazenamento prolongado este efeito aumenta ainda mais.

Os propelentes de acordo com o invento são também apropriados para a expansão de espumas macias de estrutura porosa e para a preparação de moldes de espuma com núcleo celular e superficie compacta, segundo DE-AS 1 694 138 (de acordo com GB-PS 120 243).

As caracteristicas das espumas preparadas nos exemplos abaixo estão indicadas no quadro 2 que se segue.

Exemplo comparativo 1:
(Utilização de CO_2 como propelente exclusivo)

85 g de sucrose/poliéter de óxido de propileno do índice OH 380, 15 g de etilenodiamina/poliéter de óxido de propileno do índice OH 480, 1 g de estabilizador de espuma (tipo DC 193 da Dow Corning Corp.), 1,5 g de dimetilciclo-hexilamina e 3,8 g de água foram bem misturados, durante 15 segundos, por meio de um agitador com 2.500 rotações; em seguida, adicionaram-se 192 g de difenilmetano-di-isocianato em bruto (tipo corrente MDI) que foram bem misturados durante 10 segundos e, por fim, vazaram-se num molde de papel. A mistura começou a formar espuma ao fim de aproximadamente 15 segundos e quando tinham decorrido cerca de 75 segundos tinha termi-

nado. Obteve-se uma espuma rigida com as caracteristicas indicadas no quadro.

Exemplo comparativo 2

(Utilização de 1,1,1,2-tetrafluoroetano (ponto de ebulição - 26,5°C) além de CO_2 como propelente)

Tal como no exemplo comparativo 1, 85 g de sucrose/poliéter de óxido de propileno do índice OH 280, 15 g de etilenodiamina/poliéter de óxido de propileno do índice OH 480, 1 g de estabilizador de espuma (tipo DC 193 da Dow Corning Corp.), 1,5 g de dimetilciclo-hexilamina e 3,0g de água foram bem misturados, introduzidos num recipiente sob pressão (lata de aerossol), fechados com as habituais válvulas para aerossol e gaseificados com 5,8 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano. Homogeneizou-se a mistura agitando bem a mesma, em seguida, retirou-se o excesso de pressão da lata, que foi aberta, misturou-se bem o conteudo com 180 g de MDI e vazou-se num molde de papel. A seguir à expansão da mistura obteve-se uma espuma com uma estrutura de alvéolos predominantemente grossos.

Exemplo comparativo 3

(Utilização de 2H-heptafluoropropano (ponto de ebulição - - 17,3°C) além de CO_2 como propelente)

Procedeu-se como no exemplo comparativo 2, mas, em vez de 5,8 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, foram utilizadas 9,3 g de 2H-heptafluoropropano.

Exemplo 1:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 2, mas, em vez de 5,8 g de 1,1,1,1-tetrafluoroetano, foram utilizadas 2,8 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano e 5 g de éter metilico de 2-hidrohexafluoropropilo (CF_3-CHF-CF_2-O-CH_3).

Exemplo 2:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 2, mas a percentagem de água foi reduzida de 3,0 para 2,0g, assim como a percentagem de MDI foi reduzida de 180 para 165g, e, adicionalmente (além de 1,1,1,2-tetrafluoroetano) utilizaram-se 7,5 g de éter metilico de 1-hidro-tetrafluoroetilo (CHF_2-CF_2-O-CH_3).

Exemplo 3:

Procedeu-se como no exemplo 2, mas,em vez de 5,8 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, foram utilizados 9,7 g de 2H-heptafluoropropano.

Exemplo 4:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 1, mas, em vez de 3,8 g de água, foram utilizados 2,0g de água, em vez de 192 g de MDI, 165 g, assim como 11,5 g de 1,1-2,2-3,3-4,4-octafluorobutano e 7,5 g de éter metilico de 1-hidro-tetrafluoroetilo (CHF_2-CF_2-O-CH_3).

Exemplo 5:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 3, mas a percentagem de 2H-heptafluoropropano foi reduzida para 4,7 g e, adicionalmente, utilizaram-se 5,0 g de éter metílico de 2-hidro-hexafluoropropilo (CF_3-CHF-CF_2-O-CH_3).

Exemplo 6:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 1, mas utilizaram-se 5,0 g de éter metilico de 2-hidro-hexafluoropropilo e 2,2 g de 1,3-difluoropropano. A percentagem de água foi reduzida de 3,8 g para 3,0 g e a percentagem de MDI de 192 g para 180 g.

Exemplo 7:

Procedeu-se como no exemplo comparativo 2 mas, em vez de 5,8 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano, foram utilizados 3,8 g de 1,1,1-2,2-3,3-4,4-nonafluorohexano (CF_3-CF_2-CF_2-CF_2-CH_3) e 2,3 g de éter etilico de (1,1-difluor-2,2-difluor-etilo) (CHF_2-CF_2-O-CH_2-CH_3).

Exemplo 8:

45 g de sorbitol/glicerina/poliéter de óxido de propileno do indice OH 560 foram misturados com 15 g de etilenodiamina/poliéter de óxido de propileno do índice OH 480, 20 g de glicerina/poliéter de óxido de propileno do índice OH 160, 20 g de diol de tetrabromoftalato do índice OH 220, 20 g de tricloroetilfosfato, assim como 1,0 g de cada dos estabilizadores de espuma, comercialisados com as designações DC

190 e DC 198 da Dow Corning Corp., 1,0 g de dimetilciclohexilamina, 2,2g de água, 14 g de 1,1-2,2-3,3-4,4-5,5-6,6,6-fluorohexano (1H-perfluorohexano, $CHF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_2-CF_3$) e 8,8g de éter etílico de (1,1-difluor-2,2-difluor-etil)-1,1,1-trifluor ($CHF_2-CF_2-O-CH_2-CF_3$) foram misturados com 137 g de MDI e espumados, à semelhança do processo descrito no exemplo comparativo 1.

Exemplo 9:

Utilizou-se a formulação descrita no exemplo 8, com a excepção de que, em vez de 14 g de 1,1-2,2-3,3-4,4-5,5-6,6,6-fluorohexano, foram utilizados 7,4 g de 2H-heptafluoropropano e este composto foi adicionado à mistura de acordo com o processo descrito no exemplo comparativo 2.

Exemplo 10:

Procedeu-se como no exemplo 9, mas os 7,4 g de 2H-heptafluoropropano foram substituidos por 4,5 g de 1,1,1,2-tetrafluoroetano.

Quadro 1:

Pressões do vapor de fluoroalcanos, assim como das misturas destes com éteres fluorados e matérias-primas de espumas, antes da adição de poli-isocianatos

Tipo dos componentes	Pressão do vapor (bar) a 298K
1,1,1,2-tetrafluoroetano	5,8
2H-Heptafluoropropano	4,4
Formulação do exemplo 10 (contendo 1,1,1,2-tetrafluoroetano e 1,1-difluor-2,2-difluor-etil-1,1,1-trifluoretiléter)antes da adição de MDI	0,3
Formulação do exemplo 1 (contendo 1,1,1,2-tetrafluoroetano e éter metilico de 2-hidro-hexafluoropropilo) antes da adição de MDI	0,2
Formulação do exemplo 9 (contendo 2H-Heptafluoropropano e 1,1-difluor-2,2-difluor-etil-1,1,1-trifluoroetiléter) antes da adição de MDI	0,2
Formulação do exemplo 5 (contendo 2H-heptafluoropropano e éter metilico de 2-hidro-hexafluoropropilo), antes da adição de MDI	0,1

Quadro 2

		Componentes propelentes utilizados além de CO_2	Proporção de moles água/propelente	Características da espuma: Densid. bruta (kg/m3)	Condutibil. térmica 23°C. mW/(m-K) ao fim 1 dia	ao fim 6 semanas
Exemplo comparativo	1	nenhum	100/0	37	25,8	34,7
"	2	1,1,1,2-Tetrafluoropropano (R 134a)	75/25	43	26,4	30,2
"	3	2H-Heptafluorpropano (R 227)	75/25	48	24,9	31,1
Exemplo	1	R 134a e $CH_3OCF_2CHFCF_3$	75/25	36	24,2	26,8
"	2	R 134a e $CH_3OCF_2CHF_2$	50/50	42	23,3	25,7
"	3	R 227 e $CH_3OCF_2CHF_2$	50/50	41	23,0	25,4
"	4	$HCF_2CF_2CF_2CF_2H$ e $CH_3OCF_2CHF_2$	50/50	36	22,5	23,6
"	5	R 227 e $CH_3OCF_2CHFCF_3$	75/25	37	23,8	25,6
"	6	$FCH_2CH_2CH_2F$ e $CH_3OCF_2CHFCF_3$	75/25	35	24,2	27,5
"	7	$CH_3CH_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ e $C_2H_5OCHFCF_3$	85/15	39	23,5	26,8
"	8	$HCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$ e $CF_3CH_2OCHFCF_3$	60/40	34	22,2	23,1
"	9	R 227 e $CF_3CH_2OCHFCF_3$	60/40	38	22,9	23,8
"	10	R 134a e $CF_3CH_2OCHFCF_3$	60/40	36	23,2	24,2

R E I V I N D I C A Ç Õ E S:

1ª. - Processo para a preparação de espumas, à base de poli-isocianatos, por conversão de poli-isocianatos, contendo, pelo menos, dois átomos de hidrogénio reactivos perante grupos isocianatos, propulsores e, eventualmente, outros aditivos, caracterizado pelo facto de se utilizarem propulsores que são constituidos, pelo menos, por 10% de moles de, pelo menos, um fluoroalcano da fórmula (I) $C_aH_bF_c$, com a = 2-6, b = 1-12, e c = 2-13 e, pelo menos, por um éter fluorado da fórmula (II) $C_aH_bF_c$-O-$C_dH_eF_f$, com a = 1-6, b = 1-12, c = 1-12, d = 1-12, e = 0-5 e f = 0-5.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto do radical do propulsor ser, pelo menos, em parte, constituido por CO_2, que é formado por adição de água, quando da conversão dos poli-isocianatos.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto do radical do propulsor ser constituido por CO_2, que é formado por adição de água, quando da conversão dos poli-isocianatos.

4ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo facto de se utilizar um propulsor constituido, pelo menos, por 20% de moles de, pelo menos, um fluoroalcano da fórmula (I) e, pelo menos, por um éter fluorado da fórmula (II).

5ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo facto de se utilizar um propulsor que é constituido, pelo menos, por

40-60% de moles de um fluoroalcano da fórmula (I), e, pelo menos, por um éter fluorado da fórmula (II).

6ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo facto de se utilizarem um ou vários fluoroalcanos da fórmula (I) com a = 2-5, b = 1-9 e c = 3-11.

7ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo facto de se utilizarem um ou vários fluoroalcanos da fórmula (I) com a = 2-4, b = 1-6 e c = 4-9.

8ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo facto de se utilizarem um ou vários éteres fluorados da fórmula (II) com

a = 1-5	d = 1-2
b = 1-6	e = 0-3
c = 5-10	f = 2-5

9ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo facto de se utilizarem um ou vários éteres fluorados da fórmula (II) com

a = 1-3	d = 1-2
b = 1-4	e = 0-3
c = 1-6	f = 2-5

10ª. - Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo facto da proporção de moles dos fluoroalcanos da fórmula (I) para os éteres fluorados da fórmula (II) ser de 1:10 a 10:1.

Lisboa, 4 de Março de 1991

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA