

(11) Número de Publicação: **PT 1435366 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/54 (2007.10) **C08J 9/08** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: 2003.01.03	(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC WASHINGTON STREET, 1790 BUILDING MIDLAND, MICHIGAN 48674 US
(30) Prioridade(s):	
(43) Data de publicação do pedido: 2004.07.07	
(45) Data e BPI da concessão: 2008.08.13 211/2008	(72) Inventor(es): FRANCESCA PIGNAGNOLI IT PAOLO GOLINI IT EILEEN M. LANCASTER GB
	(74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA PT

(54) Epígrafe: **ESPUMA DE POLIISOCIANATO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO**"ESPUMA DE POLIISOCIANATO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"**

É revelada uma composição de polioli que compreende um poliéter-polioli aromático, de modo preferido com base no produto de condensação de um fenol com um aldeído e ácido fórmico como agente de sopro. A composição de polioli encontra utilidade no fabrico de espumas de poliuretano e, particularmente, de poliisocianurato com propriedades atraentes de retardação da combustão e de produção reduzida de fumo.

DESCRIÇÃO

"ESPUMA DE POLIISOCIANATO E PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO"

ÂMBITO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma espuma de poliisocianurato e a um processo para a preparação de espuma à base de poliisocianato.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A espuma de poliuretano e poliisocianurato está a ser sujeita a alterações contínuas e exigências cada vez maiores no que respeita as propriedades de retardação da combustão e de produção reduzida de fumo. Também é exigido que essas espumas sejam fabricadas mediante processos que minimizem a utilização de agentes de sopro vistos como sendo nocivos para o meio ambiente. A legislação restringiu a utilização de muitas substâncias utilizadas tradicionalmente como agentes de sopro físicos durante a preparação da espuma, e ao longo dos anos mais recentes houve um aparecimento de agentes de sopro físicos alternativos incluindo hidrocarbonetos, particularmente pentanos, e hidrofluoroalcanos, como, por exemplo, o tetrafluoroetano (R-134a) e o pentafluoropropano (R-245fa).

Também se verificaram muitos desenvolvimentos na utilização de agentes de sopro químicos como a água e os carbamatos. A água é um agente atraente do ponto de vista da disponibilidade e da economia. No entanto, uma das suas desvantagens é o elevado consumo de isocianato e as elevadas temperaturas de processamento associadas à sua utilização. Igualmente, no caso da espuma de poliisocianurato, as quantidades excessivas de água podem ser prejudiciais para as propriedades da espuma, provocando, por exemplo, uma friabilidade elevada da espuma. Uma alternativa à água é o ácido fórmico, que não acarreta as mesmas desvantagens. O ácido fórmico reage com isocianato gerando gases de monóxido de carbono e de dióxido de carbono que funcionam como meios de sopro.

A literatura contém várias publicações que revelam a utilização de ácido fórmico como agente de sopro na preparação de espumas à base de poliisocianato como as espumas de poliuretano ou de poliisocianurato.

O documento patente US 4.417.002 revela a utilização de ácido fórmico em combinação com água como agente de sopro para o fabrico de espumas de poliuretano.

O documento patente US 5.143.945 revela a preparação de espumas de poliuretano-poliisocianurato rígidas na presença de um agente de sopro que compreende um halocarbono em combinação com um ácido carboxílico orgânico e, opcionalmente, água. O ácido carboxílico pode ser ácido fórmico.

O documento patente US 5.286.758 revela a utilização de ácido fórmico e de sais de formato para preparar um poliuretano rígido de baixa densidade sob condições de controlo melhorado da reactividade.

O documento patente US 5.214.076 ensina a preparação de uma espuma de célula aberta de carbodiimida-isocianurato a partir de poliéster-polióis aromáticos ou polióis aminas aromáticos (TDA etoxilada) na presença de um agente de sopro que pode compreender ácido fórmico.

Os documentos patentes US 5.478.494 e 5.770.635 ensinam uma composição de polioliol que compreende uma mistura de poliéster-polióis de pesos equivalentes divergentes e a utilização dessa composição na presença de ácido fórmico para preparar espumas de poliuretano rígidas.

O documento patente US 5.762.822 ensina o fabrico de espuma de poliuretano rígida de uma mistura espumosa que emprega um C₁-C₄ hidrofluorocarboneto como agente de sopro com um ponto de ebulição de 300 K ou inferior em combinação com, pelo menos, 2 por cento por peso de ácido fórmico ou dos seus sais. Ensinamentos similares são também apresentados no documento patente US 5.883.146.

O documento patente US 3497465 revela poliuretanos que são úteis em aplicações a baixa temperatura como em frigoríficos, camiões e vagões refrigerados. Os

poliuretanos são produzidos mediante a reacção de um poliisocianato orgânico com uma composição que compreende: (A) um poliol fenólico como uma resina de fenol-aldeído oxialquilada; (B) um poliol de um álcool com 4 a 6 grupos hidroxilos e 1,2-epóxido; (C) um álcool di-hídrico; (D) uma alconolamina; e (E) um composto fósforo. Podem ser produzidos produtos celulares através da incorporação de um agente espumante como o ácido fórmico na mistura da reacção. Contudo, não visa o objectivo de melhorar o desempenho de retardador da combustão ou um potencial reduzido de formação de fumo quando queimado.

Apesar deste conhecimento aparentemente extenso relacionado com ácido fórmico como agente de sopro no fabrico de espuma de poliuretano ou poliisocianurato, existe ainda a necessidade de fornecer uma espuma que exiba um desempenho melhorado de retardação da combustão ou um potencial reduzido de produção de fumo quando queimada. Adicionalmente, para a espuma de poliisocianurato, o desafio é o de combinar as propriedades de combustibilidade da espuma anteriormente mencionada com o processamento conveniente e as propriedades mecânicas da espuma geralmente aceitáveis.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Foi agora descoberto que a espuma à base de poliisocianato soprada com ácido fórmico preparada na presença de determinados poliéter-polióis aromáticos

possibilita a produção de espuma com melhorias inesperadas no desempenho físico geral incluindo a retardação da combustão e a redução de fumo.

A composição de poliol adequada de acordo com a invenção compreende um polioxialquileno-poliol aromático com base num iniciador obtido a partir da condensação de um fenol com um aldeído.

Num segundo aspecto, esta invenção é um sistema de multi-componentes adequado para a preparação de uma espuma rígida à base de poliisocianato que compreende como primeiro componente um poliisocianato aromático e, como segundo componente, a composição de poliol conforme anteriormente mencionada.

A invenção é um processo para a preparação de uma espuma à base de poliisocianato que compreende a junção, sob condições de formação de espuma, um poliisocianato com a composição de poliol conforme anteriormente descrito.

A invenção fornece uma espuma de poliisocianurato, obtida mediante a junção, sob condições de formação de espuma, de um poliisocianato com a composição de poliol, caracterizada por:

a) o poliisocianato está presente numa quantidade para proporcionar um índice de reacção do isocianato de 150 a 600; e

b) o agente de sopro compreende (I) ácido fórmico; e

c) a composição de poliol compreende um polioxialquileno-poliol aromático com base num iniciador obtido a partir da condensação de um fenol com um aldeído.

Noutro aspecto adicional, esta invenção é um processo para a preparação de uma espuma de poliisocianurato de célula fechada mediante a entrada em contacto, sob condições de formação de espuma, de um poliisocianato com uma composição de poliol na presença de uma mistura de agentes de sopro em que a composição de poliol compreende um poliéster-poliol aromático e um poliéter-poliol aromático; e em que a mistura de agentes de sopro compreende ácido fórmico e um agente de sopro adicional, que é um hidrofluoroalcano seleccionado entre o grupo que consiste em tetrafluoroetano, pentafluoropropano, heptafluoropropano e pentafluorobutano, ou um hidrocarboneto seleccionado entre o grupo que consiste em butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclo-hexano e heptano, e os seus isómeros, e em que o poliisocianato está presente numa quantidade para proporcionar um índice de reacção do isocianato superior a de 150 a 600.

Num sétimo aspecto, esta invenção é um laminado que compreende o poliuretano ou uma espuma de poliisocianurato anteriormente mencionado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

As espumas rígidas de acordo com esta invenção são preparadas mediante a junção, sob condições de formação de espuma, de um poliisocianato com uma composição de poliol particular que compreende um poliol aromático e um agente de sopro que compreende ácido fórmico. O poliol aromático é um poliéter-poliol aromático ou uma combinação desse com um poliéster-poliol aromático. Os poliéter-polióis aromáticos preferidos são os polioxialquilenopolióis aromáticos com base num iniciador derivado da condensação de um fenol com um aldeído. Num modo de execução preferido desta invenção, o polioxialquilenopoliol aromático utilizado é obtido pela reacção de um aducto condensado de fenol e formaldeído, com um ou mais óxidos de alquilenos incluindo óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno. Esses polióis, por vezes referidos como polióis iniciados com "Novolak" são conhecidos dos técnicos e podem ser obtidos por métodos como os revelados, por exemplo, nos documentos patentes US n.º 2.838.473; 2.938.884; 3.470.118; 3.686.101 e 4.046.721. Tipicamente, os materiais de partida "Novolak" são preparados mediante a reacção de um fenol (por exemplo, um cresol) com 0,8 a 1,5 moles de formaldeído por mole de fenol na presença de um catalisador acídico para formar um produto de condensação polinuclear contendo de 2,1 a 12, de modo preferido de 2,2 a 6 e, de modo mais preferido, de 3 a 5 unidades de fenol/molécula. A resina novolak é então

reagida com um óxido de alquilenos como o óxido de etileno, o óxido de propileno, o óxido de butileno ou o óxido de isobutileno, para formar um produto oxialquilado contendo uma pluralidade de grupos hidroxilos. Para o objectivo da presente invenção, os polióis "Novolak" preferidos são aqueles que possuem uma média de cerca de 3 a cerca de 6 fracções de hidroxilo por molécula e um peso médio equivalente de hidroxilo de 100 a 500, de modo preferido de cerca de 100 a cerca de 300. O poliéter-poliol iniciado com "Novolak" constitui, de modo preferido, de cerca de 1, de modo mais preferido de cerca de 10, de modo mais preferido de cerca de 20 e de modo ainda mais preferido de cerca de 25; e até cerca de 99, de modo preferido até cerca de 70, de modo mais preferido até cerca de 60 partes por peso do peso total da composição de poliols.

A composição de poliols compreende o ácido fórmico numa quantidade para proporcionar espuma da densidade desejada. Tipicamente, o ácido fórmico está presente numa quantidade de 0,5 a 8 partes, e mais tipicamente de cerca de 1,5 a cerca de 6 partes, por peso por 100 partes por peso da composição de poliols incluindo o ácido fórmico. Enquanto o ácido fórmico é o ácido carboxílico de preferência, também está contemplado que quantidades menores de outros ácidos mono e policarboxílicos alifáticos também podem ser empregues, tais como os revelados no documento patente US 5.143.945 coluna 3, linhas - coluna 4, linha 28, aqui incorporado por referência, incluindo o ácido isobutírico, o ácido etilbutírico e o ácido etil-hexanóico.

Além do poliol "Novolak" e do ácido fórmico, a composição de poliol pode conter outros poliéter-polióis e poliéster juntamente com agentes de sopro adicionais, (por exemplo água), catalisadores, surfactantes, agentes de enchimento e aditivos retardadores da combustão como são utilizados no fabrico de espumas à base de poliisocianato.

Exemplos de agentes de sopro adicionais que podem estar presente incluem hidroclorofluorocarbonetos, hidrofluorocarbonetos e hidrocarbonetos, assim como água. O agente de sopro adicional é, de modo preferido, utilizado numa quantidade de 2 a 15 partes, de modo mais preferido de 4 a 10 partes, por 100 partes por peso da composição de poliol. Os hidrofluoroalcanos adequados são os compostos C₁-C₄ incluindo difluorometano (R-32), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (R-134a), 1,1-difluoroetano (R-152a), difluorocloroetano (R-142b), trifluorometano (R-23), heptafluoropropano (R-227a), hexafluoropropano (R136), 1,1,1-trifluoroetano (R-133), fluoroetano (R-161), 1,1,1,2,2-pentafluoropropano (R-245fa), pentafluoropropileno (R2125a), 1,1,1,3-tetrafluoropropano, tetrafluoropropileno (R-2134a), 1,1,2,3,3-pentafluoropropano e 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano. Quando um agente de sopro hidrofluorocarboneto está presente, é preferido o tetrafluoroetano (R-134a), o pentafluoropropano (R-245fa) ou o pentafluorobutano (R-365). Os hidrocarbonetos adequados para a utilização como agente de sopro incluem hidrocarbonetos não halogenados tais como o butano, o isobutano, o 2,3-dimetilbutano, isómeros de n- e I-pentano, isómeros de hexano, isómeros de heptano e ciclo-

alcanos incluindo ciclopentano, ciclo-hexano e ciclo-heptano. Os hidrocarbonetos preferidos para a utilização como agente de sopro incluem ciclopentano e, nomeadamente, n-pentano e iso-pentano. Num modo de execução preferido desta invenção, a composição de poliol compreende um agente de sopro físico seleccionado entre o grupo que consiste em tetrafluoroetano (R-134a), pentafluoropropano (R-245fa), pentafluorobutano (R-365), ciclopentano, n-pentano e iso-pentano. Água também pode estar presente na composição de poliol adicionada intencionalmente como agente de sopro. Quando se tenciona preparar espuma de poliuretano, a água está, vantajosamente, presente numa quantidade de 0,5 a cerca de 10 partes, e, de modo preferido, de 1 a cerca de 6 partes, por 100 partes por peso da composição de poliol. Quando se tenciona preparar uma espuma de poliisocianurato, a fim de obter, facilitar e proporcionar as propriedades de processamento desejáveis, é vantajoso não exceder 2 partes de água, de modo preferido não exceder 1,5 partes de água e, de modo mais preferido, não exceder 0,75 partes de água, e até de manter a água ausente.

Outros polióis, que podem estar presentes na composição de poliol, incluem um ou mais de outros poliéter- ou poliéster-polióis do tipo tipicamente empregue em processos para produzir espuma de poliuretano. Também podem estar presentes outros compostos com, pelo menos, dois átomos de hidrogénio reactivos de isocianato, por exemplo, politioéter-polióis, poliéster-amidas e poliacetais contendo grupos hidroxilos, policarbonatos

alifáticos contendo grupos hidroxilos, polioxialquilenopoliéteres com terminação amina, e, de modo preferido, poliéster-polióis, polioxialquilenopoliéter-polióis e polióis de dispersão de enxerto. Também podem ser empregues misturas de dois ou mais dos materiais supramencionados.

O termo "poliéster-poliol", conforme utilizado nesta especificação e nas reivindicações, inclui quaisquer quantidades menores de poliol que não reagiu que permanece após a preparação do poliéster-poliol e/ou poliol não esterificado (por exemplo, glicol) adicionado após a preparação do poliéster-poliol. Os poliéster-polióis adequados podem ser produzidos, por exemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgânicos com 2 a 12 carbonos, de modo preferido ácidos dicarboxílicos alifáticos com 4 a 6 carbonos, e álcoois multivalentes, de modo preferido dióis, com 2 a 12 carbonos, de modo preferido 2 a 6 carbonos. Os exemplos de ácidos dicarboxílicos incluem ácido succínico, o ácido glutárico, o ácido adípico, o ácido subérico, o ácido azelaico, o ácido sebácico, o ácido decano dicarboxílico, o ácido maleico, o ácido fumárico, o ácido ftálico, o ácido isoftálico e o ácido tereftálico. Os ácidos dicarboxílicos podem ser utilizados individualmente ou em misturas. Em vez de ácidos dicarboxílicos livres, também podem ser utilizados derivados do ácido dicarboxílico correspondentes, tais como mono ou di-ésteres do ácido dicarboxílico de álcoois com 1 a 4 carbonos, ou anidridos de ácido dicarboxílico. São preferidas misturas de ácido dicarboxílico de ácido succínico, ácido glutárico e ácido adípico em razões de quantidade de 20-35:35-50:20-

32 partes por peso, especialmente ácido adípico. Os exemplos de álcoois divalentes e multivalentes, especialmente dióis, incluem etanodiol, dietilenoglicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dipropilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina e trimetilpropanos, sendo preferidos tripopilenoglicol, tetraetilenoglicol, tetrapropilenoglicol, tetrametilenoglicol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, etanodiol, dietilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol ou misturas de, pelo menos, dois destes dióis, especialmente misturas de 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol e 1,6-hexanodiol. Além disso, também podem ser utilizados poliéster-polióis de lactonas, por exemplo, epsilon-caprolactona ou ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplos, ácido omega-hidroxicapróico. Enquanto os poliéster-polióis aromáticos podem ser preparados a partir de materiais reactivos substancialmente puros, são utilizados com vantagem os ingredientes mais complexos, tais como os resíduos de correntes secundárias, de desperdícios ou de fragmentos da produção de ácido ftálico, ácido tereftálico, dimetil-tereftálico, polietileno-tereftálico e similares. Os outros resíduos são os resíduos do processo com DMT, que são resíduos de desperdícios ou fragmentos da produção de dimetil-tereftalato (DMT). Os presentes requerentes observaram que para determinadas aplicações é particularmente vantajoso, por motivos do desempenho da espuma e do processamento, ter presente na composição de polioliol tanto o polioliol "Novolak" como um polioliol aromático adicional que pode ser um poliéter-polioliol aromático ou um poliéster-polioliol aromático.

Os poliéter-polióis que podem estar presentes adicionalmente incluem os que podem ser obtidos mediante os métodos conhecidos. Por exemplo, os poliéter-polióis podem ser produzidos por polimerização aniónica com hidróxidos de alcali tais como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio ou alcoolatos alcali, tais como metilato de sódio, etilato de sódio ou etilato de potássio ou isopropilato de potássio como catalisadores e com a adição de, pelo menos, uma molécula iniciadora contendo 2 a 8, de modo preferido 3 a 8, hidrogénios reactivos ou por polimerização catiónica com ácidos Lewis tais como pentacloreto antimónio, eterato de trifluoreto de boro, etc., ou terra de branqueamento como catalisadores de um ou mais óxidos de alquilenos com 2 a 4 carbonos no radical alquilenos. Pode utilizar-se qualquer óxido de alquilenos adequado, como 1,3-óxido de propileno, 1,2- e 2,3-óxido de butileno, óxidos de amileno, óxido de estireno, e, de modo preferido, óxido etileno e 1,2-óxido propileno e misturas destes óxidos. Os polialquilenos-poliéter-polióis podem ser preparados a partir de outros materiais iniciais tais como tetra-hidrofurano e misturas de óxido etileno-tetra-hidrofurano; epi-halidrinhas como epicloridrina; assim como óxidos de aralquilenos como o óxido de estireno. Os polialquilenos-poliéter-polióis podem ter grupos hidroxilo primários ou secundários, de modo preferido grupos hidroxilo secundários da adição de óxido de propileno a um iniciador, uma vez que estes grupos são mais lentos a reagir. Incluídos nos poliéter-polióis encontram-se o polioxietilenoglicol, o polioxipropilenoglicol, o polioxibutilenoglicol, o politetrametilenoglicol,

copolímeros em bloco, por exemplo, combinações de polioxipropileno e polioxietilenoglicóis, poli-1,2-oxibutileno e polioxietilenoglicóis, poli-1,4-tetrametileno e polioxietilenoglicóis, e glicóis copolímeros preparados a partir de mesclas ou da adição sequencial de dois ou mais óxidos de alquilenos. Os polialquilenos-poliéter-polióis podem ser preparados mediante qualquer processo conhecido, como, por exemplo, o processo revelado por Wurtz em 1859 e na Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7, pp. 257-262, publicada por Interscience Publishers, Inc. (1951) ou no documento patente US n.º. 1.922.459. Os poliéteres preferidos incluem os produtos de adição de óxido de alquilenos de álcoois poli-hídricos tais como etilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, trimetilenoglicol, 1,2-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, hidroquinona, resorcinol glicerol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloetano, pentaeritritol, 1,2,6-hexanotriol, a-metil-glucosídeo, sacarose e sorbitol. Igualmente incluídos no termo "álcool poli-hídrico" encontram-se os compostos derivados do fenol como o 2,2-di(4-hidroxifenil)-propano, habitualmente conhecido como Bisphenol A. Particularmente preferido na composição de poliols é, pelo menos, um poliols que é iniciado com um composto com, pelo menos, dois grupos amina primários ou secundários, um álcool poli-hídrico com 4 ou mais grupos hidroxilos, tais como sacarose, ou uma mistura de iniciadores que empregam um álcool poli-hídrico com, pelo menos, 4 grupos hidroxilos e compostos com, pelo menos, dois grupos amina primários ou secundários. Os iniciadores

amina orgânicos que podem ser condensados com óxidos de alquilenos incluem aminas aromáticas - tais como anilina, N-alquilfenileno-diaminas, 2,4'-, 2,2'- e 4,4'-metilenodianilina, 2,6- ou 2,4-toluenodiamina, toluenodiaminas vicinais, o-cloro-anilina, p-aminoanilina, 1,5-diaminonaftaleno, metileno dianilina, os vários produtos de condensação da anilina e formaldeído, e os diaminotoluenos isoméricos; e aminas alifáticas tais como mono-, di-, e trialcanolaminas, etilenodiamina, propilenodiamina, dietilenotriamina, metilamina, triisopropanolamina, 1,3-diaminopropano, 1,3-diaminobutano e 1,4-diaminobutano. As aminas preferidas incluem monoetanolamina, toluenodiaminas vicinais, etilenodiaminas e propilenodiaminas. Ainda outra classe de poliéter-polióis aromáticos contemplados para a utilização nesta invenção são o poliol com base em Mannich e um aducto óxido de alquilenos da resina de fenol/formaldeído/alcanolamina, frequentemente denominado um poliol "Mannich" tal como é revelado nos documentos patentes US 4.883.826; 4.939.182; e 5.120.815.

Quando a composição do agente de sopro inclui agentes de sopro físicos tais como, por exemplo, HFC245fa, HFC134a ou HFC365mfc, a combinação de um poliéster-poliol aromático e um poliéter-poliol aromático é particularmente preferida para alcançar as propriedades desejadas de retardação da combustão e de supressão de fumo juntamente com uma estabilidade de conservação atraente da composição de poliol e o processamento conveniente da espuma.

Na prática da presente invenção, os requerentes observaram que com o objectivo de aumentar a integridade da espuma e de melhorar a aderência à superfície é vantajoso incorporar pequenas quantidades de poliéter-polióis de peso equivalente elevado como são tipicamente utilizados nos poliuretanos flexíveis moldados, por exemplo, VORANOL 1421 disponíveis na The Dow Chemical Company e considerados como um poliol polioxipropileno-oxietileno iniciado com glicerina com um peso molecular de, aproximadamente, 5100 e um teor de oxietileno de, aproximadamente, 70 por cento.

Além dos componentes anteriores, é frequentemente desejado ter determinados outros ingredientes presentes na composição de poliol com o objectivo de facilitar a utilização subsequente na preparação de polímeros celulares. Entre estes ingredientes adicionais encontram-se catalisadores, surfactantes, conservantes, corantes, antioxidantes, retardadores de combustão, agentes de reforço, estabilizadores e agentes de enchimento. Ao fazer a espuma de poliuretano, é geralmente altamente preferido empregar uma quantidade menor de um surfactante para estabilizar a mistura da reacção de formação de espuma até à cura. Esses surfactantes compreendem, vantajosamente, um surfactante de organo-silicone líquido ou sólido. Outros surfactantes menos preferidos incluem éteres de polietilenoglicol de álcoois de cadeia longa, sais de aminas terciárias ou de alcanolamina de ésteres sulfato do ácidos alquílicos de cadeia longa, ésteres alquilsulfónicos e ácidos alquilarilsufónicos. Esses surfactantes são empregues em

quantidades suficientes para estabilizar a mistura da reacção de formação de espuma contra o colapso e a formação de células grandes e irregulares. Tipicamente, são suficientes 0,2 a 3 partes do surfactante por 100 partes por peso da composição de poliol para este objectivo.

Esses retardadores da combustão que estão, vantajosamente, presentes incluem, por exemplo, a exfoliação de grafite, ésteres de fosfato, ésteres de fosfato halogenados ou uma combinação destes. Os ésteres de fosfonato para a utilização na presente invenção podem ser representados pela fórmula $R-P(O)(OR')(OR'')$ em que R, R' e R'' são cada um, independentemente, um alquilo com 1 a 4 átomos de carbono. Os membros preferidos deste grupo são o dimetil-metil-fosfonato (DMMP) e o dietil-etil-fosfonato (DEEP). Os ésteres de fosfato que podem ser utilizados na presente invenção são trialkilfosfatos, como o trietil-fosfato e o tricresilfosfato. Quando utilizados, os retardadores de combustão de fosfonato ou de éster de fosfato estão presentes na espuma final a um nível de 0,5 a 20 por cento por peso da espuma final. De modo preferido, estes são de 1 a 15 por cento por peso da espuma final. De modo mais preferido, estes constituem 2 a 10 por cento por peso da espuma final. Os ésteres de fosfato halogenados que estão associados à retardação do fogo são conhecidos na técnica e podem ser representados pela fórmula geral $P(O)(OR'X'n)(OR''X''n)(OR'''X'''n)$, em que R', R'' e R''' são, cada um, independentemente, um alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, X', X'' e X''' são, cada um independentemente, um

halogénio e n é um número inteiro de 1 a 3. Exemplos de ésteres fosfatos halogenados incluem fosfato de 2-cloroetanol ; fosfato de 1-cloro-2-propanol [tris (1-cloro-2-propil) fosfato] (TCPP); fosfato de 1,3-dicloro-2-propanol também denominado tris(1,3-dicloro-2-propil)fosfato; tri(2-cloroetilo)fosfato; tri(2,2-dicloroisopropil)-fosfato; tri(2,3-dibromopropil)fosfato; tri(1,3-dicloropropil)fosfato; tetraquis(2-cloroetil)-etilenodifosfato; di(2-cloroetil)2-cloroetilfosfonato; clifosfatos [2-cloroetil-difosfatos]; tetraquis(2-cloroetil)-etilenodifosfato; tris-(2-cloroetil)-fosfato, tris-(2-cloropropil) fosfato, tris-(2,3-dibromopropil)-fosfato, tris(1,3-dicloropropil)-fosfato tetraquis(2-cloroetil)-etileno-difosfato e tetraquis(2-cloroetil)-etilenooxi-etilenodifosfato. Também podem ser utilizados tribormonopentil-cloroalquil-fosfatos tal como são revelados em EP 0 735 039 com a fórmula $[(\text{BrCH}_2)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}]_n\text{PO}(\text{OCYHCH}_2\text{Cl})_3$ - em que Y representa um hidrogénio, um alquilo com 1 a 3 átomos de carbono um grupo cloroalquilo e n é de 0,95 a 1,15.

São utilizados com vantagem um ou mais catalisadores para a reacção do poliol (e água, se estiver presente) com o poliisocianato. Pode ser utilizado qualquer catalisador de uretano adequado, incluindo compostos de aminas terciárias e compostos organometálicos. Os compostos de aminas terciárias exemplares incluem trietilenodiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclo-hexilamina, pentametildietilenotriamina, tetrametiletilenodiamina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina,

N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropilpropilenodiamina, N,N-di-etil-3-dietilaminopropilamina e dimetilbenzilamina. Os catalisadores organometálicos exemplares incluem catalisadores de organo-mercúrio, organo-chumbo, organoférrico e organotínicos, sendo os catalisadores organotínicos preferidos entre estes. Os catalisadores de estanho adequados incluem cloreto estanoso, sais de estanho de ácidos carboxílicos tal como di-laurato de dibutil-estanho, assim como outros compostos organometálicos tais como os que são revelados no documento patente U.S. 2.846.408. Um catalisador para a trimerização de poliisocianatos, que resulta num poliisocianurato, como um alcóxido de metal alcalino também pode, opcionalmente, ser aqui empregue. Esse tipo de catalisadores é utilizado numa quantidade que aumenta, de certo ponto, a taxa de formação de poliuretano ou de poliisocianurato. As quantidades típicas são 0,001 a 3 partes do catalisador por 100 partes por peso do poliol total.

Uma espuma à base do poliisocianurato é obtida pela junção da composição de poliol anteriormente mencionada, sob condições de formação de espuma, com um poliisocianato. Deste modo pode-se preparar a espuma de poliuretano ou de poliisocianurato. Os poliisocianatos úteis na produção de espuma incluem poliisocianatos alifáticos e cicloalifáticos e, de modo preferido, aromáticos ou combinações destes, tendo vantajosamente uma média de 2 a 3,5, e de modo preferido de 2,4 a 3,2, grupos de

isocianatos por molécula. Um poliisocianato bruto também pode ser utilizado na prática desta invenção, como o diisocianato de tolueno bruto obtido mediante a fosgenação de uma mistura de tolueno diamina ou o diisocianato de difenilmetano obtido mediante a fosgenação de metileno-difenilamina bruta. Os poliisocianatos preferidos são os poliisocianatos aromáticos tais como os descritos na patente U.S. 3.215.652. Especialmente preferidos são os poliisocianatos de polifenilo com uma ponte de metileno e as suas misturas com diisocianato de difenilmetano bruto, devido à sua capacidade de estabelecer ligações cruzadas com o poliuretano.

O poliisocianato está presente numa quantidade para fornecer um índice de reacção de isocianato de cerca de 150 a cerca de 600, de modo preferido de cerca de 200 a cerca de 500. A composição de poliol desta invenção é particularmente útil na preparação de espuma de poliisocianurato.

Em geral, as espumas rígidas podem ser produzidas por processos descontínuos ou contínuos, incluindo o processo referido geralmente como processo de painel descontínuo (DCP) e a laminação contínua, com a reacção de formação de espuma e a subsequente cura a serem efectuadas em moldes ou em veículos. Ao utilizar as espumas em laminados, a cobertura pode ser flexível, por exemplo, folha de alumínio ou papel revestido, ou pode ser um material rígido como placas de gesso, coberturas de poliéster ou cobertura de aço. Outros processos para a preparação de

espumas para a construção são conhecidos como espumas em spray e em bloco.

A espuma rígida da presente invenção é na maioria espuma de célula fechada. Por células fechadas quer-se dizer que, pelo menos, 75 por cento, de modo preferido 80 por cento ou mais, e de modo mais preferido 85 por cento ou mais das células são fechadas. Num modo de realização preferido, 90 por cento ou mais das células são fechadas. Devido às estruturas de célula fechada, os poliuretanos rígidos da presente invenção são úteis para aplicações de isolamento térmico, tais como telhados, revestimentos e aplicações de spray *in-situ*.

Os seguintes exemplos são fornecidos para ilustrar a invenção e não devem ser interpretados como sendo de algum modo limitadores. A menos que esteja de outro modo especificado, todas as partes e percentagens são por peso. As seguintes abreviaturas identificam os vários materiais utilizados nos exemplos.

Poliol A: Um poliol "Novolak" que é um aducto de oxipropileno-oxialquileno com base num condensado de fenol-formaldeído com uma funcionalidade média de cerca de 3,3. O índice de hidroxilos do poliol é 196.

Poliol B: Um poliéster-poliol, TEROL 198 disponível na Oxid interpretado como tendo um índice de hidroxilos de 198.

Poliol C: Um poliol oxipropileno-oxietileno iniciado com glicerina, VORANOL 1421, disponível em The Dow Chemical Company. Índice de hidroxilos 35.

Poliol D: Um poliol oxipropileno-oxietileno iniciado com sacarose, VORANOL 280, disponível em The Dow Chemical Company. Número de hidroxilos 280.

DEEP	Dietiletilfosfonato
TCPP	Tricloroisopropilfosfato
MEG	etilenoglicol
DABCO DC5598	Surfactante, disponível na Air Products
DABCO TMR	Catalisador, disponível na Air Products
DABCO K15	Catalisador, disponível na Air Products
PMDETA	pentametildietilenotriamina
DMCHA	dimetilciclo-hexilamina
Toyocat DM70	Catalisador, disponível na Tosoh
Curithane 206	Catalisador disponível em The Dow Chemical Company
Ácido fórmico	Pureza de 98 por cento, fornecido pela Incofar
n-pentano	grau comercial tal como é fornecido pela Synthesis
ISO A	VORANATE 600, um difenilmetano diisocianato bruto de funcionalidade mais elevada (2,9 a 3) disponível em The Dow Chemical Company
ISO B	VORANATE 220, um difenilmetano diisocianato bruto de qualidade padrão disponível em The Dow Chemical Company

Exemplos de Espumas 1-9

As espumas 1 a 9 (2,4; 7 e 9 são espumas comparativas) são preparadas utilizando um equipamento de pressão elevada Cannon A40. Os reagentes e as quantidades são indicados no quadro seguinte. As espumas 1-4 foram avaliadas na produção de painéis laminados contínuos com revestimento de metal. As espumas 5 a 9 foram avaliadas na produção de painéis descontínuos. As espumas preparadas na presença de ácido fórmico exibem propriedades retardadoras de combustão e de supressão de fumo mais fortes do que as espumas preparadas com ausência do ácido. As espumas preparadas na presença de ácido fórmico e pentano apresentaram ambas surpreendentemente boas propriedades de retardação da combustão e de produção reduzida de fumo; esse desempenho na presença de pentano não era esperado considerando as propriedades inflamáveis do pentano.

A espuma do exemplo comparativo 9 demonstra que a utilização de uma composição de poliol que compreende unicamente um poliéster-poliol aromático é pouco atraente com observação de cura da pele insuficiente, resultando num processamento mais difícil.

Outra observação é que esta invenção fornece composições de poliol com uma estabilidade de conservação atraente quando essas composições incluem como HFC245fa agente de sopro (espuma 8).

Exemplo de Espuma 10

Uma espuma de poliisocianurato é preparada de um modo similar às espumas 1-9 com reagentes conforme abaixo indicado. Neste exemplo, a composição de polioli é uma combinação de um poliéster-polioli aromático e um poliéter-polioli aromático com uma boa estabilidade de mistura na presença do agente de sopro, pentafluoropropano (245fa).

47 p/p	TERATE 4026, um poliéster-polioli da Kosa, valor de OH 205
7	Polioli C
10	TERACOL 5902, um polioli oxipropileno-oxietileno iniciado com TDA disponível em The Dow Chemical Company, valor de OH 375
5	DEEP
9	TCPP
6	Surfactante TEP
1, 6	Surfactante
0,3	DMCHA
2,2	CURITHANE 206
0,3	água
2,6	ácido fórmico
9,1	Hfc 245fa

Iso A (índice)	170 p/p (300)
Reatividade (CT/GT)	4/44
Densidade de aumento livre (kg/m ³)	38,3

Observou-se que a espuma possui uma expansão da chama da chaminé de Butler de 15,5 cm; uma retenção de peso de 93,4%; e um desenvolvimento de fumo (NBS) de 59. As propriedades de processamento da espuma são atraentes, notando-se uma cura da pele de 100 por cento em cerca de 7 minutos a uma temperatura de molde de 45 °C.

P/p	Espuma 1	Espuma 2*	Espuma 3	Espuma 4*	Espuma 5	Espuma 6	Espuma 7*	Espuma 8	Espuma 9
Poliol A	30,1	30	31	31	52,3	45,4	51	24,8	
Poliol B	25	25	30,5	30,5	/	/	/	24,7	47,6(*)
Poliol C	11,5	11,5	/	/	/	/	/		
Poliol D	/	/	9,1	9,1	/	/	/		
DEEP	11,5	11,4	9,8	9,8	8	12,9	11	8	12,89
TCEP	14	14	9,8	9,8	30	31,7	31,9	30	30,25
MBG	/	/	0,5	0,5	/	/	/		
L6900	/	/	/	/	/	1,98	1,5		
DABCO DC5598	1,6	1,8	2,95	2,95	3	/	/	3	3
DMCHA	0,47	0,4			0,2	/	/	0,05	
DMEE	/	/	/	/	/	0,2	/		
Toyocat DM70	0,2								
PMDETA	/	0,07	0,1	0,1	/	/	/		
CURITHANE 52	/	/	4,92	4,92	/	3,03	/		
Dabco K15	0,33								
CURITHANE 206	1,74	2,2	/	/	1,5	/	0,7	1,45	1,5
DABCO TMR	/	/	1,0	1,0	/	/	/		
Água	1,91	3,15	/	1,2	/	1,98	3,12		1,98
Ácido fórmico	1,45	/	1,6	/	4,99	2,73	/	4	2,73
HFC 245fa								4	
n-pentano	/	/	9	9	/	/	/		
ISO A (índice)	188,5 (300)	231 (300)	160 (340)	180 (320)	/	/			

(continuação)

P/p	Espuma 1	Espuma 2*	Espuma 3	Espuma 4*	Espuma 5	Espuma 6	Espuma 7*	Espuma 8	Espuma 9
ISO B	/	/	/	/	160 (293)	168 (240)	180 (247)	143 (290)	179 (240)
Estabilidade de mistura do polioli	Nítida, estável	Nítida, estável	/		Nítida, estável	Nítida, estável	Nítida, estável	Nítida, estável	
Reactividade CT/GT (s)	5/42	5/26	6/41		6/95	12/100	13/68	6/63	20/105
Densidade do núcleo de aumento livre (kg/m³)	44,9	43,3	38,9		34	31	35	32,4	35
DIN 4102 classificação B2 (cm)	5	/	6,5	3,2	6	9	12,5	6,4	7,8
Teste de chaminé de Butler			/						
Expansão da chama	15,9 cm	20 cm	63,8	87					
Retenção de peso	92,6%	91,5							
Desenvolvimento de fumo (NBS)	137	176	68	86					
% cura da pele (45 °C de temp de molde)	>70% aos 7 min	25% aos 7 min	100% aos 5 min	25% aos 5 min	100% 12 min	100% 12 min	70% (es-puma ma-cia) 12'	100% 12 min	50% (es-puma ma-cia) 12'

(*) Terate 2540, poliéster-polioli da Kosa, índice de hidroxilos 250

Lisboa, 16 de Outubro de 2008

REIVINDICAÇÕES

1. Uma espuma de poliisocianurato obtida mediante a junção, sob condições de formação de espuma, de um poliisocianato com uma composição de poliol e um agente de sopro, caracterizada por:

a) o poliisocianato está presente numa quantidade para proporcionar um índice de reacção do isocianato de 150 a 600; e

b) o agente de sopro compreende ácido fórmico; e

c) a composição de poliol compreende um polioxialquileno-poliol aromático com base num iniciador obtido a partir da condensação de um fenol com um aldeído.

2. A espuma da reivindicação 1, em que o referido ácido fórmico está presente numa quantidade de 0,5 a 8 partes por peso por 100 partes por peso, com base na quantidade combinada da referida composição de poliol e do ácido fórmico.

3. A espuma da reivindicação 1, em que o agente de sopro também compreende um agente de sopro físico.

4. A espuma da reivindicação 3, em que o agente de sopro físico é um hidrocarboneto seleccionado entre

butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclo-hexano e heptano, e os seus isómeros.

5. A espuma da reivindicação 3, em que o agente de sopro físico é um C₁-C₄ hidrofluoroalcano ou hidroclo-rofluoroalcano.

6. A espuma da reivindicação 5, em que o agente de sopro físico é um hidrofluoroalcano seleccionado entre difluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, penta-fluoropropano e hexafluorobutano.

7. A espuma da reivindicação 1, em que o polioxialquileno-poliol aromático tem como base um iniciador obtido da condensação de fenol com formaldeído.

8. A espuma da reivindicação 1, em que o polioxialquileno-poliol aromático está presente numa quantidade de, pelo menos, 20 por cento de peso com base no peso total da composição de polioli.

9. A espuma da reivindicação 1, em que a composição de polioli compreende ainda um poliéster-polioli aromático.

10. A espuma da reivindicação 1, em que a espuma é produzida na presença de água, numa quantidade de 0 a 2 partes por peso por 100 partes do peso combinado da composição de polioli e do agente de sopro.

11. A espuma da reivindicação 1, em que a composição de polioliol também compreende um polioliol iniciado com toluenodiamina, um polioliol iniciado com base em Mannich, um polioliol iniciado com metilenodifenilamina, um polioliol iniciado com um condensado de fenol-acetona ou um polioliol iniciado com um condensado de fenol-formaldeído.

12. Um processo para a preparação de uma espuma à base de poliisocianurato que compreende a junção, sob condições de formação de espuma, de um poliisocianato com uma composição de polioliol e um agente de sopro, caracterizado por:

a) o poliisocianato está presente numa quantidade para proporcionar um índice de reacção do isocianato de 150 a 600; e

b) o agente de sopro compreende ácido fórmico; e

c) a composição de polioliol compreende um polioxialquileno-polioliol aromático com base num iniciador obtido a partir da condensação de um fenol com um aldeído.

13. A composição da reivindicação 10 em que o referido revestimento é um revestimento não funcional.

14. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que o agente de sopro também compreende um agente de sopro físico.

15. Um processo de acordo com a reivindicação 14, em que o agente de sopro físico é um hidrocarboneto seleccionado entre butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclo-hexano e heptano, e os seus isómeros.

16. Um processo de acordo com a reivindicação 14, em que o agente de sopro físico é um C₁-C₄ hidrofluoroalcano ou hidroclorofluoroalcano.

17. Um processo de acordo com a reivindicação 16, em que o agente de sopro físico é um hidrofluoroalcano seleccionado entre difluorometano, difluoroetano, tetrafluoroetano, pentafluoropropano e hexafluorobutano.

18. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que o polioxialquileno-poliol aromático tem como base um iniciador obtido a partir da condensação de fenol com formaldeído.

19. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que o polioxialquileno-poliol aromático está presente numa quantidade de, pelo menos, 20 por cento de peso com base no peso total da composição de polioli.

20. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que a composição de polioli compreende ainda um poliéster-poliol aromático.

21. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que a espuma é produzida na presença de água, numa quantidade de 0 a 2 partes por peso por 100 partes do peso combinado da composição de poliol e do agente de sopro.

22. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que a composição de poliol também compreende um poliol iniciado com toluenodiamina, um poliol iniciado com base em Mannich, um poliol iniciado com metilenodifenilamina, um poliol iniciado com condensado de fenol-acetona ou um poliol iniciado com condensado de fenol-formaldeído.

23. Um processo de acordo com a reivindicação 12, em que o agente de sopro físico compreende ácido fórmico e um hidrocarboneto seleccionado entre butano, pentano, ciclopentano, hexano, ciclo-hexano e heptano, e os seus isómeros.

24. Um laminado que compreende a espuma de isocianurato de qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

Lisboa, 16 de Outubro de 2008

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- | | |
|----------------|----------------|
| • US 4417002 A | • US 3470118 A |
| • US 5143945 A | • US 3686101 A |
| • US 5286758 A | • US 4046721 A |
| • US 5214676 A | • US 1922458 A |
| • US 5478494 A | • US 4883826 A |
| • US 5770635 A | • US 4939162 A |
| • US 5762822 A | • US 5120815 A |
| • US 5883146 A | • EP 0735039 A |
| • US 3497465 A | • US 2646468 A |
| • US 2638473 A | • US 3215652 A |
| • US 2938884 A | |

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- WURTZ, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Publishers, Inc, 1951, vol. 7, 257-262