

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 100.437

REQUERENTE: DOW MITSUBISHI KASEI LTD., japonesa, industrial, com sede em 2-1, Shibaura 1-chome, Minato-ku, Tokyo 105, Japão

EPÍGRAFE: "COMPOSIÇÃO DE POLI-ISOCIANATO"

INVENTORES: SHIGERU YAMAGUCHI, HIDROAKI KATANO e TETSUYA TANAKA, residentes no Japão

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

"COMPOSIÇÃO DE POLI-ISOCIANATO"

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a uma composição de poli-isocianato que inclui 0,1% em peso ou mais e menos de 10% em peso de um composto silicato dissolvido ou disperso em pelo menos um tipo de composto poli-isocianato seleccionado do grupo constituído por oligómeros de di-isocianato de difenilmetano contendo 20 a 60% em peso de di-isocianato de difenilmetano e os seus derivados. Esta composição apresenta uma excelente estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas.



ÂMBITO TÉCNICO

O presente invento diz respeito a uma composição de poli-isocianato que apresenta uma excelente estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas.

Os poli-isocianatos, por ex., poli-isocianato de polifenilo e polimetileno (no que se segue referido como "MDI polimérico" ou "C-MDI") são utilizados em muitas aplicações, tais como em membros interiores de automóveis, por exemplo em puxadores e almofadas de instrumentos, em bens de uso diário como em adesivos, em electrodomésticos, como materiais de isolamento térmico para frigoríficos eléctricos, como materiais para paredes externas por exemplo em painéis laterais, como materiais de isolamento térmico para a construção, por exemplo em estores e portas de isolamento térmico, como materiais estruturais de isolamento térmico, por exemplo em tubos e reservatórios, etc.

TÉCNICA ANTERIOR

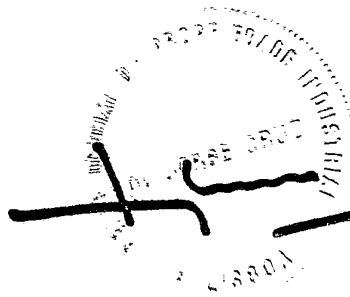
Devido à ampla gama de utilizações de MDI polimérico e dos seus derivados, estes materiais são usados para a produção de muitos produtos de poliuretano e, por conseguinte, embora exista uma ampla gama de condições de armazenamento da matéria-prima destes produtos, são poucas as fábricas ou complexos industriais onde as condições de armazenamento destas substâncias em tambores, barris, ou outros são supervisionadas com todo o rigor. Em particular, no caso de processos de formação de espuma in situ, tal como no caso de formação de espuma por pulverização, não é realizado um controlo da temperatura em condições normais. Por conseguinte, durante o Inverno, a temperatura de armazenamento da matéria-prima é frequentemente de cerca de -10°C , mesmo em locais que não as regiões onde o frio se faz sentir de modo



particularmente rigoroso. Os estudos e desenvolvimentos relativos à melhoria das condições de estabilidade durante o armazenamento de MDI polimérico e dos seus derivados prosseguem em larga escala, e os produtores de isocianato puseram à venda grandes quantidades de MDI polimérico com uma viscosidade de 160 centipoises (no que se segue referida como "cps") ou mais a 25°C, que apresenta uma excelente estabilidade de armazenamento a -10°C e que não está sujeito a qualquer processo de separação de cristais e processos semelhantes.

Todavia, o MDI polimérico de baixa viscosidade com uma viscosidade a 25°C não superior a 160 cps, especialmente entre 90 e 130 cps, contém uma grande quantidade de di-isocianato de difenilmetano (no que se segue referido como "MDI") com um ponto de fusão de 38°C, e sete MDI separa-se a uma temperatura baixa com um valor próximo de -10°C, surgindo por conseguinte problemas quanto à sua estabilidade de armazenamento.

Além disso, e em consequência das restrições governamentais relativas ao gás freon, impostas em 1990, haverá uma procura crescente de MDI polimérico, que apresenta uma baixa viscosidade e uma excelente estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas. Além disso, os poli-isocianatos apresentando apenas uma excelente estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas são urgentemente necessárias para os produtores de plásticos celulares. Todavia, não se conhecem aditivos solúveis em MDI polimérico que consigam inibir as alterações de reactividade e das propriedades das resinas de poliuretano que se obtêm a partir daquele para valores mínimos sem reduzirem grandemente o teor de isocianato (no que se segue referido como "teor de NCO" ou "% de NCO").



Além disso, o MDI polimérico contém um dímero com uma concentração não inferior a um valor pré-determinado, que não é solúvel em poli-isocianato incluindo grupos isocianato mutuamente ligados, e a estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas do MDI polimérico é também influenciada por esse valor de concentração. Uma vez que este dímero é frequentemente produzido quando a temperatura é aumentada, têm sido prestada grande atenção ao armazenamento deste MDI polimérico, sendo urgentemente necessário o desenvolvimento de um isocianato com uma temperatura de armazenamento que seja tão baixa quanto possível.

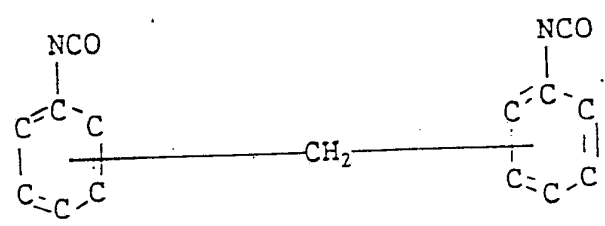
APRESENTAÇÃO DO INVENTO

Os presentes inventores levaram a cabo aturadas investigações, de que resultou a descoberta de que uma composição incluindo um composto poli-isocianato ao qual é adicionado um composto silicato apresenta uma estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas particularmente boa, desse modo verificando as condições pretendidas para o invento.

O presente invento proporciona uma composição de poli-isocianato que inclui 0,1% em peso ou mais 10% em peso de um composto silicato dissolvido ou disperso em pelo menos um tipo de composto poli-isocianato seleccionado do grupo constituído por oligómeros de di-isocianato de difenilmetano contendo 20 a 60% em peso de di-isocianato de difenilmetano e seus derivados.

MELHOR FORMA DE REALIZAR O INVENTO

O presente invento será explicado de forma pormenorizada a seguir. Os compostos poli-isocianato do presente invento são oligómeros de MDI contendo 20 a 60% em peso de MDI (com a seguinte fórmula estrutural)



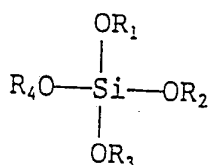
ou seus derivados. O MDI é, de preferência, contido num composto poli-isocianato numa quantidade situada entre 40 e 57% em peso, de preferência entre 45 e 54% em peso. Além disso, como derivados dos oligómeros de MDI, podem referir-se uma substância modificada por carbodi-imida na qual foi introduzida uma ligação carbodi-imida, e uma substância modificada por poliol com um grupo isocianato deixado na extremidade por reacção de um isocianato e de um poliol, e outros análogos. Como poliol a ser usado numa modificação por intermédio de poliol, podem ser usados todos os polióis usados na produção dos poliuretanos usuais. Estes compostos poli-isocianato podem ser usados isoladamente ou em combinação. O MDI polimérico é um produto polimérico do MDI atrás descrito, que apresenta um valor de % de NCO entre 28 e 32% e uma viscosidade a 25°C inferior a 2500 cps.

Em seguida, explicar-se-á o composto silicato usado no presente invento.

O composto silicato no presente invento é um oligómero de silicato obtido por intermédio da policondensação de tetra-alcoxi-silano ou da hidrólise do tetra-alcoxi-silano a uma taxa de hidrólise até 65%, seguida da policondensação do tetra-alcoxi-silano assim hidrolisado. Além disso, o composto silicato inclui também compostos silicato modificados obtidos por reacção do oligómero de silicato com um composto de hidrogénio activo com um peso molecular não inferior a 80 e inferior a 500 e um grupo

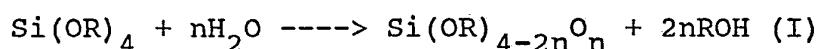


funcional, numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 1 e 15, ou por reacção de um oligómero de silicato com um composto contendo hidrogénio activo com um peso molecular não inferior a 500 contendo 2 ou menos grupos funcionais numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 10 e 100. Os tetra-alcoxi-silanos são compostos representados pela fórmula,

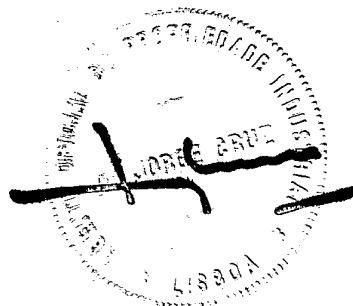


em que os grupos R_1 a R_4 podem ser iguais ou diferentes e representam, independentemente um do outro, um grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo ou octilo, que pode estar substituído com um grupo arilo, ariloxi ou outro semelhante.

Um oligómero de silicato pode ser obtido submetendo o monómero de tetra-alcoxi-silano atrás descrito a hidrólise e a policondensação. A reacção tem lugar de acordo com a seguinte fórmula de reacção (I). Um oligómero é produzido adicionando uma quantidade necessária de água ácida, neutra ou alcalina a um monómero de tetra-alcoxi-silano e eliminando o álcool produzido pela reacção (este é produzido numa quantidade de 2 vezes moles a quantidade de água adicionada). Por "taxa de hidrólise do oligómero de silicato" entende-se o valor calculado de acordo com a equação (II), e a quantidade de água a ser adicionada é determinada de acordo com a taxa de hidrólise desejada.



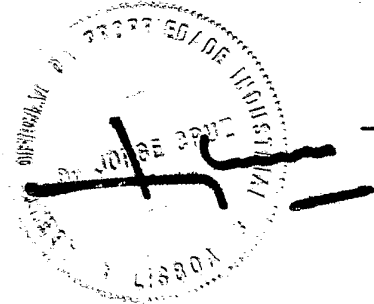
$$\text{taxa de hidrólise em \%} = 2n/4 \times 100 = n/2 \times 100 \quad (\text{II})$$



Isto é, quando a totalidade dos 4 grupos alcoxi de um tetra-alcoxi-silano é hidrolisada, a taxa de hidrólise do tetra-alcoxi-silano corresponde a 100%, e quando 2 grupos alcoxi do tetra-alcoxi-silano são hidrolisados, a taxa de hidrólise do tetra-alcoxi-silano corresponde a 50%. Embora o tetra-alcoxi-silano possa ser hidrolisado a um valor da taxa de hidrólise que pode ir até 100%, 100% de produto hidrolisado representam SiO_2 completamente solidificado, um produto com uma taxa de hidrólise superior a 70% é um sólido ou gel gelatinoso, e um produto com uma taxa de hidrólise até 65 a 70% apresentando uma alta viscosidade reage adicionalmente com uma pequena quantidade de humidade no ar a ser gelificado, de modo que a estabilidade de armazenamento é afectada e o manuseamento se torna muito difícil. Consequentemente, preferem-se oligómeros de silicato com uma taxa de hidrólise entre 0 (i.e monómero de tetra-alcoxi-silano) e 65% no presente invento, de preferência aqueles que apresentam uma taxa de hidrólise entre 0 e 60%.

Além disso, como outros compostos silicato, pode ser usado um composto silicato modificado obtido por reacção do oligómero de silicato atrás descrito com um composto contendo hidrogénio activo com um peso molecular não inferior a 80 e inferior a 500 contendo um grupo funcional, numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 1 e 15, ou por reacção de um oligómero de silicato com um composto contendo hidrogénio activo com um peso molecular igual ou superior a 500, de preferência entre 500 e 2000, contendo 2 ou menos grupos funcionais, numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 10 e 100.

Como composto contendo hidrogénio activo aqui utilizado, podem ser referidos os seguintes compostos I a IV.



Compostos com um peso molecular igual ou superior a 80 e inferior a 500

I. Alcoóis monovalentes

Como alcoóis monovalentes com um peso molecular igual ou superior a 80 e inferior a 500, de preferência possuindo um anel aromático, podem ser referidos, por ex., fenol, álcool benzílico, 2-fenoxietanol, 2,4-dimetilfenol e outros análogos.

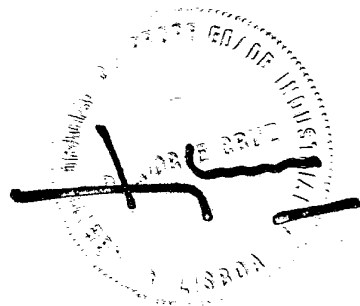
II. Alcoóis da série dos poliéteres

Os compostos incluem alcoóis monovalentes ou ácidos carboxílicos monovalentes aos quais é adicionado um óxido de alcileno, sendo o peso molecular dos referidos compostos ajustado de modo a situar-se na gama de valores entre 80 e 500. Como alcoóis monovalentes podem ser referidos, por ex., metanol, etanol, propanol, fenol, álcool benzílico e outros semelhantes. Como ácidos carboxílicos monovalentes podem ser referidos, por ex., ácido fórmico, ácido acético, ácido butírico, ácido benzóico e outros semelhantes. Como óxidos de alcileno podem ser referidos, por ex., óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno e outros semelhantes.

Compostos com um peso molecular igual ou superior a 500

III. Alcoóis da série dos poliéters

1. Alcoóis com um grupo funcional: alcoóis incluindo um álcool monovalente ou um ácido carboxílico monovalente com um óxido de alcileno adicionado numa quantidade de pelo menos 6 moles ou mais, de preferência 10 moles ou mais, sendo o



peso molecular dos referidos alcoóis ajustado para um valor igual ou superior a 500, de preferência entre 500 e 1500.

Como álcool monovalente, ácido carboxílico monovalente e óxido de alcileno podem ser usados, respectivamente, aqueles que foram descritos em II.

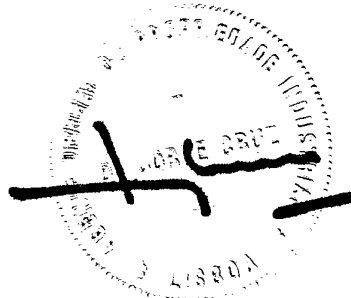
2. Alcoóis com 2 grupos funcionais: alcoóis incluindo um álcool divalente ou um ácido carboxílico divalente aos quais é adicionado um óxido de alcileno numa quantidade de pelo menos 8 moles ou mais, de preferência 10 moles ou mais, sendo o peso molecular dos referidos alcoóis ajustado para um valor igual ou superior a 500, de preferência na gama de valores entre 800 e 2000. Como alcoóis divalentes podem ser referidos, por ex., etileno glicol, propileno glicol, butanodiol, bisfenol A, hidroxiquinona, catecol e outros semelhantes. Como ácidos carboxílicos divalentes podem ser referidos, por ex., ácido maleico, ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido de dímero e outros semelhantes. Como óxido de alcileno podem ser usados os mesmos compostos que foram descritos em II.

IV. Alcoóis da série dos poliésteres

Alcoóis obtidos submetendo um ácido carboxílico divalente e um álcool divalente a uma reacção de esterificação e através dela ajustando o peso molecular para um valor igual ou superior a 500, de preferência na gama de valores entre 1000 e 2000. Como ácido carboxílico divalente podem ser usados os mesmos compostos que foram descritos em III. Como álcool divalente podem ser também usados os alcoóis descritos em III e os alcoóis divalentes a que foi adicionado um óxido de alcileno.

Quando o composto de hidrogénio activo é um poliol ou um álcool de poliéster, após a sua reacção com um composto silicato, o produto de reacção fica gelatinizado ou solidificado, de forma que este composto de hidrogénio activo não pode ser utilizado. Além disso, um composto de hidrogénio activo com um peso molecular inferior a 80 contendo um grupo funcional, ou aqueles que têm um peso molecular inferior a 500 e contêm 2 ou menos grupos funcionais, não podem ser usados porque o reagente oligómero de silicato não é compatível com isocianato e separa-se.

A reacção de um composto de hidrogénio activo e de um oligómero de silicato é adequadamente levada a cabo a) numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos situada de preferência entre 1 e 15, em especial entre 3 e 15 no caso de um composto de hidrogénio activo com um peso molecular igual ou superior a 80 e inferior a 500 contendo um grupo funcional, e b) numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos de preferência entre 10 e 100, em especial entre 15 e 80 no caso de um composto de hidrogénio activo com um peso molecular igual ou superior a 500 contendo 2 ou menos grupos funcionais. A proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos aqui referida é um valor representado pela seguinte equação (III).



$$\frac{\text{número de grupos alcoxi}}{\text{número de hidrogénios activos}} =$$

$$\frac{\text{equivalente de grupo alcoxi x quantidade de oligómero de silicato usado}}{\text{equivalente de hidrogénio x quantidade de composto activo tendo hidrogénio activo utilizado}} \quad (\text{III})$$

Por "equivalente de grupo alcoxi" aqui referido entende-se o número de grupos alcoxi num oligómero de silicato. Quando R representa um grupo metilo na equação (I), o equivalente de grupo alcoxi é dado pela equação (IV).

$$\text{equivalente de grupo alcoxi} = \frac{4 - 2n}{28 + 31 \times (4 - 2n) + 16 \times n} \quad (\text{IV})$$

Quando a taxa de hidrólise é de 40%, n é igual a 0,8, de modo que o equivalente de grupo alcoxi tem o valor de 0,0208. Por "equivalente de hidrogénio activo" entende-se o número de hidrogénios em 1 g de um composto contendo hidrogénio activo, e é dado por intermédio do número de hidroxilos deste composto contendo hidrogénio activo de acordo com a seguinte equação (V).

$$\text{equivalente de hidrogénio activo} = \frac{\text{número de hidroxilos}}{56110} \quad (\text{V})$$

O equivalente de hidrogénio activo de um composto contendo hidrogénio activo com um número de hidroxilos de 112 é de 0,0020.

De acordo com a descrição anterior, se a taxa de hidrólise de um oligómero de silicato e o número de hidroxilos de um composto contendo hidrogénio activo forem conhecidos, as conversões de ambos os compostos são determinadas. O processo de reacção para estes compostos pode ser classificado como se segue:

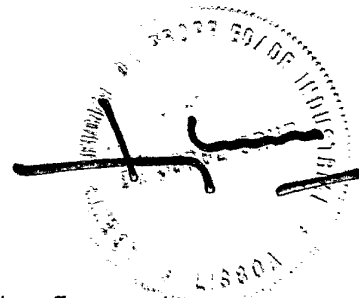
1. Uma quantidade pré-determinada de um oligómero de silicato e uma quantidade pré-determinada de um composto contendo hidrogénio activo são introduzidas num recipiente de reacção, sendo a mistura obtida aquecida a uma temperatura entre 60 e 140°C sob uma atmosfera de azoto e o álcool produzido pela reacção eliminado. Embora a reacção deva ser levada a cabo até terem sido eliminados os hidrogénios activos livres, i.e. até a quantidade de álcool produzido se tornar equimolar ou alcançar um valor superior ao número de hidrogénios activos adicionados, o álcool produzido numa quantidade equimolar ou superior ao número de hidrogénios adicionados não deve ser removido em excesso, porque este álcool é um álcool produzido pela condensação de oligómeros de silicato. A eliminação excessiva de um álcool significa o mesmo que aumentar a taxa de hidrólise de um oligómero de silicato, e um aumento excessivo da hidrólise de um oligómero de silicato provoca a gelificação ou solidificação da mistura líquida de reacção. Nem sempre é necessário utilizar um catalisador quando se leva a cabo a reacção. Se se usar um catalisador, podem ser utilizados um catalisador de esterificação e um catalisador de permuta de éster usuais, por ex., alquil-estanho, acetato de magnésio, acetato de cálcio, éster titânico e outros semelhantes.



2. Uma quantidade pré-determinada de um oligômero de silicato e uma quantidade pré-determinada de um composto contendo hidrogénio activo são introduzidas num recipiente de reacção e a mistura obtida é aquecida a uma temperatura entre 40 e 120°C sob pressão reduzida, após o que o álcool produzido pela reacção é eliminado. Ao álcool produzido e ao catalisador a ser usado pode aplicar-se aquilo que foi referido no parágrafo 1. anterior.

Um oligômero de silicato e um composto com um peso molecular igual ou superior a 80 e inferior a 500 contendo um hidrogénio activo são feitos reagir de preferência numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 1 e 15, em especial entre 3 e 15. Se esta proporção for inferior a 1, permanece um álcool e este álcool reage com um isocianato, de modo que estes compostos não podem ser misturados, Se, pelo contrário, essa proporção exceder 15, a quantidade de composto contendo hidrogénio activo é tão pequena que o produto da reacção não fica dissolvido num isocianato. Além disso, um oligômero de silicato e um composto com um peso molecular igual ou superior a 500 contendo 1 ou 2 hidrogénios activos são feitos de preferência reagir numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos entre 10 e 100, em especial entre 15 e 18. Se esta proporção for inferior a 10, a quantidade de composto contendo hidrogénio activo é tão grande que o produto de reacção gelifica ou solidifica. pelo contrário, se essa proporção exceder 100, a quantidade de composto contendo hidrogénio activo é tão pequena que o produto de reacção não fica dissolvido num isocianato.

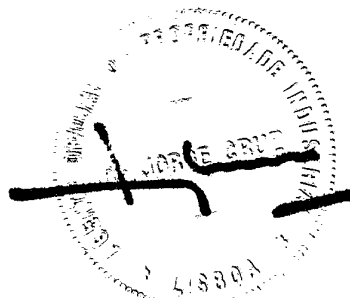
O composto silicato modificado do presente invento, que é obtido por reacção de um oligômero de silicato e de um composto contendo hidrogénio activo de um modo tal como foi descrito anteriormente, apresenta uma viscosidade entre 0,001 e 1000 poise



medida a 25°C com um viscómetro de rotação, e tem a característica de não possuir substancialmente hidrogénios activos porque não ocorreu uma reacção do composto silicato com um isocianato nos exemplos de execução adiante descritos. No presente invento, um composto silicato modificado preferido é um composto que apresenta uma viscosidade entre 0,001 e 100 poise, com maior preferência ainda que apresenta uma viscosidade entre 0,01 e 5 poise.

Um composto silicato do presente invento tal como foi atrás descrito pode ser transformado numa composição estabilizada normal dissolvendo-o em poli-isocianato ou decompondo-o. No presente invento, a taxa de mistura do composto silicato em poli-isocianato situa-se na gama de valores entre valores iguais ou superiores a 0,1% em peso e valores inferiores a 10% em peso, de preferência na gama de valores entre 0,2% em peso e 5% em peso do composto silicato com base no peso do poli-isocianato. Se esta taxa for inferior a 0,1% em peso, a estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas da composição diminui e o efeito da adição do composto silicato é menos acentuado. Pelo contrário, se a taxa for superior a 10% em peso, o abaixamento da resistência à água da composição obtida torna-se problemático. Isto é, devem ser tomadas grandes precauções relativamente à água quando do armazenamento e manuseamento da mistura líquida obtida. Em especial, o composto silicato é mais reactivo relativamente à água do que o isocianato e, por conseguinte, o composto silicato reage facilmente com a humidade do ar produzindo sílica (SiO_2) insolúvel. Além disso, podem ser usados um outro isocianato, um surfactante de silicone e um solvente orgânico, todos solúveis nesta mistura líquida, podendo qualquer uma destas substâncias ser adicionada à mistura líquida.

No que se segue, o presente invento será explicado com referência a exemplos de execução e a exemplos comparativos, mas



o presente invento não está limitado a estes exemplos de execução.

Exemplos 1 a 10, Exemplos Comparativos 1 a 13

Vários compostos poli-isocianato com as composições indicadas no Quadro 1 e aditivos tais como compostos silicato também indicados no Quadro 1 foram misturados a fim de proporcionar composições de poli-isocianato, e as propriedades das composições de poli-isocianato assim obtidas foram avaliadas. Os resultados da avaliação são apresentados no Quadro 1.

Os símbolos o, # e x no teste de solubilização no Quadro 1 indicam, respectivamente, um resultado de teste de solubilização obtido por intermédio de uma inspecção visual. o indica um estado de solubilização, # um estado de dispersão média e x um estado de separação. De acordo com estes critérios, o estado em que um composto silicato e um poli-isocianato estão separados um do outro formando 2 camadas é considerado um estado separado, e o estado em que a humidade do ar é misturada durante a mistura de um composto com um aditivo e o silicato modificado é hidrolisado, dando origem apenas a SiO_2 sólido é considerado um estado de solubilização.

Além disso, relativamente à estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas das composições, introduziu-se uma mistura líquida num recipiente hermeticamente fechado e armazenou-se durante um período entre uma semana e um mês numa atmosfera a -10°C , após o que se verificou visualmente se tinha ocorrido a separação de cristais ou de outros materiais. o indica um estado em que não se observou nem separação de cristais nem turbidez, # um estado em que não ocorreu separação de cristais mas em que se observa turbidez, ou em que o composto silicato se



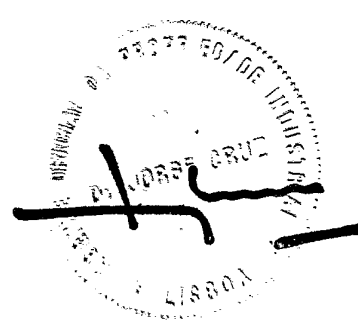
encontrava disperso e se reconheceu a existência de turbidez, e x
um estado em que se observou separação de cristais.

Quadro 1

	Composto Poli-isocianato			Composto Adicionado		Teste de Solubilização	Estabilidade de Armazenamento a Baixas Temperaturas -10°C	
	Teor de MDI (%)	Teor de dímero (%)	Viscosidade cps 25°C	Nome	Carga pep		2 semanas	um mês
Exemplo Comparativo 1	42,6	0,7	178	-	-	-	o	#
Exemplo 1	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 2	46,0	0,7	138	-	-	-	x	x
Exemplo Comparativo 3	47,0	0,7	129	-	-	-	x	x
Exemplo Comparativo 4	idem	idem	idem	xileno	2,0	o	x	x
Exemplo Comparativo 5	idem	idem	idem	CLP	2,0	o	x	x
Exemplo 2	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 6	51,2	0,7	95	-	-	-	x	x
Exemplo 3	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 7	54,1	0,7	78	-	-	-	x	x
Exemplo 4	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 8	57,0	0,7	65	-	-	-	x	x
Exemplo 5	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	#
Exemplo Comparativo 9	59,8	0,7	55	-	-	-	x	x
Exemplo 6	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	#
Exemplo 7	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	5,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 10	62,7	0,7	47	silicato de tetraetilo	5,0	o	x	x
Exemplo Comparativo 11	22,0	0,7	1600	-	-	-	o	#
Exemplo 8	idem	idem	idem	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 12	40,4	0,9	202	-	-	-	#	x
Exemplo 9	40,4	0,9	202	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o
Exemplo Comparativo 13	43,2	1,2	161	-	-	-	x	x
Exemplo 10	43,2	1,2	161	silicato de tetraetilo	1,0	o	o	o

CLP: fosfato de tricloroetilo

Carga: pep = partes em peso (com base em 100 pep de poli-isocianato)



Exemplos 11 a 26

Diversos compostos alcoxi-silano indicados no Quadro 2 foram adicionados ao composto poli-isocianato utilizado no Exemplo Comparativo 3 a fim de darem origem a composições de poli-isocianato, e as propriedades das composições de poli-isocianato assim obtidas foram avaliadas. Os resultados da avaliação são apresentados no Quadro 2.

Quadro 2

	Composto Silicato		Teste de Solubilização	Estabilidade de Armazenamento a Baixas Temperaturas -10°C	
	Nome	Carga pep			
				2 semanas	um mês
Exemplo Comparativo 3	nada foi adicionado	-	-	x	x
Exemplo 11	silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40%	2,0	#	#	#
Exemplo 12	silicato de tetraetilo	0,1	o	o	o
Exemplo 13		0,5	o	o	o
Exemplo 14		2,0	o	o	o
Exemplo 15		5,0	o	o	o
Exemplo 16		9,5	o	o	o
Exemplo 17	silicato de tetraetilo com uma taxa de hidrólise de 40%	2,0	#	#	#
Exemplo 18	silicato de tetrapropilo	0,5	o	o	o
Exemplo 19		2,0	o	o	o
Exemplo 20		5,0	o	o	o
Exemplo 21	silicato de tetrabutilo	0,5	o	o	o
Exemplo 22		2,0	o	o	o
Exemplo 23		5,0	o	o	o
Exemplo 24	silicato de tetraisoamilo	0,5	o	o	o
Exemplo 25		2,0	o	o	o
Exemplo 26	silicato de 2-fenoxietilo	2,0	o	o	o

Exemplo de Preparação 1

Um oligômero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40% e uma adição de poliol de poliéter polimerizado de óxido de etileno (no que se segue referido abreviadamente como "OE") e óxido de propileno (no que se segue referido abreviadamente como "OP") (OE/OP = 60/40% em peso, peso molecular 1400, valor de hidroxilos 80) foram introduzidos num recipiente de reacção numa proporção do número de grupos alquilo/número de hidrogénios activos = 20, aquecidos sob uma atmosfera de azoto, feitos reagir a uma temperatura de 100°C, e o álcool produzido foi eliminado por meio de destilação, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 0,13 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido e do poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 2

Os mesmos compostos do Exemplo de Preparação 1 foram introduzidos num recipiente de reacção com a mesma taxa de reacção do Exemplo de Preparação 1, aquecidos a uma temperatura entre 80 e 100°C sob uma pressão reduzida entre 3 e 10 mmHg, e o álcool metílico produzido no decurso da reacção foi eliminado, de modo a obter-se um composto silicato com apresentando uma viscosidade de 0,14 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido e do poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 3

Um oligômero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40% e álcool de poliéter (peso molecular 700, valor



de hidroxilos 80) obtido por adição de OE a n-butanol foram feitos reagir sob pressão reduzida tal como no Exemplo de Preparação 2 numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos = 25, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 0,25 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 4

Os mesmos compostos do Exemplo de Preparação 3 foram feitos reagir sob uma pressão reduzida tal como no Exemplo de Preparação 1, numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos = 4, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 0,18 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 5

Um oligómero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40% e uma adição de poliol de poliéter polimerizado de OE e OP (OE/OP = 60/40% em peso, peso molecular 1400, valor de hidroxilos 80) foram introduzidos num recipiente de reacção numa proporção do número de grupos alquilo/número de hidrogénios activos = 20, aquecidos sob uma atmosfera de azoto, feitos reagir a uma temperatura de 100°C, e o álcool produzido foi eliminado por meio de destilação, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 2,10 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 6

Os mesmos compostos do Exemplo de Preparação 5 foram introduzidos num recipiente de reacção com a mesma taxa de reacção do Exemplo de Preparação 5, aquecidos a uma temperatura entre 80 e 100°C sob uma pressão reduzida entre 3 e 19 mmHg, e o álcool metílico produzido pela reacção foi eliminado, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 2,10 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 7

Um oligómero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 50% e um álcool de poliéter (peso molecular 700, valor de hidroxilos 80) obtido por adição de OE a n-butanol foi feito reagir sob uma pressão reduzida como no Exemplo de Preparação 6 numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos = 25, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 2,00 p. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo de Preparação 8

Um oligómero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40% e um álcool de poliéster (peso molecular 2000, valor de hidroxilos 56) obtido por reacção de ácido adípico e 1,4-butanodiol foi feito reagir sob uma pressão reduzida como no Exemplo de Preparação 6 numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos = 20, de modo a obter-se um composto silicato apresentando uma viscosidade de 1,70 p. O

resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo Comparativo 14

Os mesmos compostos do Exemplo de Preparação 2 foram feitos reagir de modo análogo ao do Exemplo de Preparação 2 numa proporção do número de grupos alquilo/número de hidrogénios activos = 200, de modo a obter-se um composto silicato. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Exemplo Comparativo 15

Um oligómero de silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40% e um álcool de poliéter preparado por adição de OE a n-butanol (peso molecular 350, valor de hidroxilos 160) foram feitos reagir de modo análogo ao do Exemplo de Preparação 2, de modo a obter-se um composto silicato. O resultado obtido por mistura do composto silicato assim obtido com o poli-isocianato do Exemplo Comparativo 3 é indicado no Quadro 3.

Quadro 3

	Composto Silicato		Teste de Solubilização	Estabilidade de Armazenamento a Baixas Temperaturas -10°C	
	Nome	Cargas		2 semanas	um mês
Exemplo Comparativo 3	nada foi adicionado	-	-	x	x
Exemplo 27	composto silicato Exemplo de Preparação 1	2,0	#	#	#
Exemplo 28	composto silicato Exemplo de Preparação 2	2,0	#	#	#
Exemplo 29	composto silicato Exemplo de Preparação 3	2,0	#	#	#
Exemplo 30	composto silicato Exemplo de Preparação 4	2,0	#	#	#
Exemplo 31	composto silicato Exemplo de Preparação 5	2,0	#	#	#
Exemplo 32	composto silicato Exemplo de Preparação 6	2,0	#	#	#
Exemplo 33	composto silicato Exemplo de Preparação 7	2,0	#	#	#
Exemplo 34	composto silicato Exemplo de Preparação 8	2,0	#	#	#
Exemplo Comparativo 14	composto silicato Exemplo Comparativo 1	2,0	x	-	-
Exemplo Comparativo 15	composto silicato Exemplo Comparativo 1	2,0	x	-	-

Exemplos 35 a 47, Exemplo Comparativo 16

Obtiveram-se composições de poli-isocianato adicionando diversos compostos silicato indicados no Quadro 4 a um composto poli-isocianato com um teor de MDI de 48,3% e apresentando uma viscosidade de 119 cps (25°C). Os resultados da avaliação destas composições são indicados no Quadro 4.

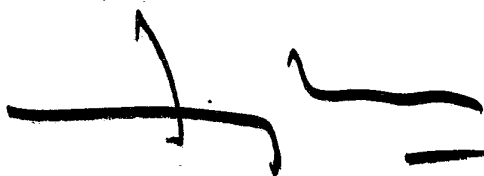
Quadro 4

	Composto Silicato		Teste de Solubilização	Estabilidade de Armazenamento a Baixas Temperaturas -10°C	
	Nome	Cargas		2 semanas	um mês
Exemplo Comparativo 3	nada foi adicionado	-	-	x	x
Exemplo 35	silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40%	2,0	#	#	#
Exemplo 36	silicato de tetraetilo	0,5	o	o	o
Exemplo 37		2,0	o	o	o
Exemplo 38		5,0	o	o	o
Exemplo 39	silicato de tetrametilo com uma taxa de hidrólise de 40%	2,0	#	#	#
Exemplo 40	silicato de tetrapropilo	0,5	o	o	o
Exemplo 41		2,0	#	o	o
Exemplo 42		5,0	o	o	o
Exemplo 43	silicato de tetrabutilo	0,5	o	o	o
Exemplo 44		2,0	o	o	o
Exemplo 45		5,5	o	o	o
Exemplo 46	silicato de tetraisoamilo	0,5	o	o	o
Exemplo 47		5,0	o	o	o

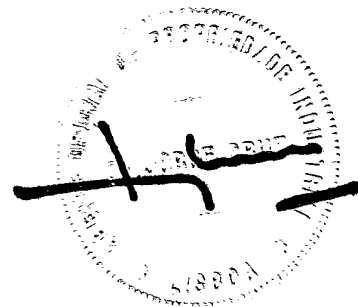
APLICAÇÃO INDUSTRIAL

De acordo com o presente invento, proporciona-se uma composição de poli-isocianato apresentando uma excelente estabilidade de armazenamento a baixas temperaturas, e o presente invento contribuirá grandemente para o domínio técnico da produção de resinas de poliuretano e outras semelhantes, onde esta composição é utilizada.

Lisboa, 30 de Abril de 1992



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



REIVINDICAÇÕES

1ª - Composição de poli-isocianato, caracterizada por compreender 0,1% em peso ou mais e menos de 10% em peso de um composto silicato dissolvido ou disperso em pelo menos um tipo de composto poli-isocianato seleccionado do grupo constituído por oligómeros de di-isocianato de difenilmetano contendo 20 a 60% em peso de di-isocianato de difenilmetano e os seus derivados.

2ª - Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o teor de di-isocianato de difenilmetano no composto poli-isocianato se situar na gama de valores entre 40 e 57% em peso.

3ª - Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por os derivados dos oligómeros de di-isocianato de difenilmetano serem substâncias modificadas por carbodi-imida com uma ligação carbodi-imida introduzida recorrendo a um catalisador fosfórico e substâncias modificadas por poliol com um grupo isocianato deixado na extremidade por meio da reacção de um isocianato e de um poliol.

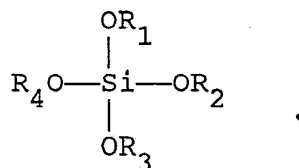
4ª - Composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o composto silicato ser um oligómero de silicato obtido pela policondensação de tetra-alcoxi-silano ou pela hidrólise de tetra-alcoxi-silano numa taxa de hidrólise até 65% seguida da policondensação do tetra-alcoxi-silano assim hidrolisado, ou um composto silicato modificado obtido por reacção do referido oligómero de silicato e de um composto de hidrogénio activo com um peso molecular igual ou superior a 80 e inferior a



500 contendo um grupo funcional numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos de 1 a 15, ou por reacção do oligómero de silicato e de um composto contendo hidrogénio activo com um peso molecular igual ou superior a 500 contendo 2 ou menos grupos funcionais numa proporção do número de grupos alcoxi/número de hidrogénios activos de 10 a 100.

5ª - Composição de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado por a taxa de hidrólise ser igual ou inferior a 60%.

6ª - Composição de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado por o tetra-alcoxi-silano ser um composto representado pela seguinte fórmula



em que R_1 a R_4 podem ser iguais ou diferentes e representam independentemente uns dos outros um grupo alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo ou octilo, que pode estar substituído com um grupo arilo, um grupo ariloxi, ou outros análogos.

Lisboa, 30 de Abril de 1992

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