



INPI
INSTITUTO
NACIONAL
DA PROPRIEDADE
INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0813335-2

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0813335-2

(22) Data do Depósito: 16/06/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 23/12/2014

(51) Classificação Internacional: C07C 215/14; C07F 7/00; C08G 18/08; C08G 18/10; C08G 18/12; C08G 18/22; C08G 101/00.

(52) Classificação CPC: C07C 215/14; C07F 7/003; C08G 18/0885; C08G 18/10; C08G 18/12; C08G 18/22; B01J 2531/0238; C08G 2101/0083.

(30) Prioridade Unionista: GB 0722462.9 de 16/11/2007; GB 0711734.4 de 18/06/2007.

(54) Título: MÉTODO PARA FABRICAR UM COMPOSTO DE POLIURETANO

(73) Titular: DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED. Endereço: DORF KETAL TOWER, D'MONTE STREET, ORLEM, MALAD (WEST), MUMBAÍ, MAHARASHTRA, ÍNDIA(IN), 400064

(72) Inventor: ARRAN ALEXANDER DICKON TULLOCH; DAVID JENKINS; JOSEPH ATKINSON; MARK ALEXANDER KENT; ALAN COOPER.

(87) Publicação PCT: WO 2008/155569 de 24/12/2008

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 05/11/2019, observadas as condições legais

Expedida em: 05/11/2019

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

RELATÓRIO DESCRITIVO**MÉTODO PARA FABRICAR UM COMPOSTO DE POLIURETANO**

A presente invenção refere-se ao uso de certos compostos orgânicos de metal, que são particularmente
5 estáveis à hidrólise, como catalisadores úteis na fabricação de compostos de poliuretano.

Materiais de poliuretano são feitos mediante reação em conjunto de um composto tendo mais de uma função de isocianato, isto é, um poliisocianato, com um composto
10 tendo mais de uma função de hidroxila, isto é, um poliol. Na maioria dos casos um catalisador é adicionado à mistura de reação para acelerar a reação e assegurar condições de reação completas e reproduzíveis. Uma variedade de catalisadores é conhecida e utilizada para fabricação de
15 poliuretano, os mais comuns sendo compostos de estanho ou mercúrio e também compostos de amina orgânica. Em muitas aplicações, catalisadores de metal são preferidos porque são eficientes e muito eficazes. Embora o uso de catalisadores de metal pesado em artigos de poliuretano
20 possa não ser desejável agora, os metais alternativos têm desvantagens, particularmente em vida de armazenagem e estabilidade à hidrólise. Compostos de titânio, em particular, têm o potencial de oferecer alternativas econômicas que são de baixa toxicidade em comparação com
25 mercúrio, por exemplo. Um problema com compostos de titânio e outros metais como alumínio, zircônio, etc., é que são catalisadores muito eficazes, porém rapidamente hidrolisaram na presença de água em compostos menos cataliticamente ativos ou inativos.

30 Alguns compostos de poliuretano, como espumas, são

feitos de uma mistura de reação à qual se adiciona uma pequena percentagem de água. Evidentemente em tal caso o catalisador deve ser estável na presença de água. Em outros casos a composição de polioliol de uma mistura de reação de poliuretano de duas partes contém água devido à natureza higroscópica de muitos polióis. É prática comum na cadeia de fornecimento de poliuretano fornecer uma formulação de poliuretano de duas partes a um usuário final na qual o catalisador já esteja presente, normalmente na parte que contém polioliol. O usuário mistura então as duas partes e molda a mistura antes de curar para formar um material de poliuretano. O polioliol, contendo o catalisador, deve ser, portanto estável durante o período a partir da fabricação até uso e esse pode ser um período de vários meses, dependendo da aplicação. Se a mistura de catalisador/polioliol não for estável então alterações na atividade de catalisador podem afetar muito a eficácia do catalisador e desse modo as propriedades do poliuretano curado. Portanto, é desejável utilizar como catalisador um composto de metal que é de toxicidade relativamente baixa em comparação com mercúrio ou estanho e que seja estável em contato com um polioliol durante um longo período de tempo, ainda que seja suficientemente ativo como catalisado para ser utilizado no lugar dos compostos atualmente utilizados.

É um objetivo de a invenção fornecer um composto que supere pelo menos alguns dos problemas com catalisadores da técnica anterior.

De acordo com a invenção os requerentes fornecem um método de fabricar uma composição de poliuretano mediante misturação de uma composição que contém um polioliol, um

composto de poliisocianato e um catalisador e permitir que a mistura cure para formar um poliuretano, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um composto de Ti, Zr, Hf, Al, Fe, Bi ou Sn que é estável hidroliticamente.

5 De acordo com um segundo aspecto da invenção, os requerentes fornecem um método de fabricar uma composição de poliuretano mediante misturação de uma composição que contém um poliol, um composto de poliisocianato e um catalisador e permitir que a mistura cure para formar um
10 poliuretano, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um complexo de um metal selecionado entre Ti, Zr, Hf, Al, Fe, Bi ou Sn e um ligante orgânico multidentado tendo:

- a) um número de sítios doadores aniônicos = x ;
- b) um número de sítios doadores neutros, capazes de
15 formar uma ligação de coordenada com o metal = y ;
- c) onde $x + y =$ de 5 a 8;
- d) x é de 2 a 4;
- e) a molécula de ligante é de um tamanho e conformação para permitir que cada um dos sítios doadores aniônicos e
20 sítios doadores neutros formem uma ligação com o mesmo átomo de metal; e

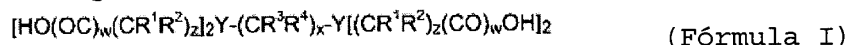
em que o complexo é neutro.

Preferivelmente, a molécula de formação de ligante tem uma estrutura na qual cada sítio doador está em uma posição
25 β ou γ em relação a pelo menos outro sítio doador. Em compostos preferidos, o complexo de metal - ligante tem uma estrutura na qual o número de ligações de ligante - metal é seis.

Os sítios doadores aniônicos compreendem,
30 preferivelmente, $-O^-$ ou $-N^-$. Os sítios doadores neutros

compreendem preferivelmente átomos N, O ou P, mais preferivelmente átomos N ou O.

Em uma modalidade preferida da invenção o catalisador compreende um composto orgânico-metal que é o produto de reação de um composto de um metal selecionado entre Ti, Zr, Hf, Al, Fe, Bi ou Sn com um composto que forma ligante tendo a seguinte fórmula:



na qual:

Y é selecionado entre P e N, porém é preferivelmente N;

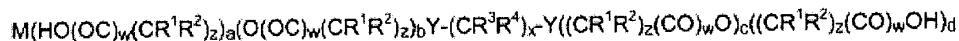
Cada um entre R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída;

Cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

X representa o número menor de átomos C entre os átomos Y e é 2 ou 3

Cada w é independentemente 0 ou 1.

Em uma modalidade adicional da invenção o catalisador compreende um composto orgânico-metal que tem a fórmula da fórmula II:



(Fórmula II)

na qual:

M é um átomo de metal selecionado entre Ti, Zr, Hf, Al, Fe e Sn

Y é selecionado entre P e N, porém é preferivelmente N;

Cada um entre R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou

arila substituída;

d e a são individualmente 0 ou 1,

b e c são individualmente 1 ou 2,

b + c = a valência de M,

5 a+b+c+d = 4,

cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

X representa o número menor de átomos C entre os átomos Y e é 2 ou 3

cada w é independentemente 0 ou 1.

10 O metal M é selecionado entre titânio, zircônio, háfnio, alumínio, ferro (III), bismuto e estanho (IV). Metais particularmente preferidos incluem titânio e zircônio, especialmente titânio.

Y representa oxigênio, nitrogênio ou fósforo, porém é
15 mais preferivelmente um átomo de nitrogênio. O átomo Y é capaz de formar uma ligação coordenada com o metal para estabilizar o complexo. Sem desejar ser limitado por teoria, acredita-se que a estrutura eletrônica de N seja particularmente suscetível à formação de tais ligações no
20 complexo.

Cada R^1 e R^2 podem ser iguais ou diferentes entre si. Isso significa também que nas fórmulas, I e II, cada uma das frações $(CR^1R^2)_2$ pode ser igual ou diferente. Podem ser selecionadas entre H, alquila, arila, alquila substituída
25 ou arila substituída. Quando R^1 e/ou R^2 é uma alquila ou alquila substituída, o grupo de alquila contém preferivelmente de 1 a 12, mais preferivelmente 1 a 8 átomos de carbono e pode ser reto ou ramificado. Quando R^1 e/ou R^2 é uma arila ou grupo de arila substituído então é
30 preferivelmente um grupo de fenila, ou uma fenila

substituída. O grupo $-(CR^1R^2)_2-$ pode formar uma parte de uma estrutura maior, como um anel de arila ou cicloalquila, por exemplo, e em tais casos R^1 e R^2 podem ser ligados entre ou a outra fração CR^1R^2 quando $z > 1$. Em modalidades preferidas, cada um de R^1 e R^2 é um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila. Em um composto preferido cada um de R^1 e R^2 é um átomo de hidrogênio.

R^3 e R^4 podem ser iguais ou diferentes entre si. Podem ser selecionados entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída e podem ser selecionados dos mesmos grupos descritos em relação a R^1 e R^2 . R^3 e R^4 podem ser iguais ou diferentes de R^1 e/ou R^2 . $-(CR^3R^4)_x-$ é um grupo de ligação entre os dois átomos Y. X representa o número de átomos C entre os dois átomos Y e é preferivelmente 2 ou 3 de modo que quando os átomos Y formam individualmente uma ligação coordenada do metal, átomos Y e grupo de ligação $-(CR^3R^4)_x-$ formam juntos um anel com 5 ou 6 membros. O grupo de ligação $-(CR^3R^4)_x-$ pode formar uma parte de uma estrutura maior, como um anel de arila ou cicloalquila, por exemplo, e em tais casos R^3 e R^4 podem ser ligados entre si ou a outra fração CR^3R^4 quando $x > 1$. Em uma modalidade preferida cada um de R^3 e R^4 é um átomo de hidrogênio ou um grupo de metila, e é mais preferivelmente um átomo de hidrogênio. Em um composto preferido cada um de R^3 e R^4 é um átomo de hidrogênio.

Por seleção apropriada de R^1 , R^2 , R^3 e R^4 , o composto pode ser quiral em um ou mais dos átomos de carbono CR^1R^2 ou CR^3R^4 .

Quando $W = 0$, então $(HO(OC)_w(CR^1R^2)_z)$ é um grupo de álcool e o composto de formação de ligante tem um grupo de

hidroxila reativo que pode formar uma ligação de metal-oxigênio-carbono. Quando $w = 1$, então $(HO(OC)_w(CR^1R^2)_z)$ é um grupo de ácido carboxílico que pode reagir com o metal para formar uma ligação de carboxilato. O composto pode ter uma
 5 combinação de grupos de ácido carboxílico e grupos funcionais de hidroxila, isto é, cada w na Fórmula I e II pode ser igual porém não necessita ser.

Cada z é 1, 2, 3 ou 4 e pode ser igual ou diferente entre si, z . Quando $W = 0$ então z é preferivelmente pelo
 10 menos 2 e mais preferivelmente z é 2 ou 3 e quando $w = 1$ então z é preferivelmente 1 ou 2, em cada caso de tal modo que o metal, fração $-O(CR^1R^2)_z$ e o átomo Y podem juntos formar um anel com 5 ou 6 membros no composto orgânico-metal.

15 O composto metalorgânico da invenção é um quelato formado pela reação do composto da fórmula I com um composto de metal. Quando o metal M tem uma valência de 4, todos ou quaisquer dos quatro grupos funcionais de ácido carboxílico ou hidroxila podem reagir com o metal para
 20 formar uma ligação covalente de oxigênio de metal. Nesse caso, na fórmula II, b e c são individualmente 2 e d e a são ambos 0. Quando a valência de M é menor do que 4, nem todos os grupos funcionais podem reagir a qualquer momento e, portanto, pode haver grupos de hidroxila não reagidos
 25 presentes no quelato. Esses grupos de hidroxila podem, entretanto, formar ligações coordenadas com metal M e, portanto, participar na estabilização do quelato. Quando M é um metal trivalente, na fórmula II, $a = 1$, $b = 1$, $c = 2$ e $d = 0$.

30 Um composto de formação de ligante preferido

compreende $(\text{HO}(\text{CH}_2)_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{OH})_2$, isto é, N,N,N',N'-tetraquis(2-hidróxi etil) etileno diamina, que pode ser conhecido como e designado aqui como THEED. Em uma modalidade preferida, o composto metalorgânico compreende

5 N,N,N',N'-tetraquis(2-etóxi) etileno diamina titânio Ti(TOEED). Acredita-se que esse seja um composto novo. Esse composto é muito estável à hidrólise e assim pode ser utilizado como catalisador para reações nas quais água está presente. Um segundo composto de formação de ligante

10 preferido compreende $(\text{HOCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{OH}))_2$, isto é, N,N,N',N'-tetraquis(2-hidróxi propil) etileno diamina, que pode ser conhecido como e designado aqui como THPED. Um catalisador preferido de THPED é N,N,N',N'-tetraquis(2-oxipropil) etileno diamina titânio (que pode

15 ser conhecido e designado aqui como Ti(TOPED). Outro composto de formação de ligante preferido é etileno diaminetetra (ácido acético) EDTA).

Em uma modalidade da invenção os requerentes fornecem um método de fabricar uma composição de poliuretano por

20 misturar juntas uma composição que contém um poliol, um composto de poliisocianato e um catalisador compreendendo um composto hidratado tendo a fórmula empírica

$$\text{M}(\text{HO}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_a(\text{O}(\text{CR}^1\text{R}^2)_z)_b\text{Y}-(\text{CR}^3\text{R}^4)_x-\text{Y}((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{O})_c((\text{CR}^1\text{R}^2)_z\text{OH})_d-n\text{R}^5\text{OH}$$

na qual a, b, c, d, x, z, todos R^{1-4} e Y são como

25 descrito acima na fórmula II. O valor de n depende do metal e de seu número de coordenação. $n = 1$ quando M é um metal como titânio ou estanho (IV), tendo um estado de oxidação de 4 e acredita-se que seja 7-coordenada nos compostos descritos. Quando M é um metal como zircônio ou háfnio,

30 tendo um estado de oxidação de 4 e um número de coordenação

de 8, então $n = 1$ ou 2 . R^5 é hidrogênio, um grupo de alquila, ou um grupo de alquila hidróxi-funcionalizado de modo que R^5OH representa água, um álcool de alquila ou um diol ou poliol. Compostos hidratados preferidos incluem

5 N,N,N',N' -tetraquis(2-etóxi)etileno diamina metal hidrato, e N,N,N',N' -tetraquis(2-propóxi)etileno diamina metal hidrato onde o metal é selecionado entre titânio, zircônio, háfnio, alumínio, ferro (III) e estanho (IV). As formas hidratadas do composto são particularmente estáveis à

10 hidrólise e podem ser armazenadas em contato com água por períodos prolongados de tempo sem perda significativa de atividade catalítica. O composto hidratado é formado quando o composto não hidratado é misturado com água. Portanto, também é provável ser formado no local quando o composto

15 está presente em uma mistura de reação com água. Portanto, quando o catalisador compreende uma forma não hidratada do $Ti(EOED)$ e é armazenado em uma composição de poliol contendo água, um hidrato estável, que é resistente à hidrólise adicional, pode formar no local. Quando R^5OH é um

20 álcool (ou um poliol, incluindo um diol) então o álcool coordena com o metal, estabilizando o complexo. Quando a água está presente, o complexo estabilizado com água, e o complexo estabilizado com álcool, existem em equilíbrio.

O composto metalorgânico pode ser preparado

25 misturando-se um composto de metal com o(s) composto(s) de formar ligante com agitação. Os reagentes podem ser adicionados em qualquer ordem. Aquecimento ou resfriamento pode ser fornecido se necessário. Quando o composto metalorgânico contém sais de um tipo de ligante, os

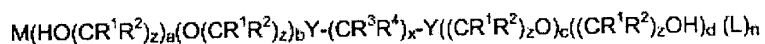
30 ligantes podem ser misturados juntos nas proporções

exigidas e então um composto de metal, como um alcóxido de metal, pode ser adicionado à mistura de ligantes. Alternativamente, quando mais de um tipo de ligante é necessário, um quelato de metal pode ser formado entre o metal e um primeiro ligante e então um segundo ligante pode ser adicionado ao quelato para formar um quelato de metal de ligante misturado. Quando o composto metalorgânico compreende N,N,N',N'-tetraquis(2-etóxi)etileno diamina titânio (isto é, Ti(TOEED)) formado pela adição do composto de ligante a um alcóxido de titânio, a reação se torna bem quente. O(s) co-produto(s) da reação do composto formador de ligante com o composto de metal pode(m) ser removidos da mistura de reação por meio adequado como por destilação, derivatização ou outro meio de separação dependendo da natureza do produto. O co-produto é, por exemplo, um haleto de hidrogênio ou um álcool quando um haleto ou alcóxido de metal é utilizado como o composto de metal de partida. O co-produto pode ser alternativamente retido no produto final se desejado. A reação pode ocorrer na presença de um solvente apropriado, se necessário.

O composto de metal é capaz de reagir com pelo menos um dos grupos de hidroxila presentes no composto formador de ligante para formar uma ligação de oxigênio-metal. Compostos de metal, apropriados, incluem haletos de metal, alcóxidos de metal, halo-alcóxidos de metal, carboxilatos de metal e misturas desses compostos. Alcóxidos típicos têm a fórmula geral $M(OR)_x$ na qual M é Ti, Zr, Hf, Sn, Al ou Fe, x é o estado de oxidação do metal, isto é 3 ou 4, e R é grupo de alquila, alquenila, arila ou alquil-arila substituído ou não substituído, cíclico ou linear, ou

misturas dos mesmos. Preferivelmente, R contém até 8 átomos de carbono e, mais preferivelmente, até 6 átomos de carbono. Genericamente, todos os grupos OR são idênticos, porém, alcóxidos derivados de uma mistura de álcoois podem ser utilizados e misturas de alcóxidos podem ser empregadas quando mais de um metal está presente no complexo. Quando o metal é titânio, compostos de titânio preferidos incluem alcóxidos de titânio tendo uma fórmula geral $Ti(OR)_4$ na qual R é um grupo de alquila, preferivelmente tendo de 1 a 8 átomos de carbono e cada grupo R pode ser igual ou diferente dos outros grupos R. Compostos de metal particularmente apropriados incluem tetracloreto de titânio, tetra-isopropóxido de titânio, tetra-n-propóxido de titânio, tetra-n-butóxido de titânio, tetraetóxido de titânio (titanato de tetraetila), n-propóxido de zircônio, butóxido de zircônio, butóxido de háfnio, isopropóxido de estanho, butóxido de estanho, tetracloreto de estanho, e tetrabrometo de estanho, sec-butóxido de alumínio, tricloreto de alumínio, cloreto de ferro (III), trimetóxido de alumínio, octoato de bismuto, trimetóxido de ferro, trietóxido de alumínio, trietóxido de ferro, tri-isopropóxido de alumínio, tri-isopropóxido de ferro, tri-n-propóxido de alumínio, tri-n-propóxido de ferro, butóxido triterciário de alumínio, butóxido triterciário de ferro e tri-sec-butóxido de ferro.

O composto metalorgânico pode incluir ligantes de quelação adicionais. Tal composto pode ter a fórmula empírica:



na qual M, a, b, c, d, x, z, todos R^{1-4} e Y são como

descrito acima na fórmula II. O valor de n depende do metal e seu número de coordenação. $n = 1$ quando M é um metal como titânio ou estanho (IV), tendo um estado de oxidação de 4 e se acredita ser 7-coordenada nos compostos descritos.

5 Quando M é um metal como zircônio ou háfnio, tendo um estado de oxidação de 4 e um número de coordenação de 8, então $n = 1$ ou 2. O ligante de quelação adicional L é um ligante monodentado ou bidentado e é preferivelmente derivado de um ou mais compostos incluindo beta-dicetonas
 10 como acetil acetona (pentanediona) e t-butil acetil acetona (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona); beta-cetoésteres como etil acetoacetato e outros alquil acetoacetatos; beta-cetoamidas como N,N-dietilacetoacetamida; fosfatos de ácido e ésteres de fosfato como fosfatos de mono e/ou dialquil
 15 ácido; ácidos sulfônicos orgânicos, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos orgânicos como ácido isoesteárico, ácido salicílico, fenóis, alfa-hidróxi ácidos como ácido cítrico, ácido láctico, ácido mandélico, etc. Compostos particularmente preferidos desse tipo incluem:

20 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_2 \text{ etileno diamina})$
 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_3-(2\text{-hidróxi alquil})$
 etileno diamina) (pentanodionato),
 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_3-(2\text{-hidróxi alquil})$
 etilenodiamina) (etilacetoacetato),
 25 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_3-(2\text{-hidróxi alquil})$
 etilenodiamina) (N,N-dietil acetoacetamido),
 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_3-(2\text{-hidróxi alquil})$
 etilenodiamina) (isoestearato)
 $Ti(N,N,N',N'-(2\text{-oxialquil})_3-(2\text{-hidróxi alquil})$
 30 etilenodiamina) (salicilato)

Ti(N,N,N',N'-(2-oxialquil)₃-(2-hidróxi alquil)
etilenodiamina) (mandelato)

Ti(N,N,N',N'-(2-oxialquil)₃-(2-hidróxi alquil)
etilenodiamina) (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato)

5 onde oxialquila pode ser oxietila, oxipropila ou oxibutyla,
e os análogos de zircônio desses compostos. Quantidades
adicionais do ligante de quelação adicional podem estar
presentes na composição.

Em uma modalidade específica uma composição de
10 catalisador compreende um composto de quelato metalorgânico
como descrito anteriormente e um co-catalisador que é
selecionado para ser um catalisador de trimerização eficaz.
O co-catalisador é preferivelmente um composto que contém
nitrogênio orgânico selecionado entre compostos de amônio
15 quaternário e aminas. Embora aminas orgânicas sejam bem
conhecidas como catalisadores para curar composições de
poliuretano, é uma característica importante da presente
invenção que o co-catalisador seja eficaz para a reação de
um grupo de isocianato com outro grupo de isocianato ou um
20 grupo de uretano, para formar um trímero, alofanato ou
fração de biureto, que permite que a composição de
catalisador forme reticulações no material de poliuretano
para criar as propriedades físicas exigidas para produzir
um produto de poliuretano forte. A trimerização é o
25 resultado da reação de poliisocianatos e moléculas de
poliuretano com extremidade de isocianato com outros grupos
de isocianato para formar trímeros estáveis, conhecidos
como poliisocianuratos. O co-catalisador, quando misturado
com um isocianato aromático, é preferivelmente capaz de
30 produzir trímero em temperaturas abaixo de 80°C. Co-

catalisadores apropriados incluem aminas como N,N',N''-tris(N,N'-(dialquil amino)alquil) hexaidro-s-triazinas como 1,3,5 tris(3-dimetil amino) propil) hexaidro-s-triazina disponível sob os nomes comerciais: POLYCAT™ 41, NIAx™ C-41, JEFFCAT™ TR41, LUPRAGEN™ N600, JEFFCAT™ TR90 e TOYOCAT™ - TRC; 1,3,5-tris (N,N-dimetil-2-aminoetil)-s-hexaidrotriazina, 1,3,5-tris(N,N-dimetil-2-aminopropil)-s-hexaidrotriazina, 1,3,5-tris(N,N-dietil-2-aminoetil)-s-hexaidrotriazina; 1,3,5-tris(N,N-dietil-3-aminopropil)-s-hexaidrotriazina; 1,3,5-tris(N,N-dipropil-2-aminoetila)-s-hexaidrotriazina, pentametil dietileno triamina, por exemplo, como vendido como POLYCAT™ 5, POLYCAT™ 9, DABCO™ F02051, POLYCAT™ AS-1, POLYCAT™ DBU, a mistura de propriedade de aminas de trimerização vendida como DABCO TMR-13, N-metil dicicloexil amina vendida sob o nome comercial de POLYCAT™ 12, N,N-dimetil etanolamina, N,N-dimetil cicloexil amina, N,N-dimetil benzilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil propanodiamina, N-metil morfolina, N-etil morfolina, trietileno diaminas, mono(dialquil aminoalquil) fenóis, dialquil amino alcóxi álcoois como dimetil amino etóxi etanol (vendido como DABCO DMAEE, JEFFCAT™ ZR-70) e 2,4,6 tris(alquilaminoalquil) fenóis como 2,4,6-tris(dimetil aminometil) fenol (por exemplo, DABCO™ TMR-30, JEFFCAT™ TR30). As N,N',N''-tris(N,N'-(dialquilamino)alquil) hexaidro-s-triazinas são catalisadores de trimerização preferidos, em particular 1,3,5-tris (N,N-dimetil-3-aminopropil)-s-hexaidrotriazina que também pode ser designada como 1,3,5-tris(3-dimetil aminopropil)-s-hexaidrotriazina.

Outros catalisadores de trimerização incluem metal alcalino ou mais preferivelmente, os sais de amônio quaternário de ácidos contendo oxigênio, especialmente ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos e ácidos contendo fósforo como: ácido fosfórico, fosfônico e fosfínico e seus ésteres de alquila. Os ácidos carboxílicos, ácidos sulfônicos e ácidos contendo fósforo podem conter opcionalmente funcionalidade de éster ou amida adicional como descrito em US-A-4540781. Exemplos apropriados de catalisadores de trimerização compreendendo sais de amônio quaternário incluem DABCO™ TMR, carboxilatos de hidróxi alquil trialquil amônio, por exemplo, 2-hidróxi propil trimetil amônio octilato, 2-hidróxi propil trimetil amônio formato, DABCO™ TMR-2, DABCO™ TMR-3, formato de hidróxi alquila amônio, DABCO™ TMR-5, CURITHANE™ 52, ADDOCAT™ 1594, octilato de metil trietil amônio, formato de metil trietil amônio, octilato de N-8-metil-1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno. Outros compostos também podem ser apropriados, por exemplo, um N,N-dialquil acetoacetamida, por exemplo N,N-dietil acetoatamida, ou um 2,3-dialquil tetraidropirimidina como 2,3-dimetil tetraidropirimidina. Glicinato de sódio e outros compostos de metal alcalino também podem ser apropriados. DABCO, CURITHANE e POLYCAT são marcas registradas da Air Products Inc., JEFFCAT é uma marca registrada da Huntsman Inc., ADDOCAT é uma marca registrada da RheinChemie Group, TOYOCAT é uma marca registrada da Tosoh Corporation.

As quantidades relativas do composto metalorgânico e co-catalisador (quando presente) na composição de catalisador deve ser tal de modo a fornecer um equilíbrio

otimizado de formação de uretano (isto é, atividade de gelificação) e reticulação de modo que as proporções utilizadas dependam da natureza dos compostos de catalisador utilizados, do poliol e isocianato e as propriedades exigidas do produto acabado. Tipicamente as quantidades de composto metalorgânico e co-catalisador na composição de catalisador são de 1 a 20 partes em peso (pbw) do composto metalorgânico e de 1 a 20 pbw do co-catalisador. Preferivelmente, a quantidade relativa do composto metalorgânico para co-catalisador está na faixa de 1:10 a 2:1 (composto metalorgânico : co-catalisador expresso como razões em peso). O composto metalorgânico e o co-catalisador são preferivelmente misturados para formar uma composição de catalisador misturado, que está preferivelmente na fase líquida. Alternativamente, porém menos preferivelmente, o composto metalorgânico e o co-catalisador são adicionados a um dos reagentes de poliuretano (isto é, a composição de poliol ou o composto de poliisocianato) separadamente.

A estabilidade dos compostos de quelato de metal em água torna os mesmos apropriados para uso em composições para a fabricação de poliuretanos nos quais água esteja presente. Por exemplo, o catalisador pode ser incorporado em uma composição de poliol contendo quantidades significativas de água adicional, especialmente quando a composição foi preparada para uso na fabricação de espumas ou revestimentos à base de água. O uso de alguns aditivos em formulações de poliuretano, por exemplo, materiais de enchimento como carbonato de cálcio, frequentemente incorpora água na composição.

As composições para uso na fabricação de materiais de poliuretano que contêm o catalisador descrito acima também estão compreendidas no escopo da presente invenção. Tais composições compreendem pelo menos um entre poliol e um poliisocianato, o catalisador e opcionalmente pelo menos outro aditivo. O poliol, poliisocianato e aditivos são adicionalmente discutidos abaixo, não pretendem ser limitadores e são bem conhecidos por qualquer pessoa versada na formulação de composições de poliuretano.

Os catalisadores utilizados na invenção podem ser fornecidos puros (particularmente quando a composição é, ela própria um líquido) ou fornecidos como uma composição formulada contendo um solvente ou diluente, que pode estar presente em quantidades representando até 90% do peso da composição total de catalisador (isto é, incluindo o diluente), mais preferivelmente até 50% em peso. O solvente ou diluente pode compreender água, um álcool, diol ou poliol, outro solvente prótico ou um óleo à base de glicerol, especialmente óleos derivados naturalmente como óleo de rícino, óleo de semente de colza, etc. Qualquer outro diluente que seja miscível com o poliol, poliisocianato ou pré-polímero utilizado na formulação de poliuretano pode ser utilizado. Em algumas formulações, prefere-se utilizar como diluente um componente líquido que já esteja presente em ou que seja compatível com os componentes de reação de poliuretano, como diol ou poliol que pode funcionar como diluente de cadeia, por exemplo, 1,4-butano diol ou dietileno glicol. Diluentes preferidos incluem 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dietileno glicol, glicerol e óleos naturais como óleo de rícino e óleo de

semente de colza.

O processo da invenção compreende a reação entre uma molécula funcionalizada por hidroxila como poliol, e uma molécula funcionalizada por isocianato, como poliisocianato para formar um poliuretano na forma de um elastômero, um adesivo, uma espuma, um material moldável termoplástico, um revestimento ou qualquer outra forma física útil. Essa reação forma a base de muitos sistemas de poliuretano de dois componentes comercialmente disponíveis.

O componente de poliol pode ser qualquer apropriado para a fabricação de poliuretanos e inclui poliéster-poliois, poliéster-amida poliois, poliéter-poliois, politioteterpoliois, policarbonato poliois, poliacetal poliois, poliolefina poliois polissiloxano poliois, dispersões ou soluções de adição ou polímeros de condensação em poliois dos tipos descritos acima, frequentemente mencionados como poliois "poliméricos". Uma variedade muito ampla de poliois foi descrita na técnica anterior e é bem conhecida para o formulador de materiais de poliuretano.

Tipicamente, uma mistura de poliois é utilizada para fabricar poliuretano tendo propriedades físicas específicas. O poliol ou poliois é selecionado para ter um peso molecular, tipo de estrutura, funcionalidade de hidróxi que é moldado às exigências do formulador. A composição de poliol pode incluir um diluente de cadeia, que é frequentemente um diol de cadeia relativamente curta como 1,4-butano diol ou dietileno glicol ou um polietileno glicol com baixo peso molecular. Diluentes de cadeia alternativos em uso comercial, como diaminas, por exemplo,

MOCA (4,4-metileno bis(2-cloroanilina)) também podem ser utilizados.

As composições de isocianato utilizadas para a fabricação de poliuretano apropriada para uso com os catalisadores da presente invenção podem ser qualquer composto de poliisocianato orgânico ou mistura de compostos de poliisocianato orgânico que são comercialmente úteis para a finalidade. Preferivelmente, o poliisocianato é líquido em temperatura ambiente. Poliisocianatos orgânicos apropriados incluem diisocianatos, particularmente diisocianatos aromáticos, e isocianatos de funcionalidade mais elevada. Os exemplos de poliisocianatos orgânicos apropriados incluem isocianatos alifáticos como diisocianatos hexametileno e diisocianatos isoforona; e isocianatos aromáticos como m- e p-fenileno diisocianatos, tolileno-2,4- e tolileno 2,6-diisocianatos, difenil metano-4,4'-diisocianatos, clorofenileno-2,4-diisocianatos, naftileno-1,5-diisocianatos, difenileno-4,4'-diisocianatos, 4,4'-diisocianatos-3,3'-dimetil-difenil, 3-metildifenil metano-4,4'-di-isocianato e difenil éter diisocianatos; e diisocianatos cicloalifáticos como cicloexano-2,4- e -2,3-diisocianatos, 1-metil cicloexil-2,4- e -2,6-diisocianatos e misturas dos mesmos e bis-(isocianatocicloexil) metano e triisocianatos como 2,4,6-triisocianatotolueno e 2,4,4-tri-isocianatodifenil éter.

Poliisocianatos modificados contendo grupos de isocianurato, carbodiimida ou uretonimina podem ser utilizados. O poliisocianato pode ser também um pré-polímero com extremidade de isocianato feito por reagir um excesso de um diisocianatos ou poliisocianato de

funcionalidade mais elevada com um poliol, por exemplo, um poliol poliéter ou um poliol poliéster. O uso de pré-polímeros é comum em sistemas de poliuretano comercialmente disponíveis. Nesses casos, poliois já podem ser
5 incorporados no isocianato ou pré-polímero enquanto compostos adicionais como diluentes de cadeia, polióis etc. podem ser misturados com a mistura de pré-polímero de isocianato antes da polimerização.

Misturas de isocianatos podem ser utilizadas em
10 combinação com a composição organometálica da invenção, por exemplo, uma mistura de isômeros de diisocianatos de tolileno como as misturas comercialmente disponíveis de 2,4- e 2,6-isômeros. Uma mistura de di- e poliisocianatos mais elevados, como trímeros (isocianuratos) ou pré-
15 polímeros, também pode ser utilizada. Misturas de poliisocianato podem conter opcionalmente isocianatos monofuncionais como p-etil fenil isocianato.

O catalisador é tipicamente adicionado ao poliol antes da mistura junta do componente de poliol com o componente
20 de isocianato para formar o poliuretano. A mistura do catalisador e componente de poliol pode ser armazenada após mistura e antes do uso para formar um poliuretano.

Uma composição contendo uma composição de catalisador da presente invenção e um poliol e compostos reativos com o
25 mesmo pode compreender ainda aditivos convencionais como modificadores de cadeia, diluentes, retardadores de chama, agentes de sopro, agentes de liberação, água, agentes de acoplamento, agentes de preservar lignocelulósicos, fungicidas, ceras, agente de colar, materiais de
30 enchimento, colorantes, modificadores de impacto,

tensoativos, agentes tixotrópicos, retardadores de chamas, plastificantes, e outros aglutinantes. Catalisadores adicionais também podem estar presentes como catalisadores de sopro e catalisadores secundários, por exemplo, aminas.

5 A seleção desses e outros ingredientes para inclusão em uma formulação para uma composição de poliuretano é bem conhecida para a pessoa versada e pode ser selecionada para a finalidade específica. Quando a mistura foi deixada curada pode ser adicionalmente condicionada para permitir
10 pós-cura. Tipicamente isso ocorre quando o artigo de poliuretano, revestimento etc. endureceu até um estado no qual pode ser manipulado, retirado do molde etc. e então pode ser retido em temperatura elevada, por exemplo, por colocar em um forno, para desenvolver ou aumentar as
15 propriedades de cura total do artigo.

O processo e composições da presente invenção são úteis para a fabricação de espumas de poliuretano, artigos flexíveis ou rígidos, revestimentos, adesivos, elastômeros, vedantes, poliuretanos termoplásticos e aglutinantes. Os
20 catalisadores da presente invenção também podem ser úteis na preparação de pré-polímeros de poliuretano, isto é, polímeros de uretano de peso molecular relativamente baixo que são fornecidos a usuários finais para cura em artigos de poliuretano ou composições de peso molecular mais
25 elevado.

Os catalisadores são tipicamente presentes no isocianato e/ou mistura de poliol para fornecer uma concentração na faixa de 1×10^{-4} a 10% em peso, preferivelmente até aproximadamente 2% em peso com base no
30 peso do sistema de reação total, isto é, o peso total dos

componentes de poliisocianato e poliol.

A invenção será adicionalmente descrita nos seguintes exemplos.

Exemplo 1: Preparação de Ti(TOEED)

5 236g (1 mol) de N,N,N',N'-tetraquis(2-hidróxi etil)
etilenodiamina (THEED) (da Sigma-Aldrich/Fluka) foi
adicionado a 284 g (1 mol) de tetra(isopropóxi) titânio
(VERTEC™ TIPT, da Johnson Matthey Catalysts) lentamente e
com agitação, para fornecer uma solução amarelo claro. O
10 isopropanol produzido na reação foi removido por evaporação
giratória sob pressão reduzida para fornecer um pó amarelo
pálido (280 g) de N,N,N',N'-tetraquis(2-etóxi)etileno
diamina titânio (Ti(TOEED)).

O composto foi dissolvido em água para formar uma
15 solução aquosa a 10% peso/peso. A solução foi fervida por
uma hora e então a água foi removida por evaporação.
Verificou-se que o pó amarelo pálido resultante é o mesmo
composto que o material de partida, mostrando que o
composto era estável à hidrólise sob as condições
20 utilizadas. O pó amarelo foi recristalizado de clorofórmio
e analisado utilizando ^1H -NMR, análise elementar e uma
estrutura de cristal determinada por cristalografia de
raios X.

A análise de NRM forneceu os seguintes dados de
25 deslocamento químico (relativo a tetrametil silano (TMS),
onde m indica um multiplete, que é compatível com a
presença de N,N,N',N'-tetraquis(2-etóxi) etileno diamina
titânio:

^1H NMR (400 MHz): 4,86 - 4,72 (2H, m), 4,72-4,60 (2H,
30 m), 4,60-4,52 (1H, m), 4,52-4,43 (1H, m), 4,16-4,08 (1H,

m), 4,08 - 4,01 (1H, m), 3,64 - 3,52 (2H, m), 3,43-3,31 (2H, m), 3,31-3,16 (2H, m), 3,12-3,01 (1H, m), 2,97-2,71 (5H, m).

A análise elementar forneceu os seguintes dados:

5 Encontrado: C, 42,43; H, 7,19; N, 9,79%

Teórico para $[\text{Ti}(\text{THEED})]_2$: C, 42,87; H, 7,20; N, 10,00%.

Teor de Ti (% em peso): encontrado: 16,98%, teórico para $[\text{Ti}(\text{TOEED})]_2$: 17,08%.

10 A estrutura de cristal é apresentada na figura 4. A estrutura parece ser dimérica, tendo dois centros Ti unidos por dois átomos de oxigênio, designados O1 e O5 no diagrama.

Exemplo 2

15 $\text{Ti}(\text{TOEED})$ (0,513g) foi dissolvido em água deionizada (1,212 g) e a suspensão foi agitada por 30 minutos a 60°C até que todo o sólido tinha dissolvido.

Exemplo 3

20 $\text{Ti}(\text{TOEED})$ (0,512g) foi dissolvido em dietileno glicol (1,235 g) e a suspensão foi agitada por 30 minutos a 105°C até que todo o sólido tinha dissolvido.

Exemplo 4

25 $\text{Ti}(\text{TOEED})$ (0,520g) foi dissolvido em etanol desnaturado (1,222 g) e a suspensão foi agitada por 30 minutos a 40°C até que todo o sólido tinha dissolvido.

Exemplo 5

30 Tetra(isopropóxi) titânio (1 mol, 284 g) foi adicionado a um frasco evaporador giratório. A esse foi adicionado lentamente 2 mols de trietanol amina (TEA) (298 g) mantendo a temperatura abaixo de 50°C e a solução

(Ti(TEA)(IPA)₂ + 2IPA) foi misturada por 30 minutos a 40°C.

Exemplo 6 uso de catalisador para preparar espuma de poliuretano

Uma composição de poliol foi composta como mostrado na
5 tabela 1. A quantidade de água adicionada à composição de poliol foi suficiente para trazer a quantidade total de água utilizada (incluindo qualquer contida na preparação de catalisador) a 2,7 partes.

A composição de poliol foi utilizada para fazer uma
10 espuma de poliuretano, imediatamente após sua preparação ou após um período de tempo armazenado a 25°C. A espuma foi preparada por misturar a composição de poliol com 102,3 partes de um poliisocianato comercialmente disponível em uma xícara de 500 ml. A mistura eleva devido à ação do
15 catalisador de sopro e solidifica em uma espuma à medida que o catalisador de gelificação promove reação do poliol com o isocianato para formar um poliuretano. A reação é estudada por medição do tempo que leva para a espuma atingir o topo da xícara (tempo até o topo da xícara), o
20 tempo de gelificação e o tempo no qual a espuma parou de se elevar (fim do tempo de elevação).

Os resultados são mostrados graficamente nas figuras 1-3. Em cada gráfico o eixo geométrico x mostra o tempo de gel, tempo até o topo da xícara ou fim do tempo de elevação
25 como apropriado e tempos mais longos indicam um catalisador menos reativo. O eixo geométrico y mostra o tempo em horas para o qual a composição de poliol contendo o catalisador foi armazenada antes da mistura com o poliisocianato. Deve ser observado que a temperatura ambiente não foi igual
30 durante preparação da espuma e a temperatura mais quente

experimentada durante o teste de 240 horas aumentou a velocidade das reações. O catalisador do exemplo 2 mostra um comportamento muito compatível que é independente do tempo de armazenagem. Isso indica que o catalisador é hidroliticamente estável e assim pode ser utilizado em composições que exigem uma vida de armazenagem relativamente longa. Ao contrário, o catalisador de acetil acetato de titânio VERTEC TAA perde atividade muito rapidamente e continua a se tornar menos ativo em armazenagem na composição de poliol.

Tabela 1

	Partes em peso				
Poliol de sacarose/ Amina	94,6				
Dimetil etil amina (DMEA) (catalisador de sopro)	1,0				
Estabilizador de espuma de silício	1,7				
Total de água	2,7				
Catalisador (exemplo 2)	0,26				
Catalisador (exemplo 3)		0,26			
Catalisador (exemplo 4)			0,26		
Catalisador (exemplo 5)				0,35	
Catalisador (VERTEC™ TAA)					0,24

Exemplo 7

Tetraisopropil titanato (VERTEC™ TIPT) foi reagido com acetil acetona na razão molar 1 TIPT : 2 acetil acetona. A reação era exotérmica e a solução se tornou laranja/amarela. A essa foi adicionado 1 mol de N,N,N',N'-tetra(hidróxi propil) etileno diamina e o complexo foi então aquecido a 60°C por 30 minutos e misturado com 1,3

propano diol a uma razão em peso de 90% de propano diol :
10% de complexo de metal para formar Cat 1. O complexo foi
utilizado como diluído em propano diol para formar um
elastômero de poliuretano individualmente ou juntamente com
5 um cocatalisador. O elastômero foi feito utilizando a
seguinte receita.

(a) uma composição de poliol foi composta de acordo
com a receita na tabela 2 e deixada equilibrar por 24
horas.

10 (b) síntese de pré-polímero

Um pré-polímero com extremidade de isocianato foi
feito de acordo com o seguinte procedimento. 4,4-MDI
(1201,7 g) foi colocado em um reator e aquecido até se
tornar líquido (aproximadamente 60°C). 2000 MW
15 polipropileno glicol (793,3 g) foram então adicionados ao
reator através de um funil de gotejar e o calor mantido a
60°C. A mistura foi aquecida até ocorrer exotermia e então
aquecida a 110°C e mantida nessa temperatura por três horas
para produzir um quase pré-polímero : teor de NCO calculado
20 = 18,6%, viscosidade calculada = 300 cps.

Tabela 2

Valor de OH	Composto	Partes em peso	% (poliol)	Temperatura de mistura °C
56	*PPG 56-07	47	46,26	40
28	*6 K triol	47	46,26	40
1245	1,4- butanodiol	6	5,91	40
0	Peneira molecular	1,5	1,48	40
0	Antiespuma	0,1	0,10	40

	de silicone			
	Total	101,6	100,00	

* produto comercialmente disponível da Dow Chemical Company.

(c) Preparação de elastômero de poliuretano

Um elastômero de poliuretano foi preparado por reagir
 5 a composição de poliol descrita em (a) com o pré-polímero
 descrito em (b) em uma razão de 101,6 partes em peso do
 poliol para 51,98 partes em peso do pré-polímero. Entre 20-
 100 g do lado do poliol foi adicionado entre 0,3-0,7% em
 peso (com base no peso de poliol + catalisador) da
 10 composição de catalisador mostrada na Tabela 2 e a mistura
 foi misturada em um misturador centrífugo por 30 segundos.
 A quantidade correspondente de pré-polímero foi então
 adicionada ao poliol e misturada em um misturador
 centrífugo por outro período de 30 segundos. A mistura de
 15 reação foi então desgaseificada a vácuo. Uma porção da
 mistura foi derramada em um molde no formato de disco
 pequeno em uma placa quente a 80°C e o resto em uma xícara
 de plástico de 50 ml em temperatura ambiente (RT). O tempo
 de gelificação foi registrado com o tempo mais cedo em que
 20 nenhum material é removido quando tocado com uma espátula.

Os resultados são mostrados na tabela 3. O catalisador
 feito no exemplo 7 foi utilizado individualmente ou como
 uma mistura com um catalisador de trimerização comercial
 P41 = POLYCAT™ 41 (1,3,5 tris(3-(dimetil amino)propil)
 25 hexaidro-s-triazina) ou TMR3 = DABCO™ TMR-3 (um formato de
 hidróxi alquil amônio) ambos disponíveis da Air Products.
 Um catalisador contendo mercúrio comercial, HgT535, foi
 testado como comparação. Os resultados mostram que o uso de

Cat 1 sozinho ou em combinação com DABCO TMR-3 ou PLYCAT 41 é eficaz na produção de poliuretanos tendo um tempo de gelificação relativamente curto.

Tabela 3

	Catalisador	% em peso em poliol	0°C tempo de gelificação em placa quente	Tempo de gelificação RT
*A	Hg T535	0.7	4:00	9:00
B	Cat 1	0.7	4:30	14:00
*C	P41	0.4	4:30	20:00
D	70% Cat 1 + 30% P41	0.3	4:30	10:00
*E	TMR3	0.4	4:30	18:00
F	70% Cat 1 + 30% TMR3	0.3	3:40	6:00

5 *Na tabela, A, C e E não são de acordo com a invenção e são mostrados somente para fins comparativos.

Exemplo 8 elastômero de poliuretano

Amostras de elastômero de poliuretano para teste mecânico foram preparadas por reagir a composição de poliol descrita no exemplo 7(a) com o pré-polímero descrito no exemplo 7(b) em uma razão de 100 partes em peso do poliol para 52 partes em peso do pré-polímero (índice NCO : OH = 1,1). Entre 0,3 - 0,7% em peso (com base no peso de poliol + catalisador) da composição de catalisador mostrada na Tabela 4 foram adicionados a entre 20-100 g do lado de poliol, e a mistura foi misturada em um misturador centrífugo por 30 segundos. A quantidade correspondente de pré-polímero foi então adicionada ao poliol e misturada em um misturador centrífugo por outro período de 30 segundos.

A mistura de reação foi então desgaseificada a vácuo, e curada em um molde em temperatura ambiente. As amostras foram então testadas utilizando um instrumento de teste mecânico Instron™. Os resultados de 6 testes foram mediados e são traçados nas figuras 5 e 6, com elastômero feito utilizando o catalisador que contém mercúrio mostrado para comparação

TABELA 4

Composição	Catalisador	Adição %
G	Cat 1	0.5
H	Cat 1:P41 70:30	0.1
*I	P41	0.3
J	Cat 1:TMR3 90:10	0.15
*K	TMR3	0.5
*L	HgT535	0.2

*Composições I, K e L são mostradas para fins de comparação.

Exemplo 9

Tetraisopropil titanato (28,42 g) foi lentamente adicionado a N,N,N',N' tetra (hidróxi 2-etil) etileno diamina (23,63 g) com mistura constante. A mistura se tornou aquecida e um líquido incolor foi produzido. Essa solução foi então diluída em 1,4-butanodiol (16,73 g).

Exemplo 10

Tetraisopropil titanato (28,42 g) foi lentamente adicionado a N,N,N',N' tetra (hidróxi 2-propil) etileno diamina (29,24 g) com mistura constante. A mistura se tornou aquecida e um líquido incolor foi produzido. Essa solução foi então diluída em dietileno glicol (DEG) (22,34 g).

Exemplo 11

Tetraaisopropil titanato (28,42 g) foi lentamente adicionado a N,N,N',N' tetra (hidróxi 2-butil) etileno diamina (38,85 g) com mistura constante. A mistura se tornou aquecida e um líquido incolor foi produzido. Essa solução foi então diluída em DEG (16,73 g).

Exemplo 12

44,3 g de uma solução de n-propil zirconato em álcool n-propila (0,1 mol de zircônio) foi lentamente adicionado a N,N,N',N' tetra (hidróxi 2-etil) etileno diamina (23,631 g) com mistura constante. A mistura se tornou aquecida e um líquido incolor foi produzido. Essa solução foi então diluída em 1,3-propanodiol (PDO) (12,07 g).

Exemplo 13

44,3 g de uma solução de n-propil zirconato em álcool n-propila (0,1 mol de zircônio) foi lentamente adicionado a N,N,N',N' tetra (hidróxi 2-propil) etileno diamina (29,242 g) com mistura constante. A mistura se tornou aquecida e um líquido incolor foi produzido. Essa solução foi então diluída em PDO (6,46 g).

Exemplo 14 $\text{Ti}(\text{N,N,N',N'-(2-oxibutil)}_3(2\text{-hidróxi butil) etilenodiamina) (petanodionato)$

Acetil acetona (1 eq. 1,25 g) foi lentamente adicionado à solução feita no Exemplo 11 (10 g) com mistura constante, produzindo um líquido amarelo. Essa solução foi então adicionalmente diluída em DEG (13,75 G). Por 1 eq se quer dizer que a quantidade de acetil acetona adicionada utilizada era equivalente a 1 mol de acetil acetona por mol de titânio e "eq" como utilizado em outras formulações aqui tem o mesmo significado, pelo que a quantidade do composto

adicional é calculada por mol de metal.

Exemplo 15 $\text{Ti}(\text{N,N,N',N'-(2-oxipropil)}_3(2\text{-hidróxi propil) etileno diamina) (pentanodionato)}$

Acetil acetona (3,2 eq, 4g) foi lentamente adicionado
5 à solução feita no exemplo 10 (10 g) com mistura constante,
produzindo um líquido amarelo. Essa solução foi então
adicionalmente diluída em DEG (11 g).

Exemplo 16

Acetil acetona (3,2 eq, 4g) foi lentamente adicionado
10 à solução feita no exemplo 11 (10 g) com mistura constante,
produzindo um líquido amarelo. Essa solução foi então
adicionalmente diluída em DEG (11 g).

Exemplo 17

Acetil acetona (3,2 eq, 4g) foi lentamente adicionado
15 à solução feita no exemplo 13 (10 g) com mistura constante,
produzindo um líquido amarelo. Essa solução foi então
adicionalmente diluída em PDO (11 g).

Exemplo 18

Acetoacetato de etila (3,2 eq, 5,22g) foi lentamente
20 adicionado à solução feita no exemplo 9 (10 g) com mistura
constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa
solução foi então adicionalmente diluída em BDO (9,78 g).

Exemplo 19

Acetoacetato de etila (3,2 eq, 5,22g) foi lentamente
25 adicionado à solução feita no exemplo 10 (10 g) com mistura
constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa
solução foi então adicionalmente diluída em DEG (9,78 g).

Exemplo 20

Ácido salicílico (3,2 eq, 5,52g) foi lentamente
30 adicionado à solução feita no exemplo 9 (10 g) com mistura

constante, produzindo um líquido viscoso vermelho. Essa solução foi então adicionalmente diluída em BDO (9,48 g).

Exemplo 21

5 Ácido salicílico (3,2 eq, 5,52g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 12 (10 g) com mistura constante, produzindo um sólido branco insolúvel. Essa solução foi então adicionalmente diluída em PDO (9,48 g).

Exemplo 22

10 Ácido mandélico (3,2 eq, 6,09g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 10 (10 g) com mistura constante, produzindo um líquido incolor. Essa solução foi então adicionalmente diluída em DEG (8,91 g).

Exemplo 23

15 Ácido mandélico (3,2 eq, 6,09 g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 12 (10 g) com mistura constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa solução foi então adicionalmente diluída em PDO (8,91 g).

Exemplo 24

20 Ácido isoesteárico (3,2 eq, 11,36g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 10 (10 g) com mistura constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa solução foi então adicionalmente diluída em DEG (3,64 g).

Exemplo 25

25 Fosfato de ácido butila (3,2 eq, 7,29 g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 9 (10 g) com mistura constante, produzindo um gel branco. Essa solução foi então adicionalmente diluída em BDO (7,71 g).

Exemplo 26

30 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (3,2 eq, 7,37g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 9 (10

g) com mistura constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa solução foi então adicionalmente diluída em BDO (7,63 g).

Exemplo 27

5 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (3,2 eq, 7,37g) foi lentamente adicionado à solução feita no exemplo 12 (10 g) com mistura constante, produzindo um líquido amarelo pálido. Essa solução foi então adicionalmente diluída em PDO (7,63 g).

10 Exemplo 28

Tetraisopropil titanato (3,66 g, 12,9 mmol) foi adicionado lentamente a N,N,N',N'-tetraquis-2-hidróxi-etileno diamina (3,76 g, 12,9 mmol) seguido por acetil acetona (2,58 g, 25,8 mmol), com mistura constante para
15 produzir um líquido amarelo. 2,00 g desse líquido foram então misturados com óleo de rícino (18,00 g).

Exemplo 29

O exemplo 28 foi repetido com o óleo de rícino sendo substituído por óleo de semente de colza (18 g).

20 Exemplo 30

10g de Ti(TOPED) e 90 g de óleo de rícino foram misturados juntos para fornecer um líquido laranja.

Exemplo 31

10g de Ti(TOPED) e 90 g de glicerol foram misturados
25 juntos para fornecer um líquido laranja.

Exemplo 32

Tetraisopropil titanato (3,66 g, 12,9 mmol) foi adicionado lentamente a N,N,N',N'-tetraquis-2-hidróxi-etileno diamina (3,76 g, 12,9 mmol) com mistura constante.
30 Após os componentes terem reagido totalmente, acetil

acetona (2,58 g, 25,8 mmol) foi adicionado para formar um líquido amarelo. 2,00 g desse líquido foram então misturados com DEG (18 g) para fazer um catalisador.

Exemplo 33

5 O exemplo 32 foi repetido com o DEG sendo substituído por PDO (18 g).

Exemplo 34 experimento de estabilidade

Mistura de poliol

Uma mistura de poliol foi feita por misturar os
10 seguintes ingredientes:

Componente	partes em peso
------------	----------------

Caradol™ 56-07	0,470
----------------	-------

Voranol™ EP 1900	0,470
------------------	-------

1,4-butanodiol	0,060
----------------	-------

15 BYK™ 085 (um antiespuma de silicone) 0,001

Caradol é uma marca registrada da Shell Chemicals. Voranol é uma marca registrada da Dow Chemical Company. BYK é uma marca registrada da BYK-Chemie GmbH. A mistura de poliol continha 853 ppm de água.

20 Pré-polímero

MDI em flocos (4215 g) foi aquecido a 60°C sob nitrogênio e deixado até fusão total. Caradol 56-07 (2785 g) foi então adicionado lentamente através de um funil de gotejar e deixado reagir por 3 horas sob nitrogênio, com
25 agitação constante, para formar um pré-polímero.

Procedimento de teste

Uma quantidade de catalisador foi adicionada a 240 g da mistura de poliol e misturada com um misturador de laboratório. As quantidades utilizadas são mostradas na
30 tabela 5, expressas como peso em gramas da composição como

feito no Exemplo referenciado (incluindo diluente, se presente) adicionado e como percentagem em peso dessa composição na mistura de poliol. A mistura resultante foi dividida em 4 vasos, cada um contendo 57,35 g, que foram armazenados a 60°C. Após 2,5 horas (2 vasos) ou 7 dias (2 vasos) o vaso foi resfriado a 25°C e adicionado a 32,65 g do pré-polímero a 25°C e misturado em misturador centrífugo por 30 segundos a 3000 rpm. O tempo de gelificação foi então medido utilizando um timer de gel Gardco™ GT-S-220.

10

TABELA 5

Catalisador	Quantidade (g)	%Tempo médio de gelificação após 2,5 horas (GT1) (segundos)	Tempo médio de gelificação após 7 dias (GT2) (segundos)	GT2-GT1 *100 GT1 (%)
VERTEC TAA	0.08% (0.19g)	452	2797	519
Exemplo 10	0.4% (0.96g)	266	326	22.6
Exemplo 11	0.4% (0.96g)	358	421	17.76
Exemplo 13	3.8% (9.0g)	250	307	22.85
Exemplo 14	2.0% (4.8g)	242	211	-12.63
Exemplo 15	0.4% (0.96g)	724	577	-20.30
Exemplo 18	1.1% (2.4g)	108	152	41.4
Exemplo 24	1.1% (2.4g)	232	280	20.69

Os tempos de gelificação, mostrados na tabela 5, são tirados do tempo em que a mistura centrífuga foi iniciada e são o tempo de gelificação médio de 2 vasos de mistura de poliol + catalisador. VERTEC™ TAA foi também utilizado como catalisador de comparação. A variação em tempo de gelificação entre o poliol armazenado por 2,5 horas (GT1) e

15

o poliol armazenado por 7 dias (GT2) é mostrado como $(GT2 - GT1) * 100\% / GT1$. Uma pequena variação indica que o catalisador permaneceu estável durante o período de armazenagem de 7 dias e é capaz de produzir tempos de gelificação similares àquele dado após somente 2,5 horas de armazenagem no poliol.

Exemplo 35

7,0 g do catalisador feito no exemplo 33 foram misturados com 3,0 g de DABCO TMR-3 para formar um líquido amarelo claro. A composição de catalisador resultante foi utilizada em uma concentração de 0,1% (0,059 g) no poliol (59,2 g) que foi reagida com o pré-polímero (30,8 g) em uma temperatura inicial de 36,6°C. O tempo de gelificação foi medido como 300 segundos.

Exemplo 36

8,0 g do catalisador feito no exemplo 33 foram misturados com 2,0 g de DABCO TMR-3 para formar um líquido amarelo claro. A composição de catalisador resultante foi utilizada em uma concentração de 0,11% (0,065 g) no poliol (59,2 g) que foi reagida com o pré-polímero (30,8 g) em uma temperatura inicial de 38,6°C. O tempo de gelificação foi medido como 300 segundos.

Exemplo 37

9,0 g do catalisador feito no exemplo 33 foram misturados com 1,0 g de DABCO TMR-3 para formar um líquido amarelo claro. A composição de catalisador resultante foi utilizada em uma concentração de 0,15% (0,089 g) no poliol (59,2 g) que foi reagida com o pré-polímero (30,8 g) em uma temperatura inicial de 36,0°C. O tempo de gelificação foi medido como 390 segundos.

Exemplo 38

9,0 g do catalisador do exemplo 32 foram misturados com 1,0 g de DABCO™ TMR-3 para formar um líquido amarelo claro e a composição de catalisador resultante foi analisada. As propriedades são mostradas na tabela 6.

Exemplo 39

8,0 g do catalisador do exemplo 32 foram misturados com 2,0g de Polycat™ 41 para formar um líquido vermelho que foi analisado. As propriedades são mostradas na tabela 6.

TABELA 6

Propriedade	Catalisador + TMR3	Catalisador + P41
Gravidade específica @ 25 °C (g ml ⁻¹)	1.140	1.071
Viscosidade (cP)	38.9	70.2
pH (10% em água)	4.0	9.0
Ponto de inflamabilidade (°C)	57	64

Exemplo 40

0,54 g do catalisador feito no Exemplo 28 e 0,06 g de TMR3 foram misturados com 300 g do lado de poliol de uma formulação de elastômero de poliuretano de 2 partes comercial. O poliol continha 0,18 % do Catalisador 28 e 0,02% do TMR3. O poliol foi misturado com o lado de isocianato da formulação para formar um elastômero de poliuretano.

Exemplo 41

2,4 g do catalisador feito no Exemplo 28 foram misturados com 0,06 g de P41 e 12,0 g de óleo de rícino e a composição de catalisador resultante foi misturada com 300

g do lado de poliol de uma formulação de elastômero de poliuretano de 2 partes comercial. O poliol foi misturado com o lado de isocianato da formulação para formar um elastômero de poliuretano.

5 Exemplo 42

0,54 g do catalisador feito no Exemplo 29 e 0,06 g de TMR3 foram misturados com um poliol poliéter. A mistura de poliol resultante continha 0,18% do Catalisador 28 e 0,02% do TMR3. O poliol foi misturado com a formulação de
10 poliisocianato e curado para formar um elastômero de poliuretano.

Exemplo 43

As composições de catalisador feitas nos exemplos 28, 29, 30 e 31 foram individualmente misturadas separadamente
15 com um poliol. Cada mistura de poliol foi então utilizada com sucesso para formar um elastômero de poliuretano por reação com um poliisocianato.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para fabricar um composto de poliuretano ao misturar:

a) um poliol,

5 b) um composto de poliisocianato, e

c) um catalisador, e

permitir que a mistura cure para formar um poliuretano, em que o catalisador compreende:

a) um composto metalorgânico que é um complexo de:

10 (i) um metal selecionado de Ti, Zr, Hf ou Al, e

(ii) um ligante orgânico multidentado,

caracterizado pelo fato de que dito ligante orgânico multidentado tem:

(a) um número de sítios doadores aniônicos =

15 x_1 ; e

(b) um número de sítios doadores neutros,

capazes de formar uma ligação coordenada com o metal = y ;

onde $x_1 + y =$ de 5 a 8 e x_1 é de 2 a 4;

a dita molécula de ligante orgânico

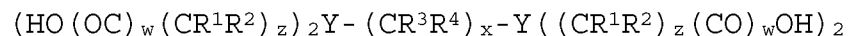
20 multidentado é de um tamanho e conformação para permitir

que cada um dos sítios doadores aniônicos e sítios doadores neutros forme uma ligação com o mesmo átomo de metal,

dito ligante orgânico multidentado é

derivado de um composto formador de ligante tendo a

25 seguinte fórmula:



(Fórmula I)

em que:

Y é selecionado entre P e N,

30 cada R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente

selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída;

cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

x representa o número menor de átomos C
5 entre os átomos Y e é 2 ou 3;

cada w é independentemente 0 ou 1; e

em que para fabricar um composto de poliuretano (a) o catalisador é primeiro misturado com o poliol para formar uma composição de poliol, e (b) a
10 composição de poliol é então reagida ao misturar a mesma com o composto de poliisocianato.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que cada z é 2 ou 3.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2,
15 **caracterizado** pelo fato de que x e cada z são 2.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que w = 0.

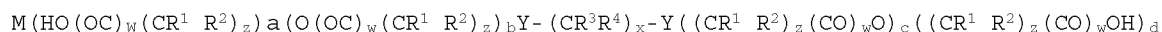
5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo fato de que o
20 composto formador de ligante é selecionado a partir do grupo que consiste em:

N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietil)etilenodiamina,

N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipropil)etilenodiamina, e

N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxibutil)etilenodiamina.

25 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o composto metalorgânico tem a seguinte fórmula II:



(Fórmula II)

30 em que:

M é um átomo de metal selecionado entre Ti, Zr, Hf ou Al;

Y é selecionado entre P e N;

cada R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída;

d e a são cada 0 ou 1;

b e c são cada 1 ou 2;

b + c = a valência de M;

10 a+b+c+d = 4;

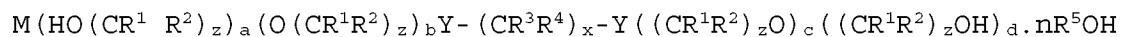
cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

x representa o número menor de átomos C entre os átomos Y e é 2 ou 3, e

cada w é independentemente 0 ou 1.

15 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o composto metalorgânico está em forma hidratada.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o composto metalorgânico hidratado tem uma fórmula:



em que:

25 M é um átomo de metal selecionado entre Ti, Zr, Hf ou Al;

Y é selecionado entre P e N;

cada R^1 , R^2 , R^3 e R^4 é independentemente selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída;

30 d e a são cada 0 ou 1;

b e c são cada 1 ou 2;

$b + c =$ a valência de M;

$a+b+c+d = 4$;

cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

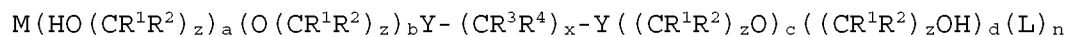
5 x representa o número menor de átomos C entre os átomos Y e é 2 ou 3, e

$n = 1$ ou 2;

R⁵ é hidrogênio.

9. Método, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 5 e 7, **caracterizado** pelo fato de que o composto metalorgânico compreende, pelo menos um ligante de quelação adicional.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** pelo fato de que o composto metalorgânico
15 compreende um composto de fórmula:



em que

M é um átomo de metal selecionado entre Ti, Zr, Hf ou Al;

20 Y é selecionado entre P e N;

cada um entre R¹, R², R³ e R⁴ é independentemente selecionado entre H, alquila, arila, alquila substituída ou arila substituída;

d e a são cada 0 ou 1;

25 b e c são cada 1 ou 2;

$b + c =$ a valência de M;

$a+b+c+d = 4$;

cada z é independentemente 1, 2, 3 ou 4;

x representa o número menor de átomos C entre os
30 átomos Y e é 2 ou 3, e

n = 1 ou 2;

L é um ligante monodentado ou bidentado.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um ligante de quelação adicional é derivado de um ou mais do grupo selecionado de beta-dicetonas, beta-cetoésteres, beta-cetoamidas, fosfatos de ácido, ésteres de fosfato, ácidos sulfônicos orgânicos, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos orgânicos, fenóis e alfa-hidroxiácidos.

12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, **caracterizado** pelo fato de que um co-catalisador está presente, o dito co-catalisador sendo um catalisador de trimerização de poliisocianato eficaz.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** pelo fato de que o dito co-catalisador compreende uma amina, um metal alcalino ou sal de amônio quaternário de um ácido contendo oxigênio ou um éster de alquila do mesmo, um N,N-dialquil acetoatamida, um 2,3-dialquil tetraidropirimidina ou glicinato de sódio.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **caracterizado** pelo fato de que Y representa um átomo de nitrogênio.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 14, **caracterizado** pelo fato de que a mistura do poliol e o catalisador formam a composição de poliol, e a reação pela mistura da composição de poliol e o composto poliisocianato é processada em um misturador.