

(11) Número de Publicação: **PT 1903072 E**

(51) Classificação Internacional:
C08J 9/00 (2007.10) **C08J 9/12** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

| | | |
|--|---|-----------|
| (22) Data de pedido: 2006.09.22 | (73) Titular(es): DOW GLOVAL TECHNOLOGIES INC. WASHINGTON STREET, 1790 BUILDING MIDLAND, MI 48674 | US |
| (30) Prioridade(s): | | |
| (43) Data de publicação do pedido: 2008.03.26 | (72) Inventor(es): MAURIZIO BLOTTAZZI | IT |
| (45) Data e BPI da concessão: 2009.08.26 216/2009 | (74) Mandatário: ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA | PT |

(54) Epígrafe: **ARTIGO DE ESPUMA DE PELE INTEGRAL EM POLIURETANO**

(57) Resumo:

RESUMO

"ARTIGO DE ESPUMA DE PELE INTEGRAL EM POLIURETANO"

Um artigo compreendendo uma secção de espuma de pele integral em poliuretano formada num único passo de injeção de uma mistura reaccional que inclui pelo menos um poli-isocianato, pelo menos um poliol e pelo menos um agente de expansão de carbamato, e em que a secção de espuma de poliuretano compreende pelo menos duas porções de diferentes espessuras. Um método de produzir o artigo.

DESCRIÇÃO**"ARTIGO DE ESPUMA DE PELE INTEGRAL EM POLIURETANO"**

Esta invenção refere-se a novos artigos de espuma de pele integral em poliuretano e métodos de fazer os referidos artigos.

É conhecido que as espumas em poliuretano podem ser formadas dentro um molde fechado, tal que o composto resultante tem um interior espumoso e uma camada de pele integral mais compacta. As espumas de pele integral deste tipo podem ser utilizadas numa variedade de áreas diferentes, incluindo ornamentos de interior automóvel.

GB1300476 desvenda um método de produzir uma espuma de pele integral em poliuretano formada a partir de um poli-isocianato polimérico, um poli-éter e um extensor de cadeia de carbamato. A espuma é utilizada para pára-choques, descansos para braço e "hom buttons" em automóveis.

US3694530 desvenda um método de produzir uma espuma de pele integral em poliuretano que tem uma baixa densidade, o que é adequado para a produção de ornamento de decoração de interior de automóvel tais como painéis de portas, viseiras solares e encosto de cabeça.

US5451612 desvenda poliuretanos de pele integral formados utilizando uma fonte de carbonato ou de bicarbonato como o agente de expansão. Os poliuretanos são vulgarmente utilizados para fazer produtos tais como descansos para braço e painéis de instrumentos.

Estes poliuretanos de pele integral são tipicamente utilizados na produção de partes que têm essencialmente as mesmas espessuras ou dureza ao longo da peça. Estes poliuretanos não são adequados para a produção de num molde único de uma peça que tem regiões de espessura notoriamente diferentes, porque as propriedades de fluxo dos reagentes em injeção não permitem o fluxo através do molde antes do poliuretano estar formado.

Nas peças onde é requerido diferenças de espessura, particularmente na indústria automóvel, a peça é tipicamente formada de um revestimento de plástico, feito de PVC ou poliolefina termoplástica (TPO) ao qual uma ou mais secções de espuma flexível em poliuretano são de novo espumadas para os aderir ao revestimento e fornecer uma sensação de "toque-macio" para a peça.

A desvantagem deste método é que são requeridos vários passos de processo diferentes para produzir as diferentes camadas. Uma desvantagem adicional é que as camadas diferentes são tipicamente feitas de materiais de

diferentes polímeros, que causam problemas quando chega a hora de reciclar da peça.

É desejável fornecer um precursor para uma espuma que seja capaz de ser formada numa espuma de pele integral em poliuretano num molde fechado tendo diferentes espessuras e durezas e também suficiente durabilidade.

EP915922 desvenda um método de produzir espuma de pele integral em poliuretano utilizando um carbamato formado a partir do contacto de dióxido de carbono com uma alcanolamina. Os artigos produzidos a partir das espumas de poliuretano nos Exemplos de EP915922 utilizando esta técnica são volantes. Estes volantes têm dureza uniforme, em vez de durezas diferentes. A dureza do volante é tipicamente muito elevada para utilizar em painéis laterais e consolas em veículos.

Num primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo que inclui uma secção de espuma de pele integral em poliuretano formada num passo único de injeção de uma mistura reaccional compreendendo:

- a) pelo menos um poli-isocianato;
- b) pelo menos um polioliol; e
- c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano inclui pelo menos duas porções, a primeira porção tendo uma primeira dureza de superfície e a segunda porção tendo uma segunda dureza de superfície diferente, em que a primeira porção tem uma

dureza Asker C inferior a 60. Preferencialmente a segunda porção tem uma dureza Asker C superior a 60. Mais preferencialmente, a primeira porção tem uma dureza Asker C inferior a 55 e ainda mais preferencialmente inferior a 50. É preferido que a segunda porção tenha uma dureza Asker C superior a 65 e mais preferencialmente superior a 70.

A dureza Asker C é medida de acordo com ASTM 2240. A medição da dureza Asker é mais adequada para medição da dureza de polímeros macios do que a dureza Shore A utilizada mais vulgarmente. Os valores da dureza Shore A foram medidos de acordo com DIN53505.

Os artigos de acordo com a presente invenção são vantajosos porque eles são macios ao toque em algumas porções. As medições Asker C utilizam uma superfície arredondada no instrumento de medição, e assim fornece uma indicação da "dureza de indentação" de um polímero macio.

É preferido que a primeira porção da espuma de poliuretano seja pelo menos 25 por cento do volume da espuma, preferencialmente pelo menos 35 por cento do volume da espuma. Preferencialmente a segunda porção da espuma de poliuretano é pelo menos 10 por cento do volume da espuma e mais preferencialmente pelo menos 25 por cento do volume da espuma.

Num segundo aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo compreendendo uma secção espuma de pele

integral em poliuretano formada num único passo de injeção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um poliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano compreendendo uma primeira porção tendo uma primeira espessura e uma segunda porção tendo uma segunda espessura diferente, em que a primeira porção tem uma densidade média inferior a 500 g/L através de toda a primeira espessura e a segunda porção tem uma densidade média superior a 600 g/L através de toda a segunda espessura. A densidade é medida de acordo com DIN53479-76.

Num terceiro aspecto da presente invenção, é fornecer um artigo compreendendo uma secção espuma de pele integral em poliuretano formada num único passo de injeção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um poliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano inclui duas porções, a primeira porção tendo uma primeira espessura e uma segunda porção tendo uma segunda espessura diferente, em que a primeira porção tem uma espessura superior a 15mm e a segunda porção tem uma espessura inferior a 2mm.

Num quarto aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo compreendendo uma secção espuma de pele

integral em poliuretano integrante formada num único passo de injeção de uma mistura reaccional compreendendo:

- a) pelo menos um poli-isocianato;
- b) pelo menos um polioliol; e
- c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano compreende pelo menos duas porções, a primeira porção tendo uma primeira dureza de superfície e a segunda porção tendo uma segunda dureza de superfície, em que a primeira dureza de superfície é substancialmente diferente da segunda dureza de superfície. Preferencialmente a dureza de superfície na primeira porção difere da dureza de superfície na segunda porção por uma medição de Asker C de pelo menos 10, e mais preferencialmente de pelo menos 15.

Em formas de realização preferidas, a espuma de poliuretano tem as características de mais que um dos primeiros quatro aspectos da invenção.

De acordo com a presente aplicação, uma porção tem substancialmente a mesma dureza, densidade e/ou espessura por todo a porção. Por "substancialmente o mesmo", significa que todas as medições de uma de dureza, densidade e espessura estão dentro de 10 por cento de um ao outro, preferencialmente dentro de 5 por cento e mais preferencialmente dentro de 2 por cento.

A invenção presente pode ser utilizada na produção de diferentes tipos de artigo, por exemplo aplicações

de parte de interior automóvel, tal como painéis de porta, painéis laterais, consolas, pilares, prateleiras de porta-bagagens e painéis de controlo, bem como aplicações não automóvel tal como mobília, inclusive cadeiras.

O artigo é tipicamente um que esteja substancialmente na forma de um painel, em que esteja moldado tal que o tamanho do artigo numa dimensão seja significativamente menor do que nas outras dimensões. Esta menor dimensão é referida aqui como a espessura. Não se pretende que a palavra "painel" deva ser limitada a um objecto essencialmente plano. O painel também pode ser um que tenha diferentes secções, cada um dos quais tendo uma dimensão muito menor que a dos outros dois. Esta dimensão não é necessariamente a mesma para cada secção. Por exemplo, quando o artigo é uma cadeira, o assento e as costas da cadeira podem ser formados num único molde, com o assento formando uma secção e as costas outra secção. A espessura nestes casos é do topo até à base para o assento e da frente até atrás para a parte das costas da cadeira.

Preferencialmente o artigo inclui adicionalmente pelo menos um de um substrato rígido e um revestimento em molde.

Ainda noutro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para produzir um artigo que tenha uma secção de espuma de pele integral em poliuretano, em que a secção de espuma tenha zonas com graus de dureza

discrepantes, sendo a secção de espuma de pele integral em poliuretano formada por injeção de uma mistura reaccional num único passo de injeção numa cavidade de molde fechado, em que a mistura reaccional inclui:

- a) pelo menos um poli-isocianato;
- b) pelo menos um polioliol; e
- c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a cavidade do molde tenha regiões de densidades diferentes tal que a secção de espuma tenha regiões de diferente dureza correspondendo às referidas regiões de densidades diferentes.

É preferido que uma das regiões resultantes de dureza diferente tenha uma dureza Asker C inferior a 60, e mais preferencialmente inferior a 55. Adequadamente, outra região tenha uma dureza Asker C superior a 60, e preferencialmente superior a 65. É ainda preferido que a dureza de uma região difira da dureza de outra região por uma medida de dureza Asker C de pelo menos 10, e mais preferencialmente de pelo menos 15.

O método preferencialmente compreende um passo adicional para fornecer pelo menos um revestimento do molde na superfície interior do molde antes da injeção da mistura reaccional.

O método também compreende preferencialmente o passo adicional para fornecer um substrato rígido. Um substrato adequado pode incluir qualquer material de rigidez

suficiente para fornecer a dureza desejada ao produto. A pessoa qualificada estará atenta a como fornecer um substrato rígido para uma espuma. O substrato rígido pode ser inserido no molde antes de formar a secção de espuma, ou pode ser ligado à secção de espuma depois da formação. A formulação de poliuretano da presente invenção é particularmente flexível em relação ao substrato rígido que pode ser utilizado. Um substrato particularmente adequado é um substrato em poliuretano moldado de injeção de reacção de baixa densidade reforçada, como pode ser reciclado em combinação com a espuma um único passo.

Num aspecto adicional da presente invenção, é fornecida uma composição de poliuretano, em que a mistura reaccional inclui um agente de expansão de carbamato, água, um catalisador e um extensor de cadeia. As composições de poliuretano deste tipo são úteis para produzir artigos de acordo com a presente invenção.

Anteriormente, não foi considerado possível produzir partes de espuma de pele integral em poliuretano utilizando um único passo de injeção, em que a parte tem regiões de dureza diferente. A diferença na dureza, e também a densidade de uma parte são causadas através de diferenças na espessura da cavidade do molde, e consequentemente do molde resultante. Tipicamente, onde uma formulação de espuma de poliuretano padrão é injectada numa cavidade do molde tendo uma espessura diferente, ocorrem problemas quando a mistura reaccional flui de uma parte

estreita do molde para uma parte larga ou vice-versa. A mudança de espessuras resulta em turbulência na mistura reaccional, e conseqüente produção de bolhas de ar na superfície do molde. Isto resulta em imperfeições na superfície da parte resultante, o que não é aceitável para utilização.

Além disso, devido às diferenças nas espessuras do molde, é geralmente difícil de injectar a mistura reaccional ao longo do molde antes que a formação de poliuretano limite o fluxo. Para alcançar a injeção completa ao longo de um molde, seria necessária uma ferramenta de injeção de alta pressão. Novamente, isto aumenta a turbulência na mistura reaccional resultando na formação de bolhas na superfície da peça.

Determinou-se agora que quando é utilizado um agente de expansão de carbamato, é possível formar peças de espuma num único molde tendo espessuras diferentes, e contudo diferentes durezas, mantendo ao mesmo tempo excelentes propriedades de superfície. A utilização do agente de expansão de carbamato também permite que seja utilizado um tempo de injeção mais lento, e contudo remove os requisitos da maquinaria dispendiosa para injectar a mistura reaccional.

A vantagem de ser capaz de produzir partes de dureza discrepante num único molde é uma redução no número de passos exigidos para produzir, por exemplo, um painel de

porta para um carro. A redução no número de passos do processo tem uma economia significativa como as peças podem ser produzidas mais rapidamente e são requeridos menos conjuntos separados de moldes.

Qualquer aducto carbamato que liberte dióxido de carbono durante processo de reacção de espuma em poliuretano é satisfatório. Preferencialmente, o carbamato aducto a ser utilizado é o produto de reacção de uma amina e dióxido de carbono. Aductos de carbamato aceitáveis incluem aqueles revelados em EP915922, US6346559, US6326412, DE10000494 e US5760098.

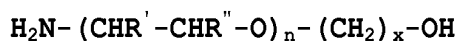
É preferido particularmente que o aducto de carbamato tenha uma temperatura de decomposição térmica de pelo menos 60°C, preferencialmente pelo menos 75°C, e até aproximadamente 130°C. Uma decomposição abaixo desta temperatura não é prática no que respeita a manusear o aducto. Os agentes de expansão com uma temperatura de decomposição mais elevada que esta têm um valor limitado quando se prepara um polímero de poliuretano como a reacção exotérmica encontrada durante a preparação do polímero e a qual é utilizada para efectivar a decomposição do aducto pode não ser muito mais elevada que 130°C.

A composição inclui preferencialmente, com base no peso total combinado dos componentes (a) e (b), componente (a) numa quantidade de 5 a 95 por cento de peso, e componente (b) numa quantidade de 95 a 5 por cento de

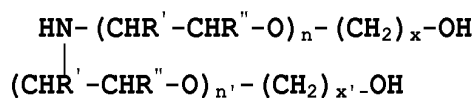
peso. Vantajosamente, o agente de expansão de carbamato está presente preferencialmente numa quantidade de 2,5 a 8,5, mais preferencialmente de 3,5 a 7,5, e ainda mais preferencialmente numa quantidade de 4,5 a 5,5 por cento em peso.

Numa forma de realização preferida, o aducto carbamato pode ser obtido colocando em contacto dióxido de carbono com um alcanolamina em que a alcanolamina é uma substância que contém uma ou duas unidades de éter por molécula. A utilização de tal alcanolamina fornece: em primeiro lugar, para aductos que são líquidos a temperatura ambiente; em segundo lugar, para aductos que tenham uma viscosidade conveniente para a manufactura de polímero de poliuretano; e em terceiro lugar, para aductos que sejam capazes de libertar uma quantidade altamente efectiva de dióxido de carbono.

A alcanolamina pode ser uma amina secundária mas preferencialmente é uma amina primária. As aminas primárias exibem uma maior reactividade no que respeita à formação do carbamato. Quando a alcanolamina é uma amina primária é caracterizada pela seguinte fórmula geral:



e quando a alcanolamina é uma amina secundária é caracterizada pela seguinte fórmula geral:



em que, independentemente, R' é hidrogénio, metilo ou etilo; R'' é hidrogénio, metilo ou etilo; o inteiro n ou n' é 1 ou 2 com a condição de que a soma de n e n' seja menor do que 3; e o inteiro x ou x' é um número inteiro de 1 a 4. Como exemplo de uma alcanolamina adequada e preferida é a amina primária 2-(2-aminoetoxi)etano ou 2-(2-(2-aminoetoxi)-etoxi)etanol.

O componente meio líquido da composição supra-citada pode ser uma substância aprótica ou preferencialmente uma prótica que seja um líquido à temperatura ambiente. Pelo termo "temperatura ambiente" é geralmente compreendida temperatura ambiente que é 25°C. Como exemplo de substâncias próticas incluem um diol líquido ou triol ou especialmente um polioxiálquileno-diol ou -triol incluindo substâncias (polioxi)etileno, (polioxi)propileno, ou (polioxi)butileno. Vantajosamente, para fornecer valor de uso no final, as substâncias diol ou triol correspondem a reagentes geralmente utilizados na manufactura de polímeros de poliuretano. Na presente invenção de valor notável como meio prótico são encontrados como sendo (polioxi)etileno-, (polioxi)propileno-, ou (polioxi)butileno-triois, e especialmente -dióis, de baixo peso molecular. Pelo termo baixo peso molecular é compreendido substâncias que têm um peso molecular vantajosamente menor que 1000, preferencialmente menor que 600, e mais preferencialmente 400 ou

menos. Substâncias adequadas para utilizar como o meio prótico incluem etilenoglicol, 1,2- ou 1,3-propanoglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetilolpropano com substâncias preferidas incluindo etilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,2- ou 1,3- ou 1,4-butanodiol. Também adequado como meio prótico são os aductos óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de butileno das supracitadas substâncias que têm um peso molecular de menos que 1000.

Um aducto de carbamato preferido é preparado colocando em contacto, vantajosamente dentro de um meio não aquoso, dióxido de carbono com uma alcanolamina tal como descrito anteriormente. O médio líquido não aquoso é como descrito anteriormente. Pelo termo "não aquoso" pretende-se que essencialmente nenhuma água esteja presente. No evento em que o meio tem um conteúdo residual de água este não deveria exceder 0,5 por cento em peso e preferencialmente deveria ser menos que 0,2 por cento em peso. A alcanolamina e o meio estão vantajosamente presentes numa partes por relação de peso de 5:95 a 95:5. A alcanolamina está preferencialmente presente numa relação de 15:85 a 85:15, mais preferencialmente de 25:75 a 75:25, e ainda mais preferencialmente em de 45:55 a 55:45. Se a quantidade de alcanolamina presente excede esta proporção a viscosidade do produto de carbamato resultante pode se tornar inconvenientemente elevada. Foi determinado que preparar o carbamato na presença de um meio prótico ajuda a aumentar a conversão

da alcanolamina que conduz a um rendimento mais alto de carbamato.

O processo de colocar em contacto o dióxido de carbono com a alcanolamina é preferencialmente administrado essencialmente à temperatura e pressão ambiente com dióxido de carbono sendo introduzido a uma taxa controlada e numa quantidade suficiente para obter substancialmente a conversão completa da alcanolamina a carbamato. A formação de carbamato é geralmente uma reacção exotérmica; a extensão de elevação de temperatura está limitada pela taxa controlada de adição do dióxido de carbono e arrefecimento opcional do recipiente de reacção. Enquanto que é altamente conveniente utilizar dióxido de carbono gasoso à temperatura e pressão ambiente também é esperado que o dióxido de carbono liquidificado pode ser utilizado se estiverem disponíveis reactores de alta pressão adequados. Independente de fonte, vantajosamente o conteúdo de água do dióxido de carbono não excede 0,2, e preferencialmente não excede 0,1 por cento em peso.

O componente polioliol de acordo com a presente invenção é apropriadamente pelo menos um polioliol de poliéster ou poliéter-polioliol. É ainda preferido utilizar um poliéter-polioliol, mais preferencialmente um que tenha uma média de 2 a 4, preferencialmente de 2 a 3 grupos/moléculas de hidroxilo; e um peso médio equivalente de hidroxilo de 500 a 5000, preferencialmente de 1000 a 4000.

O polioliol tem um número de hidroxilo preferencialmente de 25 a 40, mais preferencialmente de 25 a 35, e preferencialmente de 25 a 30. Opcionalmente e vantajosamente, tal poliéter-polioliol também podem ter um conteúdo de hidroxilo primário de pelo menos 50, preferencialmente de pelo menos 75, e mais preferencialmente de pelo menos 85 por cento com base no conteúdo de hidroxilo total do polioliol. Tipicamente, tais poliéter-polióis podem ser obtidos por reacção de um iniciador contendo hidrogénio activo com uma quantidade de um ou mais óxidos de alquilenos para dar um produto de natureza de hidroxilo desejado e peso equivalente. Geralmente, tais óxidos de alquilenos são C₂₋₄ óxidos de alquilenos e incluem óxido de 1,4-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de propileno e óxido de etileno, preferencialmente óxido de propileno e óxido de etileno. Exemplos de iniciadores contendo hidrogénios activos adequados são polióis, aductos poliéter de polióis, poliaminas e outros compostos que têm uma pluralidade de átomos de hidrogénio activos por molécula, tal como os descritos no documento, Patente U.S. 4 500 422.

Iniciadores preferidos para utilizar n utilizar a preparação de poliéter-polióis adequadas para emprego no processo de preparação de elastómero de poliuretano incluem etilenoglicol, propilenoglicol, butilenoglicol, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano, α -metilglucosido, C₂₋₈ alquilenodiaminas tal como, por exemplo, etilenodiamina e hexametilenodiamina, e misturas destes. Especialmente preferidos são os iniciadores de glicol ou

aducto alcoxilados de tais glicóis e glicerina. Como exemplos comercialmente disponíveis e preferidos poliéter-polióis para utilizar na fabricação de um elastómero de poliuretano pelo processo desta invenção são esses poliéter-polióis identificados pela marca registrada "VORANOL" e inclui produtos designados como VORANOL EP 1900 e VORANOL CP 6001, vendido por The Dow Chemical Company.

É ainda mais preferido que seja utilizada uma mistura de polióis. É particularmente preferido que a mistura inclua pelo menos um triol e pelo menos um diol.

Além dos polióis descritos aqui anteriormente outros polióis adequados que podem estar presentes no processo de preparação do elastómero de poliuretano incluem os denominados polióis de polímero com base nos poliéter-polióis tal como aqueles descritos no documento Patente U.S. 4 394 491. Entre os polióis polímeros úteis estão incluídas dispersões de polímeros vinílicos, particularmente copolímeros de estireno/acrilonitrilo, numa fase contínua de poliéter-poliol. Também úteis são os denominados poliadição de poli-isocianato (PIPA) polióis (dispersões de partículas de poliureia-poliuretano num poliol) e as dispersões de poliureia em poliol tal como, por exemplo, polióis de PHD. Copolímeros de polióis do tipo vinilo são descritos nos documentos, por exemplo, Patentes U.S. 4 390 645; 4 463 107; 4 148 840 e 4 574 137. Ainda para os poliéter-polióis e polióis de copolímeros descritos anteriormente também é possível utilizar em mistura com o anterior, poliéter e

polióis de poliéster geralmente associados com a manufatura de espumas duras, rígidas de poliuretano. Os polióis como geralmente associados com a manufatura de espuma rígida de poliuretano são caracterizados por uma funcionalidade média de 2 a 8, preferencialmente de 3 a 8, desde que tenham um peso médio equivalente de hidroxilo de 50 a 200.

Por exemplo, podem ser produzidos polióis de poliéster adequados a partir de ácidos dicarboxílicos, preferencialmente ácidos dicarboxílicos alifáticos, tendo 2 a 12 átomos de carbono no radical alquilenos, e álcoois multifuncionais, preferencialmente dióis. Por exemplo, estes ácidos incluem ácidos alifáticos dicarboxílicos tal como ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico, e preferencialmente, ácidos succínico e adípico; ácidos cicloalifáticos dicarboxílicos tal como ácido 1,3- e 1,4-ciclo-hexanodicarboxílico; e ácidos aromáticos dicarboxílicos tal como ácido ftálico e ácido tereftálico. Exemplos de álcoois di- e multifuncionais, particularmente difuncionais, são: etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, dipropilenoglicol, 1,3-propandiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano, e preferencialmente, 1,4-butanodiol, e 1,6-hexanodiol.

Poli-isocianatos adequados para utilizar na presente invenção incluem alifático, cicloalifático, aralifá-

tico e preferencialmente isocianatos polifuncionais aromáticos.

Exemplos específicos são: alquilenodiiisocianatos de 4 a 12 átomos de carbono no radical alquilenodiiisocianato, por exemplo dodecano-1,12-diiisocianato, 2-etiltetrametileno-1,4-diiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diiisocianato, tetrametileno-1,4-diiisocianato e preferencialmente hexametileno-1,6-diiisocianato; diisocianatos cicloalifáticos tal como ciclohexano-1,3- e 1,4-diiisocianato e também qualquer mistura destes isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metilciclohexano (isoforona-diiisocianato), hexahidrotolileno-2,4- e 2,6-diiisocianato e também as correspondentes misturas de isómeros, diciclohexilmetano-4,4'-, 2,2'- e 2,4'-diiisocianato e também as correspondentes misturas de isómeros, e preferencialmente diisocianatos aromáticos e poliisocianatos, tal como tolileno-2,4- e 2,6-diiisocianato e as correspondentes misturas de isómeros, difenilmetano-4,4'-, 2,4'- e 2,2'-diiisocianato e as correspondentes misturas de isómeros, misturas de difenilmetano-4,4'- e 2,4'-diiisocianatos, polifenilpolimetileno poliisocianatos, misturas de difenilmetano-4,4'-, 2,4'- e 2,2'-diiisocianatos e polifenilpolimetileno poliisocianatos (MDI bruto) e misturas de MDI bruto e tolileno-diiisocianatos. Os diisocianatos e poliisocianatos orgânicos podem ser utilizados individualmente ou na forma de misturas destes.

Numa forma de realização preferida, é utilizado

um pré-polímero de poliuretano. O pré-polímero é formado a partir da reacção de um composto multifuncional, seleccionado de amina, álcool e isocianato, pelo menos um poliuretano e pelo menos um poliol ou poliamina. Preferencialmente o pré-polímero está baseado em um poli-isocianato aromático, tal como MDI ou TDI.

Ao produzir espumas de pele integral, o poli-isocianato geralmente tem um conteúdo de isocianato de 25 a 35 por cento em peso. Porém, o candidato reconheceu, surpreendentemente, na invenção presente, que é formado um produto superior quando é utilizado um conteúdo de isocianato mais baixo. É preferido utilizar um conteúdo de isocianato de 19 a 25 por cento em peso, preferencialmente de 20 a 23 por cento em peso.

Um componente de poli-isocianato preferido utilizado é um poli-isocianato modificado de uretano, e especialmente um poli-isocianato aromático modificado de uretano. Os poli-isocianatos aromáticos modificados de uretano preferidos são os obtidos fazendo reagindo um excesso de diisocianato de tolueno ou preferencialmente um difenil-isocianato de metileno com um poliol que é um poliéster ou preferencialmente um poliéter-poliol e notavelmente um diol ou triol. Os requerentes descobriram que o difenil-isocianato de metileno modificado por reacção com um glicol de baixo peso molecular ou poliol de elevado peso molecular são igualmente aceitáveis para esta invenção. Pelo termo "elevado peso molecular" pretende-se que

signifique polióis tendo um peso molecular de 1000 ou mais. As técnicas para preparar tais poli-isocianatos modificados de uretano estão bem documentados na literatura livre e não serão mais descritos daqui em diante.

Ao preparar um polímero de poliuretano de acordo com esta invenção, o poli-isocianato é utilizado numa quantidade para fornecer para um índice de reacção de isocianato de vantajosamente 80 a 120, preferencialmente de 90 a 110, e mais preferencialmente de 95 a 105. Pelo termo "índice de isocianato" é compreendido que para um índice de 100, está presente um equivalente de isocianato para cada átomo de hidrogénio reactivo de isocianato presente do polioliol, ou outra substância que suporta átomo de hidrogénio activo capaz de reagir com o poli-isocianato.

Ao preparar um elastómero de poliuretano como revelado aqui, opcionalmente e vantajosamente o poliéter ou polioliol de poliéster é utilizado na mistura com um agente extensor de cadeia. A presença de um agente extensor de cadeia é útil no fornecimento das propriedades físicas desejáveis, especialmente dureza da espuma resultante. O agente extensor de cadeia é vantajosamente utilizado numa quantidade inferior a 6 por cento de peso, preferencialmente de 2 a 4 por cento em peso com base no peso total do poliéter-polioliol e agente extensor de cadeia.

O agente extensor de cadeia é caracterizado como sendo uma substância reactiva ao isocianato, especialmente

uma substância orgânica difuncional reactiva ao isocianato que tem um peso equivalente inferior ou igual a 150 e preferencialmente inferior ou igual a 100. Agente extensor de cadeia adequado representativo inclui álcoois polihídrico, diaminas alifáticas incluindo polioxialquilenodiaminas, diaminas aromáticas e misturas destes. Agentes extensores de cadeia preferidos são compostos di-hidroxis, especialmente glicóis. Agentes extensores de cadeia representativos adequados incluem 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, etilenodiamina, 1,4-butilenodiamina e 1,6-hexametilenodiamina. Também podem ser empregues compostos tal como hidroquinona etoxilada como um agente extensor de cadeia. Os supracitados agentes extensores de cadeia podem ser utilizados isoladamente ou podem ser combinados numa mistura com outros compostos inclusive dietilenoglicol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina e N-metildietanolamina, e N-etildietanolamina, tal como também aducto obtido por esterificação de ácidos carboxílicos alifáticos tal com dióis ou trióis alifáticos tal como os exemplificados anteriormente utilizando de 0,01 a 1,08 moles de ácido por mole de diol/triol. Enquanto qualquer agente extensor de cadeia exemplificado anteriormente pode ser empregue no processo de preparação do elastómero de poliuretano, é particularmente preferido utilizar 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclo-hexanodiol, etilenoglicol, bis-hidroxi-etoxibenzeno, hidroquino-

na-glicerina etoxilada, e dietilenoglicol tanto isoladamente como em mistura. Agente extensor de cadeia especialmente preferido é 1,2-etanodiol. Durante a preparação de produtos de espuma de poliuretano tipo RIM opcionalmente presente pode ser um agente reticulante, tais agentes são substâncias que têm uma funcionalidade de hidrogénio reactivo ao isocianato maior que 2, e preferencialmente de 3 ou mais como exemplificado através de glicerina.

É preferível utilizar pelo menos um catalisador na mistura reaccional. Qualquer catalisador que seja adequado para a produção de poliuretano pode ser utilizado, incluindo catalisadores radicais e não radicais.

Catalisadores adequados incluem os catalisadores de poliuretano bem conhecidos tal como é descrito a coluna 6 da patente U.S. Nº 5 817 860.

Tais catalisadores incluem sais e quelatos de estanho, zinco, bismuto, ferro, e mercúrio, como também compostos de amina terciários. Os catalisadores organo-estanhados tal como octoato estanhoso, oleato estanhoso, cloreto estânico, dilaurato dimetil-estanho e dilaurato de dibutil-estanho são os catalisadores metálicos preferidos. Catalisadores de amina terciárias adequados incluem tri-etenodiamina (que está comercialmente disponível como uma solução a 33 por cento em peso), trimetilamina, trietilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coco-morfolina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxi-N-dimetil-

propiloamina, N,N-dimetil-N',N'-metilisopropil-propilenodiamina, N,N-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilbenzilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo [2,2,2]octano, bis-(dimetilaminoetil)éter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, morfolina, N,N-dimorfolina dietiléter, N,N-dimetilciclo-hexilamina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, e pentametileno-diamina. O catalisador é dissolvido convenientemente ou disperso no componente reactivo ao isocianato ou o componente isocianato.

A quantidade de catalisador é seleccionada para fornecer uma razão de reacção desejada. Catalisador suficiente para fornecer um tempo de gel (pelo teste descrito abaixo) de 15-50 segundos, preferencialmente de 25-40 segundos, mais preferencialmente de 28-35 segundos é desejável na maioria das aplicações.

Podem ser empregues catalisadores clássicos (fugitivo) na prática da invenção, mas é particularmente preferido utilizar um catalisador não fugitivo, tal como os descobertos no documento WO2004/081075. Por catalisador de uretano não fugitivo entende-se uma substância capaz de promover a formação de uretano a partir da reacção de isocianato com um poliol em que tal catalisador em virtude de sustentar uma unidade reactiva de isocianato por fim fica ligado e fixo no polímero de uretano resultante. O catalisador de uretano não fugitivo é preferencialmente um catalisador de amina reactiva, preferencialmente um catali-

sador de amina terciária, tendo como unidade reactiva um hidroxilo, um grupo amina primária ou secundária, ou tiol.

Catalisadores de amina não fugitivos preferidos para esta invenção são aquelas substâncias que são catalisadores de amina terciárias que têm um grupo amina como unidade reactiva. Exemplos de catalisadores de amina de reactividade adequados sustentando um grupo hidroxilo incluem éter de N,N,N'-trimetil-N-hidroxi-etil-bis-aminoetil comercialmente disponível como JEFFCAT ZF-10, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanol-amina comercialmente disponível como JEFFCAT ZR-50; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina comercialmente disponível como JEFFCAT DPA; N,N-dimeteletanolamina comercialmente disponível como JEFFCAT DMEA; 2-(2-dimetilaminoetoxi) etanol comercialmente disponível como JEFFCAT ZR-70; todos disponíveis em Huntsman Corp.

Outros catalisadores de amina reactiva adequados que suportam um grupo hidroxilo são como mencionado no pedido de patente publicado US2002/0025989, parágrafos da coluna 17 e 18. Exemplos de catalisadores de amina reactiva que suportam um grupo amina incluem 3-dimetilamino-propil-ureia e 3-dimetilaminopropilamina e aducto destes. A título de exemplo de catalisadores de amina reactiva comercialmente disponíveis entendidos como tendo uma unidade amina reactiva inclui os seguintes produtos proprietários DABCO NE200 e DABCO NE1060 disponível em Air Products; e TOYOCAT RX20, TOYOCAT RX21 e TOYOCAT RX30 disponíveis em Tosoh

Corporation. O catalisador de amina não fugitivo está presente numa quantidade efectiva com a finalidade de preparar a espuma de poliuretano. Tal quantidade será dependente na natureza e reactividade dos materiais e reagentes apresente mas tipicamente é de 0,01 a 3 partes, preferencialmente de 0,1 a 2,5 partes, e mais preferencialmente de 0,2 a 2 partes me peso por 100 partes em peso de polioliol.

Catalisadores particularmente preferidos incluem diazobiciclo 2,2,2 octano, tal como Dabco 33 LB e Teda 33% em MEG; dicarboxilato de dioctiltina, tal como Fomrez UL 38 de Crompton; dietanolamina; misturas reactivas de dimetilamina modificado propilamino, tal como Toyocat RX 20 de Tosoh; bis(N,N-Dimetilamino)etoxi)etanol tal como Policat 15 de Air Products; e catalisadores estericamente impedidos tal como Niax EF 708 de GE.

Para completar a acção de expansão fornecida pelo aducto de carbamato, opcionalmente presente podem estar outros agentes de expansão físicos e químicos como conhecido do perito na técnica. Porém, onde são utilizados outros agentes de expansão, é preferido que eles componham uma parte muito secundária do efeito de expansão. Preferencialmente nenhum outro agente de expansão está presente.

Onde outros agentes de expansão são utilizados, eles são preferencialmente utilizados numa quantidade de menos que 3 por cento em peso.

Como mencionado aqui anteriormente, o polímero de elastómero de poliuretano é preparado na presença de dióxido de carbono, gerado pela decomposição térmica do carbamato, como um agente de expansão. Além do carbamato também presente pode ter outros meios de expansão inclusive água, C₃₋₈ alcanos alifático ou alicíclico, ou um alcano halogenado livre de cloro, ou misturas destes. Água, se presente, é empregue tipicamente numa quantidade de 0,05 a 2, preferencialmente de 0,1 a 1,5 e mais preferencialmente de 0,1 a 0,3 por cento em peso, com base no peso total do polioli e de opcional agente de extensão de cadeia presente. Exemplos de alcanos em C₃-C₈ alifático ou alicíclico adequados incluem butano, n-pentano, i-pentano, hexano, ciclopentano e ciclo-hexano. Exemplos de alcanos halogenados livres de cloro adequados incluem di-, tri-, e tetrafluoroetano.

Opcionalmente mas vantajosamente presente quando da preparação do polímero de poliuretano são aditivos adicionais inclusive tensioactivos, enchimentos orgânicos ou inorgânicos, pigmentos, retardantes de fogo, anti-oxidantes, e os agentes anti-estáticos. A utilização de tais aditivos é bem conhecida dos peritos na técnica e a referência é feita para este propósito.

Tensioactivos adequados incluem os diversos tensioactivos de silicone, preferencialmente aqueles que são copolímeros de bloqueio de um polissiloxano e um polioxiálquileno. Exemplos de tais tensioactivos são os

produtos DC-193 e Q4-3667 disponível em Dow Corning e TEGOSTAB B4113 disponível em Goldschmidt. Quando presente, a quantidade de tensioactivos vantajosamente empregue é de 0,1 a 2, e preferencialmente de 0,2 a 1,3 por cento em peso total do poliol e opcional agente de extensão de cadeia. Outros tensioactivos adequados também incluem tensioactivos não contendo silicone, tal como poli(óxidos de alquilenos).

Pigmentos e enchimentos adequados incluem por exemplo carbonato de cálcio, grafite, carvão, dióxido de titânio, óxido de ferro, tri-hidrato de alumina, wollastonite, fibras de vidro preparadas gota a gota ou em contínuo, poliésteres e outras fibras poliméricas. Exemplos de outros enchimentos orgânicos incluem celulose, fibra de madeira e poliuretano remoído.

Métodos adequados de intimamente misturar o poliisocianato modificado com uretano com o poliol inclui técnicas de moldagem tal como descrito em, por exemplo, "Polyurethanes Handbook" de Günter Oertel Hanser Publishes Munich ISBN 0-02-948920-2 (1985). São descritos outros métodos adequados para a preparação de polímeros de poliuretano microcelular e elastomérico, por exemplo, nas Patentes U.S 4 297 444; 4 218 543; 4 444 910; 4 530 941 e 4 269 945.

O elastómero de poliuretano descoberto aqui é preferencialmente um elastómero de poliuretano microcelular. Um tal elastómero é tipicamente preparado misturando inti-

mamente os componentes da reacção a temperatura ambiente ou uma temperatura ligeiramente elevada durante um curto período e injectando a mistura resultante num molde fechado que está aquecido. Em conclusão da reacção, a mistura toma a forma do molde para produzir um elastómero de poliuretano de uma estrutura de predefinida que de seguida pode ser suficientemente curado e removido do molde com um risco mínimo de incorrer deformação maior do que a permitida para sua aplicação e fim planeado. Condições adequadas por promover a cura do elastómero incluem uma temperatura de molde tipicamente de 20°C a 150°C, preferencialmente de 35°C a 75°C, e mais preferencialmente de 45°C a 55°C. Tais temperaturas geralmente permitem suficientemente a cura do elastómero a ser removido tipicamente do molde em menos de 10 minutos e mais tipicamente em menos de 5 minutos após misturar intimamente os reagentes. Condições de cura óptimas dependerão dos componentes específicos incluindo catalisadores e quantidades utilizadas na preparação do elastómero e também o tamanho e forma do artigo fabricado.

O precursor poliuretano da presente invenção é particularmente reconhecido para utilizar na formação de artigos que têm diferentes espessuras. A diferente espessura da espuma permite ao artigo ter regiões de dureza diferente e densidade diferente, dependente das densidades. Adequadamente, de acordo com a presente invenção, um artigo pode ser formado de um único passo de injeção, em que o artigo tem algumas secções que são mais grossas e contudo são mais macias ao toque, e outras secções mais delgadas e

mais duras ao toque. Por exemplo, uma cadeira poderia ser formada a qual consiste em secções de espuma mais grossa para a porção do assento e secções mais rígidas e mais magras para os braços e/ou pernas.

O elastómero de poliuretano descoberto aqui é útil na preparação de artigos tal como, por exemplo, ornamentos de interior automóvel tal como porta e painéis de tejadilho, e painéis de instrumentos bem como aplicações que não são para automóvel tal como cadeiras e outros artigos de mobiliário.

Formas de realização da invenção serão agora descritas com referência para os seguintes desenhos nos quais:

As Figuras 1 a 3 são gráficos que mostram resultados recentes e antigos para composições de acordo com a presente invenção para a força da lágrima, a resistência à tracção e o alongamento na fractura;

A Figura 4 apresenta a secção transversal de um painel de acordo com a presente invenção, inclusive densidade e medidas de dureza.

Os seguintes exemplos são fornecidos para ilustrar a invenção mas não é pretendido que limite a extensão desta. Todas as partes e percentagens são determinadas em peso a menos que indicado de outra forma. Material utilizado nos exemplos é identificado como segue:

POLIOL

Poliol 1 Poliol à base de glicerina, revestimento de óxido de etileno, número de hidroxilo de 28, funcionalidade 3,

Poliol 2 Peso molecular 4000, número de hidroxilo de 28, funcionalidade 2,

Poliol 3 Poliol de Glicerina/sorbitol, número de hidroxilo de 32,4, funcionalidade > 3

POLI-ISOCIANATO

Poliol 4 Pré-polímero MDI com polióis de poli-éter NCO% 20,1

Poliol 5 Pré-polímero MDI poliéter/poliéster híbrido NCO% 23,0

ADUCTO CARBAMATO

Specflex NR 556 CO2/amina alifático aducto

CATALISADOR

Catalisador 1 Diazobiciclo-2,2,2-octano 33% em etilenoglicol

Catalisador 2 Dicarboxilato de dioctil-estanho de Crompton

Catalisador 3 Dietanolamina

Catalisador 4 catalisador estericamente impedido (GE NIAX EF708)

EXTENSOR DE CADEIA

Etilenoglicol (MEG)

Dietilenoglicol (DEG)

Os Exemplos foram produzidos de acordo com os parâmetros de processamento na Tabela 1.

Tabela 1

| | Unidade | Parâmetros de processamento |
|---------------------------------------|---------|---|
| Razão em peso | Iso/Pol | 0,59 |
| Pressão do Tanque de Isocianato | bar | 2,0 |
| Pressão do Tanque de Polioliol | bar | 3,0 |
| Nível de Nucleação de Ar de Polioliol | % | 15-18 |
| Saída total | g/s | 400 |
| Temperatura do Tanque de Isocianato | °C | 40 |
| Temperatura do Tanque de Polioliol | °C | 40 |
| Cabeça de Mistura | | Cannon FPPL 14 |
| Injector de Polioliol | mm | (static) 2 |
| Injector de Isocianato | mm | (Orange) 903 |
| Pressão de Isocianato | bar | 190 |
| Pressão de Polioliol | bar | 170 |
| Tempo de Disparo | S | 4 - 6 |
| Temperatura do Molde | °C | 65 |
| Tempo de remoção do Molde | s | 30 - 90 |
| Agente de Libertação | | ACMOS 36-4536 |
| Revestimento em Molde | | ISOTHAN WB 15020 preto ISOTHAN WB 15020 cinzento |

Exemplos 1 e 2

Os ingredientes que excluindo o poli-isocianato foram misturados nas quantidades de acordo com a Tabela 2 a seguir, com base na percentagem em peso.

Tabela 2

| | Ex 1 | Ex 2 |
|-----------------|-------------|-------------|
| Poliol 1 | 56,47 | 54,85 |
| Poliol 2 | 34,90 | 34,90 |
| Specflex NR 556 | 4 | 4 |
| Catalisador 3 | 0 | 0,3 |
| Catalisador 1 | 2 | 0 |
| Catalisador 2 | 0,03 | 0,05 |
| Catalisador 4 | 0 | 2,00 |
| Água | 0,30 | 0,30 |
| MEG | 1,30 | 2,60 |
| DEG | 1 | 1 |
| Total | 100 | 100 |

A mistura foi de seguida misturada com um poliisocianato como apresentado na Tabela 3 a uma variedade de diferentes índices de isocianato como apresentado. A mistura resultante foi injectada num molde. As espumas resultantes foram de seguida testadas para a densidade (de acordo com DIN53479-76), dureza (Shore A de acordo com DIN 53505), resistência ao rasgamento (de acordo com DIN 53507), resistência à tracção (de acordo com DIN 53543) e alongamento na ruptura (de acordo com DIN 53543). Algumas das espumas testadas de novo após envelhecimento durante 504 horas (21 dias) a 120°C. Os resultados são apresentados na Tabela 3 e Figuras 1 a 3.

Tabela 3

| | Exemplo 1 + NE 124 | | | | | |
|--|--------------------|--------|-----------|--------|-----------|--------|
| Índice (razão A/B) | 95(0,55) | | 100(0,57) | | 105(0,59) | |
| Densidade (g/L) | 536 | 570 | 522 | 590 | 538 | 589 |
| Dureza (Sh A) | 33 | 36 | 34 | 37 | 34 | 39 |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) | 2,74 | 3,03 | 2,61 | 2,60 | 2,74 | 2,68 |
| Resistência à tracção (MPa) | 2,56 | 2,90 | 2,95 | 3,13 | 2,84 | 3,27 |
| Alongamento na ruptura (%) | 394,09 | 390,42 | 394,23 | 368,79 | 344,79 | 356,03 |
| Resistência ao rasgamento após envelhecimento (N/mm) | | | | 3,76 | | |
| Resistência à tracção após envelhecimento (MPa) | | | | 1,61 | | |
| Alongamento na ruptura após envelhecimento (%) | | | | 357,21 | | |

| | Exemplo 1 + GF 623 | | | | | |
|--|--------------------|--------|-----------|--------|-----------|-------|
| Índice (razão A/B) | 95(0,48) | | 100(0,50) | | 105(0,52) | |
| Densidade (g/L) | 516 | 580 | 504 | 587 | 517 | 557 |
| Dureza (Sh A) | 31 | 34 | 33 | 36 | 36 | 39 |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) | 3,25 | 3,85 | 3,01 | 3,29 | 2,59 | 3,05 |
| Resistência à tracção (MPa) | 2,57 | 2,70 | 2,64 | 2,94 | 2,66 | 3,11 |
| Alongamento na ruptura (%) | 377,53 | 381,51 | 373,41 | 378,14 | 317,03 | 342,8 |
| Resistência ao rasgamento após envelhecimento (N/mm) | | | | 2,57 | | |
| Resistência à tracção após envelhecimento (MPa) | | | | 0,92 | | |
| Alongamento na ruptura após envelhecimento (%) | | | | 206,82 | | |

| | Exemplo 2 + NE 124 | |
|--|--------------------|--------|
| Índice (razão A/B) | 100(0,59) | |
| Densidade (g/L) | 500 | 550 |
| Dureza (Sh A) | 28 | 32 |
| Resistência ao rasgamento (N/mm) | 2,57 | 2,55 |
| Resistência à tracção (MPa) | 2,21 | 2,13 |
| Alongamento na ruptura (%) | 301,64 | 256,44 |
| Resistência ao rasgamento após envelhecimento (N/mm) | 3,86 | 4,23 |
| Resistência à tracção após envelhecimento (MPa) | 1,52 | 1,66 |
| Alongamento na ruptura após envelhecimento (%) | 323,72 | 336,41 |

Como pode ser visto dos resultados anteriores, as espumas de acordo com a presente invenção têm excelentes dureza, resistência ao rasgamento, resistência à tracção e alongamento. Além disso, pode ser visto que mesmo até depois do envelhecimento, as propriedades das espumas são comparáveis, e em alguns casos até mesmo superiores às propriedades antes do envelhecimento.

Estas espumas são contudo adequadas para utilizar por exemplo como partes de interior automóvel onde é importante que a espuma tenha boas propriedades envelhecidas.

Exemplos 3 a 8

Também foram experimentados testes em várias partes utilizando uma formulação base como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4

| | % em peso |
|-----------------|-----------|
| Poliol 1 | 53,80 |
| Poliol 2 | 33,88 |
| Specflex NR 556 | 9,20 |
| Catalisador 3 | 0,3 |
| Catalisador 2 | 0,02 |
| Catalisador 4 | 0,50 |
| Água | 0,30 |
| DEG | 1,00 |
| Carvão | 1,00 |

O polioli lateral anterior foi misturado com Specflex NE 124 num índice de isocianato de 100 a 103. Os parâmetros de processamento eram iguais com anteriormente. Foram produzidas partes modeladas na forma de um painel de porta automóvel, no qual a parede do painel tinha uma porção de espessura até 40mm e uma porção de espessura tão baixa quanto 1mm. Foram efectuadas sete medições separadas da dureza para cada parte nas posições designadas na parte. Foi calculada a média para os resultados de cada tipo de parte, como apresentado a seguir na Tabela 4. As medições de 1 a 6 estão na parte mais grossa do painel, enquanto que a medição em 7 é numa parte mais fina do painel.

O Exemplo 3 é uma espuma sustentada com um substrato composto de fibra de madeira. Os exemplos 4 a 6 são espumas sustentadas com uma injeção de substrato moldado (LD-RRIM) de reacção reforçada de baixa densidade. O exemplo 5 tem uma película de pouca espessura e o Exemplo 6 tem uma película de elevada espessura. Os exemplos 7 e 8 são espumas sem apoio de substrato. Exemplo 8 tem uma película de pouca espessura.

| Exemplo Nº | Peso da peça (g) | | Shore A | Asker C | Shore A | Asker C | Shore A | Asker C |
|------------|------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Total | Espuma | 1 | | 2 | | 3 | |
| 3 | 3223 | 2063 | 28 | 51 | 28 | 51 | 30 | 50 |
| 4 | 3682,5 | 2050 | 30,5 | 49,5 | 27,5 | 48 | 29 | 48 |
| 5 | 4082,5 | 2415 | 31,5 | 55,5 | 31,5 | 55,5 | 32 | 55,5 |
| 6 | 3664 | 1774 | 26 | 46 | 25 | 46 | 25 | 45 |
| 7 | 2082 | 2082 | 37 | 50 | 38 | 51 | 39 | 53 |
| 8 | 1673 | 1673 | 33 | 47 | 33 | 49 | 33 | 51 |

| Exemplo Nº | Peso da peça (g) | | Shore A | Asker C | Shore A | Asker C | Shore A | Asker C | Shore A | Asker C |
|------------|------------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | Total | Espuma | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | |
| 3 | 3223 | 2063 | 27 | 50 | 28 | 49 | 29 | 49 | 47 | 67 |
| 4 | 3682,5 | 2050 | 27,5 | 49 | 24,5 | 45 | 25 | 45 | 46 | 68 |
| 5 | 4082,5 | 2415 | 31 | 54 | 32,5 | 54,5 | 32,5 | 54,5 | 42 | 66 |
| 6 | 3664 | 1774 | 25 | 47 | 21 | 41 | 21 | 42 | 44 | 67 |
| 7 | 2082 | 2082 | 31 | 54 | 31 | 52 | 32 | 53 | 54 | 73 |
| 8 | 1673 | 1673 | 24 | 46 | 23 | 44 | 24 | 45 | 46 | 66 |

Pode ser visto que algumas partes do painel da porta têm uma dureza Asker C tão baixa quanto 41, considerando que as partes mais finas do painel, têm uma dureza Asker C de tão elevada quanto 73.

As formulações anteriores permitem a formação de um artigo com um tempo de moldagem melhorado que pode ser tão baixo quanto uns trinta segundos ou até inferiores, dependendo da forma do artigo e do substrato utilizado.

Um corte transversal de uma espuma produzido de acordo com a presente invenção pode ser visto na Figura 4. A espuma está montada num substrato rígido. Como pode ser visto, a porção mais fina da secção de espuma tem densidade significativamente mais alta e dureza Asker C comparada com a porção mais grossa. Este corte transversal demonstra claramente como pode ser produzida uma espuma que tem porções de densidades significativamente diferentes num único passo de injeção de acordo com a presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Artigo que inclui uma secção de espuma de pele integral em poliuretano formada num passo único de injecção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um polioliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano inclui pelo menos duas porções, a primeira porção tendo uma primeira dureza de superfície e a segunda porção tendo uma segunda dureza de superfície diferente, em que a primeira porção tem uma dureza Asker C inferior a 60. Preferencialmente a segunda porção tem uma dureza Asker C superior a 60.

2. Artigo como reivindicado na reivindicação 1, em que a segunda porção tem uma dureza Asker C maior que 60.

3. Artigo como reivindicado na reivindicação 1 ou reivindicação 2, em que a primeira porção tem uma dureza Asker C menor que 55.

4. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a segunda porção tem uma dureza Asker C maior que 65.

5. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a secção de espuma tem um volume e em que a primeira porção da espuma de poli-

uretano é pelo menos 25 por cento do volume total da secção de espuma e a segunda porção da espuma de poliuretano é pelo menos 10 por cento do volume total da secção de espuma.

6. Artigo compreendendo uma secção de espuma de pele integral em poliuretano formada num passo único de injecção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um polioliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano compreende uma primeira porção tendo uma primeira espessura e a segunda porção tendo uma segunda espessura diferente, em que a primeira porção tem uma densidade inferior a 500 g/L por toda a primeira espessura e a segunda porção tem uma densidade comum maior que 600 g/L por toda a segunda espessura.

7. Artigo compreendendo uma secção de espuma de pele integral em poliuretano formada num único passo de injecção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um polioliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano inclui duas porções, a primeira porção tendo uma primeira espessura e uma segunda porção tendo uma segunda espessura diferente, em que a primeira porção tem uma espessura superior a 15mm e a segunda porção tem uma espessura inferior a 2mm.

8. Artigo compreendendo uma secção espuma de pele integral em poliuretano formada num único passo de injecção de uma mistura reaccional compreendendo:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um polioliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a secção de espuma de poliuretano compreende pelo menos duas porções, a primeira porção tendo uma primeira dureza de superfície e a segunda porção tendo uma segunda dureza de superfície, em que a primeira dureza de superfície é substancialmente diferente da segunda dureza de superfície.

9. Artigo como reivindicado na reivindicação 8, em que a dureza de superfície na primeira porção difere da dureza de superfície na segunda porção por uma medição Asker C de pelo menos 10.

10. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a mistura reaccional inclui adicionalmente pelo menos um extensor de cadeia.

11. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o artigo adicionalmente inclui pelo menos um de um substrato rígido e um revestimento num molde.

12. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a mistura reaccional inclui adicionalmente pelo menos um catalisador.

13. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o poliol é poliol de poli-éter.

14. Artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o poli-isocianato é um isocianato polifuncional aromático.

15. Método de produzir um artigo tendo uma secção espuma de pele integral em poliuretano, em que a secção de espuma tem regiões com diferentes graus de dureza, sendo a secção espuma de pele integral em poliuretano formada por uma mistura reaccional num único passo de injecção na cavidade de um molde fechado, em que a mistura de reacção inclui:

a) pelo menos um poli-isocianato;

b) pelo menos um poliol; e

c) pelo menos um agente de expansão de carbamato, e

em que a cavidade de um molde fechado tem regiões de diferentes densidades tais que a secção de espuma tem regiões de diferente dureza correspondendo às referidas regiões de densidades diferentes.

16. Método como reivindicado na reivindicação 15, em que uma das resultantes regiões de dureza diferente tem uma dureza Asker C inferior a 60 e outra região tem uma dureza Asker C superior a 60.

17. Método como reivindicado na reivindicação 15 ou reivindicação 16 compreendendo o passo de fornecer um pelo menos um revestimento em molde na superfície interior do molde antes de injeção da mistura reaccional.

18. Método como reivindicado na reivindicação 15 a 17, compreendendo o passo de fornecer um substrato rígido.

19. Método como reivindicado na reivindicação 15 a 18, em que a mistura reaccional compreende adicionalmente um extensor de cadeia.

20. Um artigo como reivindicado em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, em que o artigo é uma parte interior de automóvel.

Lisboa, 30 de Outubro de 2009

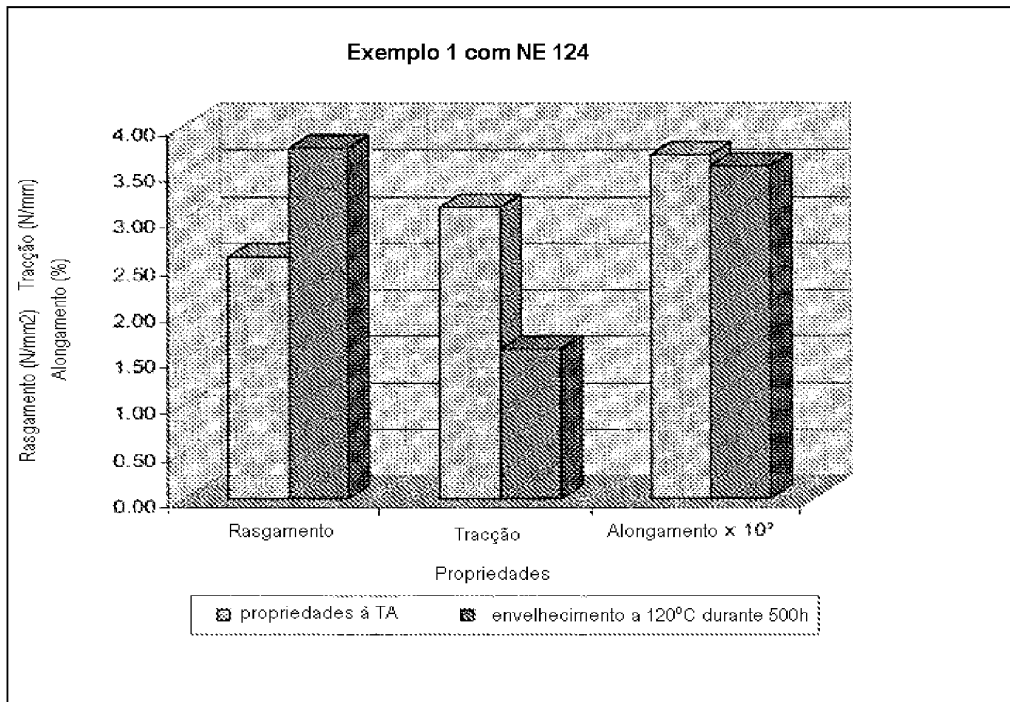


Figura 1

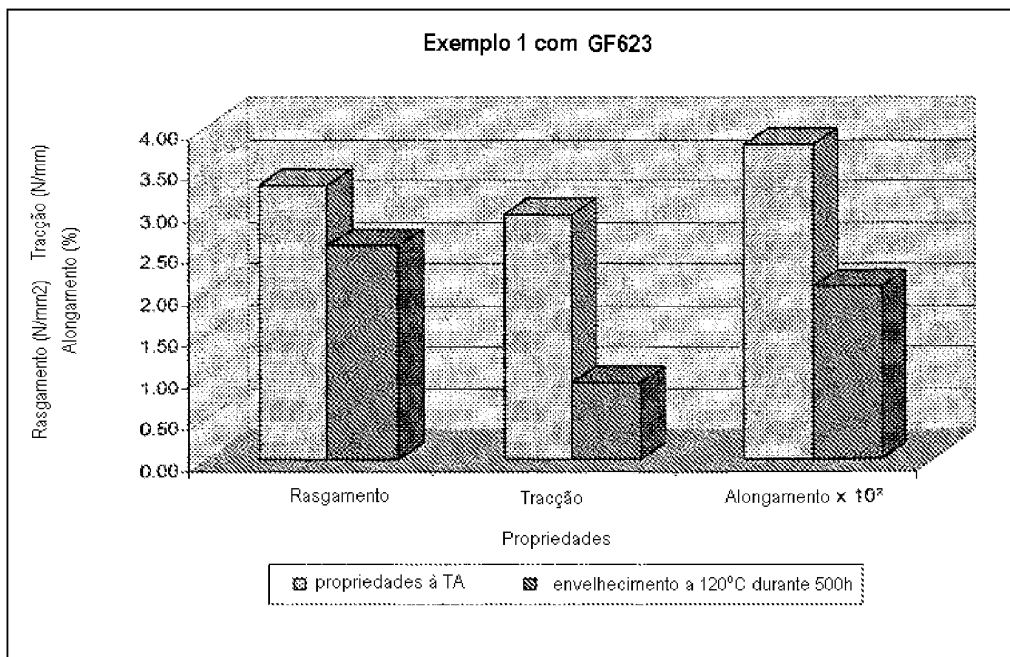


Figura 2

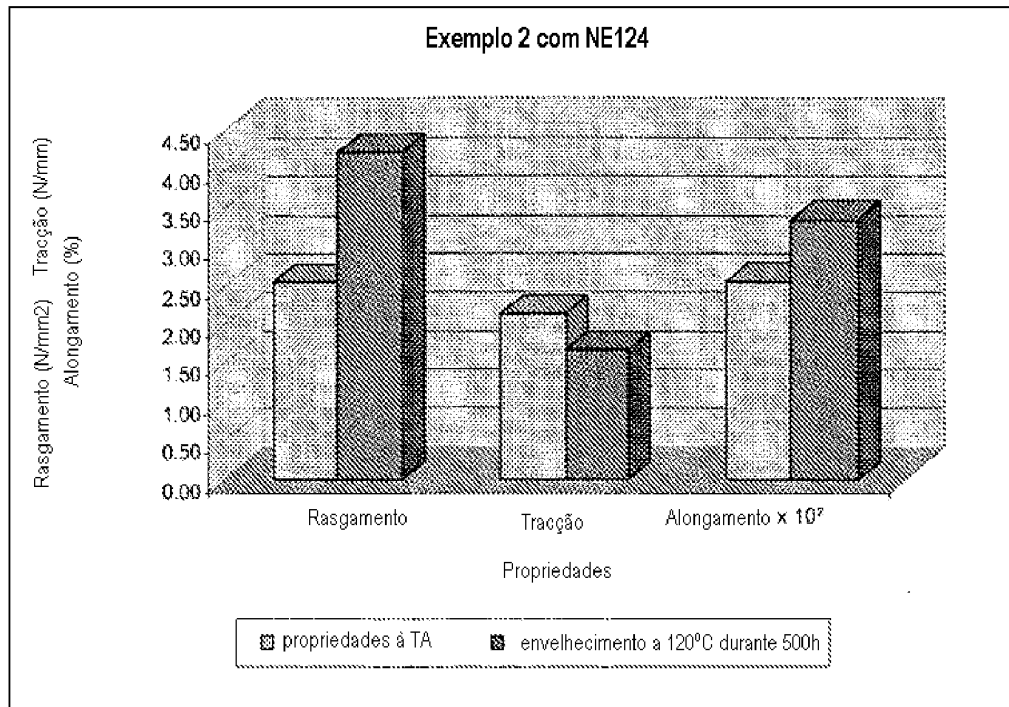


Figura 3

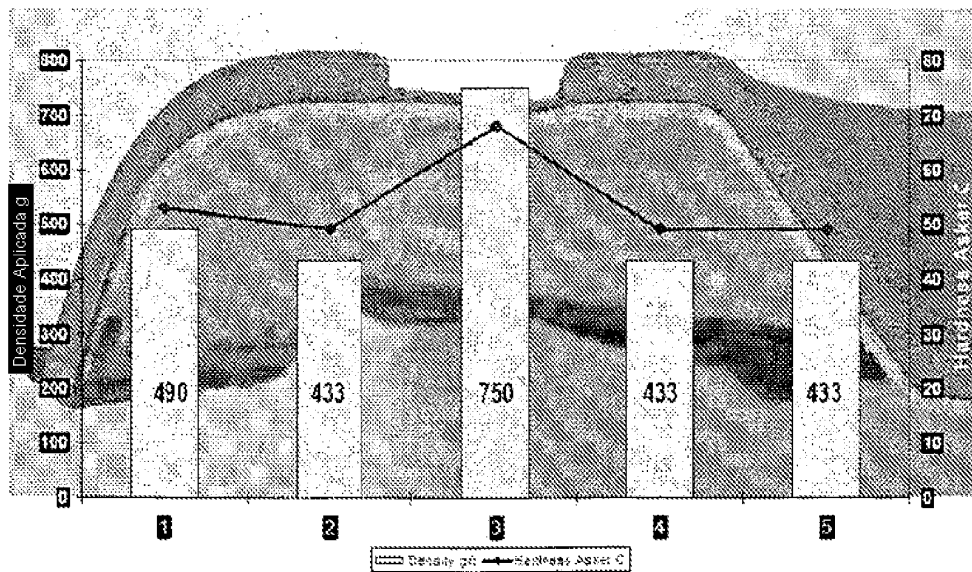


Figura 4

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

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

Documentos de patentes citadas na Descrição

- * GB 1300476 A
- * US 3694530 A
- * US 5451612 A
- * EP 915922 A
- * US 6346559 B
- * US 6326412 B
- * DE 10000494
- * US 5760096 A
- * US 4500423 A
- * US 4394491 A
- * US 4390645 A
- * US 4483107 A
- * US 4148840 A
- * US 4574137 A
- * US 5817860 A
- * WO 2004081075 A
- * US 20020025968 A
- * US 4297444 A
- * US 4218543 A
- * US 4444910 A
- * US 4530941 A
- * US 4269945 A

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- * Polyurethanes Handbook. Günter Oertel Hanser Publishers, 1985