

(11) Número de Publicação: **PT 1319034 E**

(51) Classificação Internacional:
C08G 18/50 (2011.01) **C08G 18/48** (2011.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2001.08.16**

(30) Prioridade(s): **2000.09.13 US 232480 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2003.06.18**

(45) Data e BPI da concessão: **2011.10.26**
242/2011

(73) Titular(es):

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC
2040 DOW CENTER MIDLAND, MI 48647 **US**

(72) Inventor(es):

FRANÇOIS M. CASATI **FR**
JEAN-MARIE L. SONNEY **CH**

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMINIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **POLIÓIS COM CARACTERÍSTICAS AUTOCATALÍTICAS E PRODUTOS DE POLIURETANO PRODUZIDOS A PARTIR DELES**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DESCREVE UM PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM PRODUTO DE POLIURETANO COM POLIÓIS AUTOCATALÍTICOS. ESTES POLIÓIS AUTOCATALÍTICOS SÃO BASEADOS NUM INICIADOR QUE CONTÉM UMA AMINA TERCIÁRIA. ESTES POLIÓIS AUTOCATALÍTICOS REAGEM COM UM POLIISOCIANATO NA PRESENÇA DE OUTROS ADITIVOS E/OU AGENTES AUXILIARES CONHECIDOS PER SE PARA PRODUZIR PRODUTOS DE POLIURETANO.

RESUMO

**"POLIÓIS COM CARACTERÍSTICAS AUTOCATALÍTICAS E PRODUTOS DE
POLIURETANO PRODUZIDOS A PARTIR DELES"**

A presente invenção descreve um processo para a produção de um produto de poliuretano com polióis autocatalíticos. Estes polióis autocatalíticos são baseados num iniciador que contém uma amina terciária. Estes polióis autocatalíticos reagem com um poliisocianato na presença de outros aditivos e/ou agentes auxiliares conhecidos *per se* para produzir produtos de poliuretano.

DESCRIÇÃO

**"POLIÓIS COM CARACTERÍSTICAS AUTOCATALÍTICAS E PRODUTOS DE
POLIURETANO PRODUZIDOS A PARTIR DELES"**

A presente invenção refere-se a produtos de polímero de poliuretano de baixa emissão à base de polióis autocatalíticos e ao processo para o seu fabrico.

Os poliéteres polióis baseados na polimerização de óxidos de alcíleno e/ou poliésteres polióis, são os principais componentes de um sistema de poliuretano conjuntamente com isocianatos. Estes sistemas geralmente contêm componentes adicionais, tais como agentes reticulantes, extensores de cadeia, tensoactivos, reguladores de células, estabilizadores, anti-oxidantes, aditivos retardadores de chama, eventualmente enchimentos e tipicamente catalisadores tais como aminas terciárias e/ou sais organometálicos.

Os catalisadores organometálicos, tais como sais de chumbo ou mercúrio, podem levantar questões ambientais devido à lixiviação por envelhecimento dos produtos de poliuretano. Outros, tais como sais de estanho, são muitas vezes prejudiciais ao envelhecimento do poliuretano.

Os catalisadores aminas terciárias normalmente

utilizados dão origem a vários problemas, particularmente em aplicações de espumas flexíveis, semi-rígidas e rígidas. As espumas preparadas de fresco utilizando estes catalisadores apresentam frequentemente o odor típico das aminas e dão origem a nebulização acrescida (emissão de produtos voláteis).

A presença ou formação até mesmo de vestígios de vapores de catalisador amina terciária em produtos de poliuretano tendo películas vinílicas ou folhas de policarbonato a eles expostas pode ser desvantajosa. Esses produtos normalmente aparecem em interiores de automóveis como assentos, apoios de braços, painéis de bordo ou painéis de instrumentos, anteparos quebra-luz, forros de porta, peças de isolamento de ruído sob o tapete ou noutras partes do interior do carro ou no compartimento do motor, bem como em muitas aplicações domésticas tais como solas de sapatos, forro de tecidos, electrodomésticos, móveis e roupas de cama. Embora estes materiais apresentaram um excelente desempenho nestas aplicações, têm uma deficiência que tem sido amplamente reconhecida. Especificamente, os catalisadores aminas terciárias presentes em espumas de poliuretano têm sido associados à formação de manchas na película vinílica e à degradação das folhas de policarbonato. Estes problemas de manchamento do PVC e de decomposição do policarbonato são especialmente prevalecentes em ambientes onde existem temperaturas elevadas durante períodos de tempo longos, como nos interiores dos automóveis, que favorecem a emissão de vapores de aminas.

Foram propostas várias soluções para este problema. Por exemplo, a patente U.S. 4517313 descreve a utilização do produto da reacção de dimetilaminopropilamina e ácido carbónico como um catalisador para utilização no fabrico de poliuretano. A utilização deste catalisador é indicada para reduzir o odor e manchamento vinílico em relação à utilização de catalisadores de trietilenodiamina correntes. Contudo, este catalisador de amina não pode igualar o desempenho de um catalisador corrente como a trietilenodiamina na cura de poliuretano, uma vez que é um catalisador muito mais fraco. A EP 176013 descreve a utilização de catalisadores de aminoalquilureia específicos no fabrico de poliuretanos. Também se afirma que a utilização destes catalisadores reduz o odor e o manchamento vinílico através da utilização de catalisadores de aminas de peso molecular relativamente alto. Devido ao seu peso molecular alto, estes catalisadores de amina são incapazes de migrar facilmente através de uma espuma de poliuretano e assim é reduzida a sua propensão para produzir odores e manchar películas vinílicas. Contudo, quando submetidos a temperaturas elevadas como são vulgarmente encontradas nos interiores de automóveis, estes compostos migram em certa extensão no seio de uma espuma.

A utilização de catalisadores de aminas que contêm um grupo com hidrogénio reactivo a isocianato tal como um hidroxilo ou uma amina primária e/ou secundária é proposta pelos fornecedores de catalisadores. Um desses

compostos está descrito na EP 747407. Outro tipo de catalisador monol reactivo está descrito na US 4122038. Uma vantagem descrita da composição de catalisador é que são incorporadas no produto de poliuretano. Contudo esses catalisadores geralmente têm de ser utilizados em níveis elevados na formulação de poliuretano para compensar a sua falta de mobilidade durante as reacções para obter condições normais de processamento. Como resultado geralmente nem todas estas moléculas têm tempo de reagir com isocianatos e alguns vestígios da amina livre estão tipicamente presentes no produto final, especialmente no caso de gelificação rápida e sistemas de cura rápidos.

A pré-polimerização de catalisadores de aminas reactivas com um poliisocianato e um poliol está descrita no PCT WO 94/02525. Estas aminas modificadas com isocianato mostram actividade catalítica comparável ou maior em comparação com os correspondentes catalisadores de aminas não modificadas. No entanto, este processo provoca dificuldades de manuseamento, tais como formação de gel e fraca estabilidade na armazenagem.

Na patente U.S. 4963399 são propostos reticulantes específicos para produzir espumas de poliuretano que apresentam uma tendência reduzida para manchar películas vinílicas. Estes reticulantes não podem ser utilizados em níveis suficientes para obter a actividade catalítica desejada, uma vez que afectam negativamente o processamento da espuma, devido à gelificação

excessivamente rápida, e propriedades da espuma, tais como resistência à ruptura e alongamento à ruptura, são afectadas negativamente devido a um nível de densidade de reticulação que é muito alto. Essas desvantagens também estariam presentes para reticulantes aminoálcoois terciários de cadeia longa tal como descrito na EP 488219.

A modificação de polióis por aminaçao parcial foi descrita na patente U.S. 3838076. Embora isso confira reactividade adicional ao poliol, não permite o ajustamento das condições de processamento uma vez que estas funções aminadas são rapidamente fixadas no polímero por reacção com o isocianato. Por isso dão iniciação rápida das reacções, mas subsequentemente perdem a maioria da sua actividade catalítica e não proporcionam cura final adequada.

A utilização de polióis iniciados por aminas específicos está proposta na EP 539819 e na patente U.S. 5672636 aplicada em aplicações de espuma de poliuretano semi-rígida e rígida.

Polioxipropilenoaminas modificadas com ácido são utilizadas como catalisadores na US 5308882, mas ainda exigem o uso de um co-catalisador organometálico.

O *Chemical Abstracts*, volume 113, nº 6, 6 August 1990 "Manufacture of polyurethanes for semi-rigid foams and polyol compositions" descreve uma mistura de polióis,

incluindo N,N'-dimetilaminopropil amina, empacotados numa espuma semi-rígida de poliuretano utilizando poliisocianatos à base de MDI e água.

Continua portanto a haver necessidade de meios alternativos para controlar o manchamento vinílico e a decomposição de policarbonato por composições de poliuretano.

Continua também a haver necessidade de eliminar ou reduzir a quantidade de catalisadores de aminas e/ou sais organometálicos na produção de produtos de poliuretano.

Um objecto da presente invenção é produzir produtos de poliuretano contendo um nível reduzido de catalisadores aminas terciárias convencionais, um nível reduzido de catalisadores de aminas reactivas ou produtos de poliuretano produzidos na ausência desses catalisadores de aminas. Outro objectivo da presente invenção é produzir produtos de poliuretano contendo um nível reduzido de catalisador organometálico ou produzir esses produtos na ausência de catalisadores organometálicos. Com a redução da quantidade de amina e/ou catalisadores organometálicos necessários ou eliminação desses catalisadores, as desvantagens associadas a esses catalisadores indicados acima podem ser minimizadas ou evitadas.

Outro objecto da presente invenção é proporcionar

polióis contendo actividade autocatalítica de modo que o processo de fabrico industrial do produto de poliuretano não é afectado de forma adversa e pode até ser melhorado pela redução na quantidade de catalisadores de amina convencional ou reactiva ou na eliminação do catalisador de amina, e/ou por redução ou eliminação de catalisadores organometálicos.

Noutro aspecto, a utilização dos polióis autocatalíticos da presente invenção pode reduzir o nível de catalisadores de aminas a que os trabalhadores estariam expostos na atmosfera de uma fábrica.

A presente invenção é um processo para a produção de um produto de poliuretano por reacção de uma mistura de

(a) pelo menos um poliisocianato orgânico com

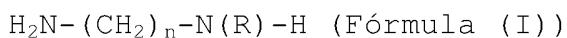
(b) uma composição de poliol compreendendo

(b1) de 0 a 95 por cento em peso de um composto poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 8 e um número de hidroxilo de 20 a 800 e

(b2) de 5 a 100 por cento em peso de pelo menos um composto poliol tendo uma funcionalidade de 1 a 8 e um número de hidroxilo de 20 a 200,

em que a percentagem em peso é baseada na quantidade total

de componente poliol (b) e (b2) é obtido por alcoxilação de pelo menos uma molécula de iniciador de fórmula I ou fórmula IV adiante:



em que n é um número inteiro de 2 a 12, e

R é um grupo C₁ a C₃ alquilo; ou R³ é um grupo C₅ a C₆ cicloalquilo

ou (b2) é um pré-polímero terminado em hidroxilo obtido pela reacção de um excesso de uma molécula de iniciador de fórmula I ou fórmula IV com um poliisocianato;

ou (b2) é uma mistura de pré-polímeros terminados em hidroxilo à base de iniciadores de fórmula I ou fórmula IV;

(c) opcionalmente na presença de um agente de expansão; e

(d) opcionalmente aditivos ou agentes auxiliares conhecidos *per se* para a produção de espumas, elastómeros e/ou revestimentos de poliuretano.

Noutra forma de realização, a presente invenção é um processo tal como descrito acima que o poliisocianato (a) contém pelo menos um poliisocianato que é um produto da

reacção de um excesso de poliisocianato com um poliol que contém um iniciador de (b2a) ou (b2e) acima.

Noutra forma de realização, a presente invenção é um processo tal como descrito acima em que o poliisocianato contém um pré-polímero terminada em poliol obtido pela reacção de um excesso de poliol com um poliisocianato em que o poliol é um poliol tal como definido por (b2) ou é uma mistura de (b2) com outro poliol.

A invenção proporciona ainda produtos de poliuretano produzidos por qualquer dos processos acima referidos.

Ainda noutra forma de realização, a presente invenção é um pré-polímero terminado em isocianato baseado na reacção de um poliol tal como definido por (b2) acima com um excesso de um poliisocianato.

Ainda noutra forma de realização, a presente invenção é um pré-polímero terminado em poliol baseado na reacção de um poliisocianato com um excesso de poliol tal como definido por (b2a), (b2b), (b2c), (b2d), (b2e), (b2f) ou uma sua mistura.

Os polióis contendo grupos alquil amina ligados tal como descrito na presente invenção são cataliticamente activos e aceleram a reacção de adição de poliisocianatos orgânicos com compostos poli-hidroxilados ou poliaminados e

a reacção entre o isocianato e o agente de expansão tal como água ou um ácido carboxílico ou os seus sais. A adição destes polióis de uma mistura reaccional de poliuretano reduz ou elimina a necessidade de incluir um catalisador de amina terciária convencional na mistura ou um catalisador organometálico. A sua adição a misturas reaccionais de poliuretano também pode reduzir o tempo de permanência no molde na produção de espumas moldadas ou melhorar algumas propriedades do produto de poliuretano.

Como os polióis descritos têm uma actividade autocatalítica, estes polióis requerem menos bloqueamento com hidroxilos primários, isto é, menos bloqueamento com óxido de etileno para obter o mesmo desempenho em espuma moldada flexível (tempo de cura) do que polióis convencionais quando utilizados nas mesmas condições. Estes polióis também têm tendência para reduzir a velocidade de combustão de espumas feitas a partir deles quando testadas de acordo com o ensaio MVSS 302.

De acordo com a presente invenção, é proporcionado um processo para a produção de produtos de poliuretano, através do qual são produzidos produtos de poliuretano com relativamente pouco odor e baixa emissão de catalisador de amina. Além disso, os produtos de poliuretano produzidos de acordo com a invenção apresentam uma tendência reduzida para manchar películas vinílicas ou para degradar folhas de policarbonato com as quais são expostas, apresentar excelentes propriedades de aderência

(em formulações apropriadas), têm uma tendência reduzida para produzir o "halo azul" que está associado à utilização de certos catalisadores aminas terciárias, são mais amigos do ambiente através da redução/eliminação de catalisadores organometálicos e estes novos produtos de poliuretano devem ser mais fáceis de reciclar por químólise uma vez que têm uma basicidade inherente. Estas vantagens são conseguidas através da inclusão na mistura reacional ou de um poliol contendo uma alquil amina terciária (b2) como um iniciador, ou através da inclusão desses polióis como matérias-primas na preparação de um poliol de copolímero de SAN, PIPA ou PHD e sua adição à mistura reacional ou por utilização desses polióis num pré-polímero com um poliisocianato só ou com um isocianato e um segundo poliol.

A combinação de polióis utilizados na presente invenção vai ser uma combinação de (b1) e (b2) tal como descrito acima. Tal como aqui utilizado o termo polióis são os materiais que têm pelo menos um grupo contendo um átomo de hidrogénio activo capaz de sofrer reacção com um isocianato. Entre esses compostos são preferidos materiais que têm pelo menos dois hidroxilos, primários ou secundários, ou pelo menos duas aminas, primárias ou secundárias, grupos ácido carboxílico ou tiol por molécula. Os compostos que têm pelo menos dois grupos hidroxilo por molécula são especialmente preferidos devido à sua reactividade desejável com poliisocianatos.

Os polióis adequados (b1) que podem ser

utilizados para produzir materiais de poliuretano com os polióis autocatalíticos (b2) da presente invenção são bem conhecidos na técnica e incluem os aqui descritos e qualquer outro poliol disponível comercialmente e/ou polióis dos copolímeros SAN, PIPA ou PHD. Esses polióis estão descritos em *Polyurethane Handbook*, por G. Oertel, Hanser editores. Misturas de um ou mais polióis e/ou um ou mais polióis de copolímeros também podem ser utilizadas para produzir espumas de poliuretano de acordo com a presente invenção.

Os polióis representativos incluem polióis de poliéteres, polióis de poliésteres, resinas de acetal terminadas em poli-hidroxilo, aminas e poliaminas terminadas em poli-hidroxilo. Exemplos destes e de outros materiais reactivos a isocianato adequados estão descritos mais pormenorizadamente na patente U.S. 4394491. Polióis alternativos que podem ser utilizados incluem polióis à base de polialcíleno carbonato e polióis à base de polifosfato. São preferidos os polióis preparados pela adição de um óxido de alcíleno, tal como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno ou uma sua combinação, a um iniciador tendo de 2 a 8, de preferência 2 a 6 átomos de hidrogénio activos. A catálise para esta polimerização pode ser aniónica ou catiônica, com catalisadores tais como KOH, CsOH, trifluoreto de boro, ou um catalisador de complexo de cianeto duplo (DMC) tal como hexacianocobaltato de zinco.

O poliol ou misturas suas utilizados dependem da utilização final do produto de poliuretano a ser produzido. O peso molecular ou o índice de hidroxilo do poliol de base pode assim ser seleccionado de modo a resultar em espumas flexíveis, semi-flexíveis, com pele integral ou rígidas, elastómeros ou revestimentos, ou adesivos quando o polímero/poliol produzido a partir do poliol de base é convertido num produto de poliuretano por reacção com um isocianato, e dependendo do produto final na presença de um agente de expansão. O índice de hidroxilo e o peso molecular do poliol ou polióis utilizados podem consequentemente variar numa gama ampla. Em geral, o índice de hidroxilo do poliol utilizado pode variar de 20 a 800.

Na produção de uma espuma de poliuretano flexível, o poliol é preferencialmente um poliol de poliéter e/ou um poliol de poliéster. O poliol geralmente tem uma funcionalidade média que varia de 2 a 5, preferencialmente 2 a 4, e um índice de hidroxilo médio de 20 a 100 mg de KOH/g, preferencialmente de 20 a 70 mg de KOH/g. Como um refinamento adicional, a aplicação de espuma específica vai analogamente influenciar a escolha do poliol de base. Como um exemplo, para espuma moldada, o índice de hidroxilo do poliol de base pode ser da ordem de 20 a 60 com bloqueamento com óxido de etileno (EO) e para espumas de bloco o índice de hidroxilo pode ser da ordem de 25 a 75 e é ou alimentação mista de EO/PO (óxido de propileno) ou está ligeiramente bloqueado com EO ou é 100 por cento à base de PO. Para aplicações de elastómeros, geralmente vai

ser desejável utilizar polióis de base de peso molecular relativamente alto, de 2000 a 8000, tendo índices de hidroxilo relativamente baixos, por exemplo, 20 a 50.

Tipicamente os polióis adequados para a preparação de poliuretanos rígidos incluem os que têm um peso molecular médio de 100 a 10000 e preferencialmente de 200 a 7000. Esses polióis com vantagem têm uma funcionalidade de pelo menos 2, preferencialmente 3, e até 8, preferencialmente até 6, átomos de hidrogénio activo por molécula. Os polióis utilizados para espumas rígidas geralmente têm um índice de hidroxilo de 200 a 1200 e mais preferencialmente de 300 a 800.

Para a produção de espumas semi-rígidas, é preferida a utilização de um poliol trifuncional com um índice de hidroxilo de 30 a 80.

Os iniciadores para a produção de polióis (b1) têm geralmente 2 a 8 grupos funcionais que vão reagir com o poliol. Exemplos de moléculas de iniciador adequadas são água, ácidos orgânicos dicarboxílicos, tais como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico e ácido tereftálico e álcoois poli-hidroxilados, em particular di-hidroxilados a octa-hidroxilados ou dialcíleno glicóis, por exemplo etanodiol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dietíleno glicol, dipropíleno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol e sacarose ou as suas misturas. Outros iniciadores incluem

compostos lineares e compostos cílicos contendo uma amina terciária tal como etanoldiamina, trietanoldiamina e vários isómeros de tolueno diamina.

Os polióis autocatalíticos (b2) são os iniciados com uma amina tal como descrita pela Fórmula I ou Fórmula IV.

As propriedades dos polióis autocatalíticos podem variar amplamente tal como descrito acima para o poliol (b1) e parâmetros como o peso molecular médio, índice de hidroxilo, funcionalidade, etc. vão geralmente ser seleccionados com base na aplicação de utilização final da formulação, isto é, qual o tipo de produto de poliuretano. A selecção de um poliol com o índice de hidroxilo, nível de óxido de etileno, óxido de propileno e óxido de butileno, funcionalidade e peso equivalente apropriados são procedimentos correntes conhecidos pelos especialistas na matéria. Por exemplo, os polióis com um alto nível de óxido de etileno vão ser hidrófilos e pode ser mais propensos a catalisar a reacção água-isocianato ou ureia, enquanto que os polióis com uma grande quantidade de óxido de propileno ou óxido de butileno vão ser mais hidrófobos e vão favorecer a reacção de uretano.

A produção de polióis contendo os compostos de Fórmula I ou Fórmula IV como um iniciador pode ser feita por procedimentos bem conhecidos na técnica tal como descrito para (b1). A adição de moles do primeiro óxido de

alcíleno aos produtos de Fórmula I ou Fórmula IV pode ser feita autocataliticamente, isto é, sem adição de catalisador. Em geral, um poliol (b2) é feito pela adição de um óxido de alcíleno (EO, PO ou BO), ou uma combinação de óxidos de alcíleno ao iniciador por reacção aniónica ou catiónica ou utilização de catalisador DMC. Para algumas aplicações é utilizado apenas um monómero de óxido de alcíleno, para outras aplicações é utilizada uma mistura de monómeros e em alguns casos é preferida uma adição sequencial de monómeros, tal como PO seguido por uma alimentação de EO, EO seguido por PO, etc. As condições de processamento, tais como temperatura e pressão do reactor, velocidades de alimentação e nível de catalisador são ajustados para optimizar o rendimento da produção. É de importância particular a insaturação do poliol que é inferior a 1 meq/g.

Os polióis de (b2) incluem condições em que se faz reagir o poliol com um poliisocianato para formar um pré-polímero e subsequentemente poliol é opcionalmente adicionado a esse pré-polímero. Assim podem ser obtidos polióis que têm funcionalidade maior do que o que é dado com base em iniciadores de Fórmula I e Fórmula IV. Por exemplo, pode fazer-se reagir um diisocianato tal como diisocianato de 4,4'-difenilmetano com um excesso de iniciador para o acoplar e pode subsequentemente fazer-se reagir o pré-polímero de poliisocianato terminado em iniciador com um óxido de alcíleno. Assim quando A de Fórmula II é oxigénio e s é 3, isto dá um poliol com uma

funcionalidade de 4. Quando A de Fórmula II é azoto e s é 3, isto dá um poliol com uma funcionalidade de 10. Compostos de funcionalidades superior também podem ser preparados pelo acoplamento dos iniciadores por reacção com um composto diepóxido tal como ERL 4221 feito pela Union Carbide Corporation. A utilização de glicidol também dá polióis com funcionalidades aumentadas.

Os polióis de poliéster podem ser preparados pela reacção de (b2) com um diácido. Estes podem ser utilizados em associação com polióis de poliéster convencionais tal como utilizados hoje em espuma em blocos ou em elastómeros, tais como solas de sapatos.

As limitações descritas no que diz respeito às características dos polióis (b1) e (b2) acima não têm intenção de ser restritivas, mas meramente ilustrativas do grande número de combinações possíveis para o poliol ou polióis utilizados.

Numa forma de realização da Fórmula I, R é metilo. Preferencialmente n na Fórmula I é um número inteiro de 2 a 12, preferencialmente 2 a 6, e mais preferencialmente 2 a 4. Numa forma de realização preferida, R é metilo e n é um número inteiro de 2 a 4.

Os compostos de Fórmula I podem ser preparados por procedimentos correntes conhecidos na técnica. Exemplos de compostos de Fórmula I disponíveis comercialmente

incluem N-metil-1,2-etanodiamina e N-metil-1,3-propanodiamina.

Um exemplo representativo de (b2e) e Fórmula IV é N-metil-ciclo-hexilamina.

A proporção em peso de (b1) para (b2) vai variar dependendo da quantidade de catalisador adicional que se pode desejar adicionar à mistura reaccional e do perfil reaccional requerido pela aplicação específica. Geralmente, se uma mistura reaccional com um nível básico de catalisador tendo tempo de cura especificado, (b2) é adicionado numa quantidade tal que o tempo de cura é equivalente ao da mistura reaccional que contém pelo menos 10 por cento em peso menos catalisador. Preferencialmente a adição de (b2) é feita para dar uma mistura reaccional contendo menos 20 por cento de catalisador do que o nível de base. Mais preferencialmente a adição de (b2) vai reduzir a quantidade de catalisador necessária em 30 por cento em relação ao nível de base. Para algumas aplicações, o nível mais preferido de adição de (b2) é quando é eliminada a necessidade de catalisadores aminas terciárias voláteis ou reactivas ou de sal organometálico.

A combinação de dois ou mais polióis autocatalíticos de tipo (b2) também pode ser utilizada com resultados satisfatórios numa única formulação de poliuretano quando se quer, por exemplo, ajustar as reacções de expansão e gelificação modificando as duas estruturas de

poliol com diferentes funcionalidades, pesos equivalentes, proporção EO/PO etc., e as suas quantidades respectivas nas formulações.

A neutralização com ácido do poliol (b2) também pode ser considerado quando é necessária, por exemplo, acção retardada. Os ácidos utilizados podem ser ácidos carboxílicos tais como os ácidos fórmico ou acético, um aminoácido ou um ácido não orgânico tal como ácido sulfúrico ou fosfórico.

Polióis que pré-reagiram com poliisocianatos e poliol (b2) sem funções isocianato livres também podem ser utilizados na formulação de poliuretano. Os pré-polímeros de isocianato com base em poliol (b2) podem ser preparados com equipamento corrente, utilizando métodos convencionais, tal como o aquecimento do poliol (b2) num reactor e adicionando lentamente o isocianato com agitação e em seguida adicionando eventualmente um segundo poliol, ou por pré-reacção de um primeiro poliol com um diisocianato e adicionando depois o poliol (b2).

Os isocianatos que podem ser utilizados com os polióis autocatalíticos da presente invenção incluem isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos e aromáticos. Os isocianatos aromáticos, especialmente os poliisocianatos aromáticos, são preferidos.

Exemplos de isocianatos aromáticos apropriados

incluem os isómeros 4,4', 2,4' e 2,2' de diisocianato de difenilmetano (MDI), as suas misturas e as misturas poliméricas e monoméricas de MDI; 2,4- e 2,6-diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianato de m- e p-fenileno, 2,4-diisocianato de clorofenileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenil-metano e diisocianato de éter difenílico e 2,4,6-triisocianatotolueno e éter 2,4,4'-triisocianatodifenílico.

Podem ser utilizadas misturas de isocianatos, tais como as misturas disponíveis comercialmente dos isómeros 2,4 e 2,6 de tolueno diisocianatos. Um poli-isocianato em bruto também pode ser utilizado na prática desta invenção, tal como diisocianato de tolueno em bruto obtido pela fosgenação de uma mistura de tolueno diamina ou o diisocianato de difenilmetano em bruto obtido pela fosgenação de metileno difenilamina em bruto. Também podem ser utilizadas misturas de TDI/MDI. Também podem ser utilizados pré-polímeros à base de MDI ou TDI, produzidos com poliol (b1), poliol (b2) ou qualquer outro poliol tal como aqui descrito anteriormente. Pré-polímeros terminados em isocianato são preparados por reacção de um excesso de poliisocianato com polióis, incluindo polióis aminados ou as suas iminas/enaminas, ou poliaminas.

Exemplos de poliisocianatos alifáticos incluem diisocianato de etileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, 1,4-diisocianato de ciclo-

hexano, diisocianato de 4,4'-diciclo-hexilmetano, análogos saturados dos isocianatos aromáticos mencionados acima e as suas misturas.

Os poliisocianatos preferidos para a produção de espumas rígidas ou semi-rígidas são isocianatos de polifenileno polimetileno, os isómeros 2,2', 2,4' e 4,4' de diisocianato de difenilmetileno e as suas misturas. Para a produção de espumas flexíveis, os poliisocianatos preferidos são os tolueno-2,4- e 2,6-diisocianatos ou MDI ou combinações de TDI/MDI ou pré-polímeros produzidos a partir deles.

O pré-polímero terminado em isocianato com base no poliol (b2) também pode ser utilizado na formulação de poliuretano. Pensa-se que a utilização de um desses polióis autocatalíticos numa mistura reacional de poliol isocianato vai reduzir/eliminar a presença de monómeros isocianato que não reagiram. Isto é de interesse especial com isocianatos voláteis tais como TDI e/ou isocianatos alifáticos em aplicações de revestimento e de adesivo uma vez que melhora as condições de manuseamento e a segurança dos trabalhadores.

Para espuma rígida, os poliisocianatos orgânicos e os compostos reactivos isocianatos reagem em quantidades tais que o índice de isocianato, definido como o número ou equivalentes de grupos NCO dividido pelo número total de equivalentes de átomo de hidrogénio reactivos a isocianato

multiplicado por 100, varia de 80 a menos de 500, preferencialmente de 9 a 100 no caso de espumas de poliuretano, e de 100 a 300 no caso de espumas de combinação de poliuretano e poliisocianurato. Para espumas flexíveis, este índice de isocianato está geralmente entre 50 e 120 e preferencialmente entre 75 e 110.

Para elastómeros, revestimento e adesivos o índice de isocianato está geralmente entre 80 e 125, preferencialmente entre 100 a 110.

Para a produção de uma espuma à base de poliuretano, geralmente é necessário um agente de expansão. Na produção de espumas flexíveis de poliuretano, a água é preferida como um agente de expansão. A quantidade de água está preferencialmente na gama de 0,5 a 10 partes em peso, mais preferencialmente de 2 a 7 partes em peso com base em 100 partes em peso do poliol. Os ácidos carboxílicos ou sais também são utilizados como agentes de expansão e polióis tais como (b2) são especialmente eficazes para esta aplicação.

Na produção de espumas rígidas de poliuretano, o agente de expansão inclui água, e misturas de água com um hidrocarboneto, ou um hidrocarboneto alifático totalmente ou parcialmente halogenado. A quantidade de água está preferencialmente na gama de 2 a 15 partes em peso, mais preferencialmente de 2 a 10 partes em peso com base em 100 partes do poliol. Com uma quantidade excessiva de água, a

velocidade de cura torna-se mais baixa, a gama do processo de expansão torna-se mais estreita, a densidade da espuma torna-se mais baixa, ou a moldabilidade torna-se pior. A quantidade de hidrocarbonetos, o hidroclorofluorocarboneto ou o hidrofluorocarboneto a ser combinado com a água é seleccionada adequadamente dependendo da densidade desejada da espuma, e preferencialmente não é superior a 40 partes em peso, mais preferencialmente não mais do que 30 partes em peso com base em 100 partes em peso do poliol. Quando a água está presente como um agente de expansão adicional, está geralmente presente numa quantidade de 0,5 a 10, preferencialmente de 0,8 a 6 e mais preferencialmente de 1 a 4 e mais preferencialmente ainda de 1 a 3 partes em peso do peso total da composição de poliol total.

Os agentes de expansão hidrocarbonetos são hidrocarbonetos voláteis em C₁ a C₃. A utilização de hidrocarbonetos é conhecida na técnica tal como descrito na EP 421269 e EP 695322. Os agentes de expansão hidrocarbonetos preferidos são butano e os seus isómeros, pentano e os seus isómeros (incluindo ciclopentano) e as suas associações.

Exemplos de fluorocarbonetos incluem fluoreto de metilo, perfluorometano, fluoreto de etilo, 1,1-difluoroetano, 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano, difluorometano, perfluoroetano, 2,2-difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, perfluoropropano, dicloropropano, difluoropropano, perfluorobutano, perfluorociclobutano.

Os clorocarbonetos e clorofluorocarbonetos parcialmente halogenados para utilização nesta invenção incluem cloreto de metilo, cloreto de metileno, cloreto de etilo, 1,1,1-tricloroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (FCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCHC-123) e 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124).

Os clorofluorcarbonetos totalmente halogenados incluem tricloromonofluorometano (CFC-11), diclorodifluorometano (CFC-12), triclorotrfiuoroetano (CFC-113), 1,1,1-trifluoroetano, pentafluoroetano, diclorotetrafluoroetano (CFC-114), cloro-heptafluoropropano e dicloro-hexafluoropropano. Os agentes de expansão halogenocarbonetos podem ser utilizados em conjunto com hidrocarbonetos de baixo ponto de ebulição, tais como butano, pentano (incluindo os seus isómeros), hexano ou ciclo-hexano ou com água.

A utilização de dióxido de carbono, como um gás ou como um líquido, como agente de expansão auxiliar é de interesse especial quando água está presente com a tecnologia presente uma vez que os polióis (b2) são menos sensíveis à acidez do que aminas convencionais.

Além dos componentes críticos anteriores, é frequentemente desejável utilizar certos outros ingredientes na preparação de polímeros de poliuretano. Entre esses ingredientes adicionais estão tensoactivos, conservantes,

retardadores de chama, corantes, anti-oxidantes, agentes de reforço, estabilizadores e enchimentos.

Na produção de espuma de poliuretano, é geralmente preferido utilizar uma quantidade de um tensoactivo para estabilizar a mistura reaccional da espuma até que cure. Esses tensoactivos com vantagem compreendem um tensoactivo de organosilício líquido ou sólido. Outros tensoactivos incluem éteres de polietileno glicol de álcoois de cadeia longa, sais de aminas terciárias ou de alanolaminas de ésteres sulfato de ácidos alquílicos de cadeia longa, ésteres alquil sulfónicos e ácidos alquil arilsulfónicos. Esses tensoactivos são utilizados em quantidade suficiente para estabilizar a mistura reaccional de espuma contra o colapso e a formação de células grandes irregulares. Tipicamente, 0,2 a 3 partes do tensoactivo por 100 partes em peso do poliol (b) total são suficientes para este fim.

Pode utilizar-se um ou mais catalisadores para a reacção do poliol (e água, se estiver presente) com o poliisocianato. Pode ser utilizado qualquer catalisador de uretano apropriado, incluindo compostos de amina terciária, aminas com grupos reactivos a isocianato e compostos organometálicos. Preferencialmente a reacção é realizada na ausência de uma amina ou de um catalisador organometálico, ou de uma quantidade reduzida tal como descrito acima. Compostos amina terciária exemplificativos incluem trietilenodiamina, N-metilmorfolina, N,N-dimetilciclo-

hexilamina, pentametildietilenotriamina, tetrametiletilenodiamina, éter bis(dimetilaminoetílico), 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N-etyl morfolina, dimetiletanolamina, N-cocomorfolina, N,N-dimetil-N',N'-dimetil isopropil-propilenodiamina, N,N-dietil-3-dietilamino-propilamina e dimetilbenzilamina. Catalisadores organometálicos exemplificativos incluem catalisadores de organomercúrio, organochumbo, organoferro e organoestanho, sendo preferidos entre estes os catalisadores de organoestanho. Os catalisadores de estanho adequados incluem cloreto estanoso, sais de estanho de ácidos carbonílicos tais como di-laurato de dibutilestanho, bem como outros compostos organometálicos como os que são descritos na patente U.S. 2846408. Um catalisador para a trimerização de poliisocianatos, resultando num poliisocianurato, tal como um alcóxido de metal alcalino também pode opcionalmente ser aqui utilizado. A quantidade de catalisador de amina pode variar de 0,02 a 5 por cento na formulação ou pode utilizar-se catalisadores organometálicos de 0,001 a 1 por cento na formulação.

Pode adicionar-se um agente reticulante ou um extensor de cadeia, se necessário. O agente reticulante ou o extensor de cadeia incluem poliálcoois de baixo peso molecular, tais como etileno glicol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol e glicerina; poliol amina de baixo peso molecular tal como dietanolamina e trietanolamina; poliaminas, tais como etileno diamina, xililenodiamina, e metileno bis-(o-cloroanilina). A utilização desses agentes

reticulantes ou extensores de cadeia é conhecida na técnica tal como descrito nas patentes U.S. 4863979 e 4963399 e EP 549120.

Ao preparar espumas rígidas para utilização na construção civil, um retardador de chama é geralmente incluído como um aditivo. Qualquer retardador de chama líquido ou sólido conhecido pode ser utilizado com os polióis autocatalíticos da presente invenção. Geralmente esses agentes retardadores de chama são fosfatos substituídos com halogéneo e agentes à prova de chama inorgânicos. Os fosfatos substituídos com halogéneo correntes são fosfato de tricresilo, fosfato de tris(1,3-dicloropropilo), fosfato de tris(2,3-dibromopropilo) e difosfato de tetraquis(2-cloroetil)etileno. Os retardadores de chama inorgânicos incluem fósforo vermelho, hidrato de óxido de alumínio, trióxido de antimónio, sulfato de amónio, grafite expansível, cianurato de ureia ou de melamina ou misturas de pelo menos dois retardadores de chama. Em geral, quando presentes, retardadores de chama são adicionados a um nível de 5 a 50 partes em peso, preferencialmente de 5 a 25 partes em peso do retardador de chama por 100 partes em peso do poliol total presente.

As aplicações para as espumas produzidas pela presente invenção são os conhecidos na indústria. Por exemplo espumas rígidas são utilizadas na indústria da construção e para isolamento para aparelhos e frigoríficos. As espumas flexíveis e elastómeros encontram utilização em

aplicações tais como móveis, solas de sapatos, bancos de automóveis, anteparos quebra-luz, volantes, apoios de braços, painéis de portas, peças de isolamento de ruído e painéis de instrumentos.

O processamento para a produção de produtos de poliuretano é bem conhecido na técnica. Em geral os componentes da mistura reaccional de formação de poliuretano podem ser misturados de qualquer maneira conveniente, por exemplo, por utilização de qualquer do equipamento de mistura descrito no estado da técnica para o efeito, tal como descrito em *Polyurethane Handbook*, por G. Oertel, Hanser Publisher.

Os produtos de poliuretano ou são produzidos continuamente ou descontinuamente, por injecção, vazamento, pulverização, moldagem, calandragem, etc.; estes são feitos em condições de crescimento livre ou moldadas, com ou sem agentes de libertação, revestimento no molde, ou quaisquer inserções ou pele colocada no molde. No caso de espumas flexíveis, estas podem ser de mono dureza ou dureza dupla.

Para a produção de espumas rígidas, as técnicas conhecidas de pré-polímero ou semi-pré-polímero directas podem ser utilizadas em conjunto com os métodos convencionais de mistura, incluindo mistura por impacto.

A espuma rígida também pode ser produzida na forma de blocos, por moldagem, enchimento de cavidades,

espuma projectada, espuma espumada ou laminados com outro material tal como papel, metal, plástico ou cartão de madeira. As espumas flexíveis são de crescimento livre e moldadas enquanto que os elastómeros microcelulares são normalmente moldados.

Os exemplos seguintes são apresentados para ilustrar a invenção e não devem ser interpretados como limitativos por qualquer forma. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são dadas em peso.

Uma descrição das matérias-primas utilizadas nos exemplos é como se segue

DEOA 100 por cento é dietanolamina pura.

Tegostab B8715 LF é um tensoactivo à base de silício disponível de Goldschmidt AG.

Tegostab B8719 LF é um tensoactivo à base de silício disponível de Goldschmidt AG.

Tegostab B4113 é um tensoactivo à base de silício disponível de Goldschmidt AG.

Dabco DC 5169 é um tensoactivo à base de silício disponível de Air Products and Chemicals Inc.

Dabco 33 LV é um catalisador amina terciária disponível de Air Products and Chemicals Inc.

Dabco NE-200 é um catalisador de amina terciária reactiva disponível de Air Products and Chemicals Inc.

| | |
|-----------------|---|
| POLYCAT 58 | é um catalisador amina terciária disponível de Air Products and Chemicals Inc. |
| Toyocat RX-20 | é um catalisador de amina reactiva disponível de Tosoh Corp |
| DMAPA | é N,N-dimetil propilamina. |
| DMEA | é N,N-dimetiletanolamina. |
| VORANOL CP 1421 | é polioxipropileno polioxietileno poliol iniciado por glicerina tendo um índice de hidroxilo médio de 32 disponível de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL 9815 | é polioxipropileno polioxietileno poliol iniciado por glicerol tendo um índice de hidroxilo médio de 28 disponível de The Dow Chemical Company. |
| VORANOL CP 6001 | é polioxipropileno polioxietileno poliol iniciado por glicerol tendo um índice de hidroxilo médio de 28 disponível de The Dow Chemical Company. |
| SPECFLEX NC 632 | polioxipropileno polioxietileno poliol com peso equivalente de 1700 iniciado com uma mistura de glicerol e sorbitol disponível de The Dow Chemical Company. |
| SPECFLEX NC-700 | copolímero baseado em 40 por cento de SAN com um índice de hidroxilo médio de 20 disponível de The Dow Chemical Company. |
| SPECFLEX NS 540 | é um isocianato à base de MDI disponível de The Dow Chemical Company. |

| | |
|-----------------|--|
| Specflex NE-150 | é um pré-polímero de isocianato à base de MDI disponível de The Dow Chemical Company. |
| VORANATE T-80 | é TDI 80/20 disponível de The Dow Chemical Company. |
| Rubinate 7403 | é um isocianato disponível de Huntsman-ICI |
| Poliol A | é um monol propoxilado com peso equivalente de 1000 com 15 por cento de bloqueamento com EO iniciado com DMEA. |
| Poliol B | é um triol propoxilado com peso equivalente de 1000 com 15 por cento de bloqueamento com EO iniciado com N,N-dimetil-tris(hidroximetil)-aminometano. |
| Poliol C | é um triol propoxilado com peso equivalente de 1000 iniciado com N-metil-1,3-propanodiamina |
| Poliol D | é um monol com peso equivalente de 1000 à base de 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol com 15% de bloqueamento com EO. |

Todas as espumas foram preparadas no laboratório por pré-mistura de polióis, tensoactivos, reticulantes, catalisadores e água, depois por adição dos isocianatos com agitação a 3000 RPM durante 5 segundos. No final da mistura os reagentes são vertidos numa caixa de papelão ou num copo de plástico para formação livre da espuma, ou são vertidos num molde de alumínio com 30x30x10 cm aquecido a 55°C que é subsequentemente fechado. O agente de libertação utilizado

é Klueber 41-2013 disponível de Klueber Chemie. Com espumas de expansão livre regista-se os principais parâmetros de reactividade, como o tempo de creme, o tempo de gel e o tempo de subida total. No caso de peças moldadas, a cura a tempos de desmoldagem específicos é avaliada por desmoldagem manual da peça e procura de defeitos de marcas das mãos até ser atingido o tempo de desmoldagem mínimo em que não há defeitos de superfície. Tanto com espuma de expansão livre como moldada, é medida a densidade em kg/m^3 uma vez que é um parâmetro crítico.

Exemplo 1

Espumas flexíveis de expansão livre foram preparadas de acordo com a formulação 1A e 1B com base em polióis da invenção. Para comparação, as espumas de expansão livre foram preparadas de acordo com a formulação 1C, utilizando o iniciador de poliol A como um catalisador numa concentração presente em 100 partes em peso de poliol A. Esta última espuma não faz parte da invenção. Todas as formulações são em partes em peso. Os resultados estão apresentados na tabela seguinte.

| | 1A* | 1B* | 1C* |
|-----------------|-----|-----|-----|
| Voranol 9815 | 71 | 66 | 76 |
| Specflex NC 700 | 24 | 24 | 24 |
| Poliol A | 5 | 10 | 0 |
| DMEA | 0 | 0 | 0,9 |
| DEOA | 0,5 | 0,5 | 0,5 |

(continuação)

| | 1A* | 1B* | 1C* |
|---|-------------|-------------|---------------------|
| B-8715 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| B-8719 | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| Água | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Rubinate 7403 | 47,7 | 47,7 | 47,7 |
| Tempo de creme (s) | 23 | 22 | 11 |
| Tempo de gel (s) | 240 | 165 | 190 |
| Tempo de elevação (s) | 360 | 260 | 295 |
| Densidade de elevação livre kg/m ³ | 58,3 | 51,7 | 47,3 |
| Comentário sobre a espuma final | Leve cheiro | Leve cheiro | Cheiro desagradável |

*Não é um exemplo da presente invenção.

Estas três formulações foram então produzidas com uma densidade de 59 kg/m³ utilizando um molde mantido a 55°C. As peças obtidas mostraram um bom aspecto da pele. A espuma 1C tinha um cheiro forte e desagradável a amina na desmoldagem, mostrando que nem todo o DMEA, embora contendo um grupo OH, reagiu completamente durante a elevação da espuma e cura subsequente. Estes exemplos mostram que o poliol A em baixa concentração na formulação produz espuma flexível sem necessidade de catalisadores de amina convencionais.

Exemplo 2

Foram preparadas duas espumas de PU de elevação livre e duas flexíveis moldadas utilizando uma máquina de alta pressão com as seguintes formulações 2A e 2B, ambas à base de poliol A:

| Processo | Formulação 2A* | | Formulação 2B* | |
|-----------------------------|----------------|---------|----------------|---------|
| | Elevação livre | Moldada | Elevação livre | Moldada |
| VORANOL CP 6001 | 89,4 | 89,4 | 89,4 | 89,4 |
| Poliol A | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 |
| VORANOL CP 1421 | 2,65 | 2,65 | 2,65 | 2,65 |
| Água | 4,6 | 4,6 | 4,6 | 4,6 |
| DEOA 100 por cento | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,35 |
| glicerol | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| DMAPA | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| Polycat 58 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Tegostab B4113 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Specflex NE-150 | 70,9 | 70,9 | 70,9 | 70,9 |
| | | | | |
| Tempo de creme (s) | 10 | | 9 | |
| Tempo de gel (s) | 68 | | 68 | |
| Tempo de elevação (s) | 83 | | 89 | |
| Tempo de saída (s) | | 40 | | 42 |
| Tempo de des-moldagem (min) | | 3'30 | | 3'30 |
| Densidade kg/m ³ | 30 | 44,7 | 29 | 45,0 |

*Não é um exemplo da presente invenção

Estes exemplos confirmam que a utilização de poliol A em baixa concentração na formulação produz espuma flexível com o tempo de desmoldagem rápido utilizando só catalisadores reactivos a isocianato DMPA e POLYCAT 58, mas sem necessidade de catalisadores fortes tais como Dabco 33 LV ou Niax A-1. Assim as espumas produzidas têm emissão de amina muito baixa, como demonstrado no Exemplo 5.

Exemplo 3

Foi preparada uma espuma de poliuretano flexível de elevação livre com poliol B utilizando a formulação 3 indicada adiante, que não contém catalisador de amina:

| | Formulação 3* |
|-----------------------------|----------------|
| Processo | Elevação livre |
| VORANOL 9815 | 10 |
| Specflex NC-700 | 24 |
| VORANOL CP-1421 | 2,0 |
| Poliol B | 66 |
| Água | 2,5 |
| DEOA 100 por cento | 0,5 |
| Tegostab B 8719LF | 0,15 |
| Specflex NS-540 | 38,2 |
| VORANATE T-80 | 4,2 |
| Tempo de creme(s) | 15 |
| Tempo de gel(s) | 198 |
| Tempo de elevação (s) | 147 |
| Densidade kg/m ³ | 48,9 |

*Não é um exemplo da presente invenção

Este exemplo mostra que o poliol B produz boa espuma sem necessidade de utilizar catalisadores de amina convencionais.

Exemplo 4

Três espumas moldadas 4A, 4B e 4C foram produzidas numa máquina de alta pressão utilizando poliol B na formulação e baixos níveis de catalisadores de aminas reactivas com isocianato. Estes ensaios confirmam que se obtém boas características de processamento e físicas da espuma.

| | 4A* | 4B* | 4C* |
|----------------------------|------|------|------|
| VORANOL CP 6001 | 61,2 | 61,2 | 61,2 |
| Poliol A | 38,8 | 38,8 | 38,8 |
| VORANOL CP1421 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| Água | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| DEOA 100 por cento | 0,37 | 0,37 | 0,37 |
| Dabco NE-200 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| Toyocat RX-20 | 0,21 | 0,21 | 0,21 |
| Glicerol | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| Tegostab B413 | 0,53 | 0,53 | 0,53 |
| Specflex NE-150 | 63,3 | 70,4 | 73,8 |
| | | | |
| Tempo de saída (s) | 83 | 68 | 105 |
| Tempo de desmoldagem (min) | 4'30 | 4'30 | 4'30 |
| Densidade moldada | 44,6 | 45,5 | 45,8 |

*Não é um exemplo da presente invenção.

Estes exemplos confirmam que o poliol B produz espuma de desmoldagem rápida com baixo nível de catalisadores não fugitivos. Por isso estas espumas têm emissão muito baixa como demonstrado no Exemplo 5.

Exemplo 5

Foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado, sob calor, em recipientes fechados na presença de uma folha de PVC nas seguintes condições: uma amostra de espuma com tamanho de 50x50x50 mm (cerca de 6 gramas de espuma) cortada de cada um dos núcleos das placas produzidas com as formulações aqui descritas a seguir foi colocada no fundo de um frasco de vidro de um litro, depois um pedaço de pele de PVC cinzenta referência E6025373A0175A de um Benecke-Kaliko foi pendurada com uma mola à base de liga de cromoníquel suportada pela borda do frasco que foi depois selado. Todos os frascos foram então colocados numa estufa aquecida a 115°C durante 72 horas (3 dias). Após arrefecimento a folha de PVC foi então medida quanto a mudanças de cor utilizando um Minolta Chroma Meter CR 210, que é um analisador compacto de cores tri-estímulos para medir cores reflectidas de superfícies, como tecidos ou superfícies texturizadas. Quanto maior a leitura e o cálculo de Delta E, mais corada é a amostra após o envelhecimento em comparação com a amostra de controlo de pele de PVC que foi envelhecida por si só num frasco que não continha qualquer espuma. Quanto menor a leitura, mais

próximo está a amostra do controlo de PVC. Este ensaio simples mede o efeito dos vapores de amina provenientes da espuma por desidrocloração do PVC e, consequentemente, mudança de cor e textura. Por exemplo, a espuma 5* catalisada com aminas terciárias convencionais (Dabco 33 LV a 0,05 PHP; Niax A-1 a 0,05 PHP e Niax A-4 em 1,6 PHP) e que não faz parte da invenção provoca um escurecimento forte da pele de PVC e classificação Minolta alta superior a 20. As outras espumas são as descritas nos exemplos anteriores.

| | 5* | 2A* | 2B* | 4A* | 4B* | 4C* |
|-----------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Classificação Minolta | | | | | | |
| Delta E | 20,2 | 6,6 | 3,8 | 2,1 | 1,4 | 0,7 |

* Não faz parte da presente invenção

Estes dados confirmam que estas espumas à base de poliol A e poliol B, objecto da invenção, têm emissão muito baixa uma vez que são muito baixos os valores de manchamento de PVC obtidos com este ensaio de envelhecimento acelerado com calor.

Exemplo 6 (não faz parte da presente invenção)

É produzida boa espuma com poliol D utilizando a seguinte formulação que não contém outro catalisador:

| | |
|-----------------------|------|
| Specflex NC 632 | 50 |
| Specflex NC 700 | 40 |
| Poliol D | 10 |
| Água | 3,0 |
| DEOA | 1,2 |
| Dabco DC 5169 | 0,60 |
| Voranate T-80 | 37,4 |
| | |
| Tempo de creme (s) | 6 |
| Tempo de elevação (s) | 50 |

Outras formas de realização da invenção serão evidentes para os especialistas na matéria a partir da consideração desta especificação ou prática da invenção aqui descrita. Pretende-se que a especificação e exemplos sejam considerados como apenas exemplificativos, com o verdadeiro âmbito da invenção a ser indicado pelas reivindicações anexas.

Lisboa, 2 de Dezembro de 2011

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um produto de poliuretano por reacção de uma mistura de

(a) pelo menos um poliisocianato orgânico com

(b) uma composição de poliol compreendendo

(b1) de 0 a 95 por cento em peso, com base na quantidade total de componente poliol (b), de um composto poliol tendo uma funcionalidade de 2 a 8 e um índice de hidroxilo de 20 a 800 e

(b2) de 5 a 100 por cento em peso, com base na quantidade total de componente poliol (b), de pelo menos um composto poliol tendo uma funcionalidade de 1 a 8 e um índice de hidroxilo de 20 a 200,

e em que (b2) é obtido por alquilação de pelo menos uma molécula de iniciador de Fórmula I ou Fórmula IV adiante:



em que n é um número inteiro de 2 a 12, e

R é um grupo C₁ a C₃ alquilo; e R³ é um grupo C₅ a C₆ cicloalquilo

ou (b2) é um pré-polímero terminado em hidroxilo obtido pela reacção de um excesso de uma molécula de iniciador de fórmula I ou fórmula IV com um poliisocianato;

ou (b2) é uma mistura de pré-polímeros terminados em hidroxilo obtida a partir de polióis à base de iniciadores de fórmula I e fórmula IV;

(c) opcionalmente na presença de um agente de expansão; e

(d) opcionalmente aditivos ou agentes auxiliares conhecidos *per se* para a produção de espumas, elastómeros e/ou revestimentos de poliuretano.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1 onde o iniciador para (b2) é representado pela Fórmula I, em que R é metilo.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que n é de 2 a 4.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que o iniciador é N-metil-1,2-etanodiamina ou N-metil-1,3-propanodiamina.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o iniciador é representado pela Fórmula IV.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, em que o iniciador é N-metil-ciclo-hexilamina.

7. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 para a produção de uma espuma rígida de poliuretano em que o poliol (b1) e (b2) têm uma funcionalidade média de 3 a 6 e um índice de hidroxilo médio de 200 a 800.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que a mistura contém um agente de expansão seleccionado de um hidrocarboneto, um hidroclorofluorocarboneto, um hidrofluorocarboneto, um hidroclorocarboneto ou uma sua mistura.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, em que o agente de expansão contém 0,5 a 10 partes em peso de água por 100 partes em peso de (b).

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que a mistura reaccional contém um ou mais retardadores de chama.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 7 a 10, em que o poliisocianato é diiso-

cianato de polimetileno polifenileno, ou isómeros de diisocianato de difenilmetileno ou as suas misturas.

12. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11 para a produção de uma espuma flexível de poliuretano, em que os polióis (b1) e (b2) têm uma funcionalidade média de 2 a 4 e um índice de hidroxilo médio de 20 a 100.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que o agente de expansão é água numa quantidade de 0,5 a 10 partes em peso de componente (b).

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, em que dióxido de carbono é utilizado como um gás ou como um líquido na mistura para actuar como um agente de expansão auxiliar.

15. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que um ácido é utilizado na mistura para actuar como um aditivo de acção retardada ou como um agente de expansão no caso de ácidos carboxílicos.

16. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 12 a 15, em que o poliisocianato é diisocianato de tolueno, diisocianato de polimetileno polifenileno, isómeros de diisocianato de difenilmetileno ou as suas misturas.

17. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 para a produção de um elastómero, um revestimento ou um adesivo.

18. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 para a produção de uma espuma tendo uma pele integral.

19. Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, em que o poliisocianato (a) contém pelo menos um poliisocianato que é um produto da reacção de um excesso de poliisocianato com um poliol que contém um iniciador de (b2a) ou (b2e).

20. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 18, em que o poliol (b) contém um pré-polímero terminado em poliol obtido pela reacção de um excesso de poliol com um poliisocianato em que o poliol é um poliol definido por (b2) ou é uma mistura de (b2) com outro poliol.

21. Produto de poliuretano rígido produzido pelo processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11.

22. Produto de poliuretano flexível produzido pelo processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 ou 12 a 16.

23. Elastómero, revestimento ou produto adesivo produzido pelo processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 ou 17.

24. Um produto com pele integral produzido pelo processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 6 ou 18.

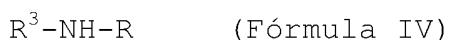
25. Composição de poliol autocatalítico que contém de 5 a 100 por cento em peso de um poliol obtido por alcoxilação de pelo menos um iniciador de Fórmula I



em que n é um número inteiro de 2 a 6, e

R é um grupo C₁ a C₃ alquilo.

26. Composição de poliol autocatalítico que contém de 5 a 100 por cento em peso de um poliol obtido por alcoxilação de pelo menos um iniciador de Fórmula IV



em que R³ é um grupo C₅ a C₆ cicloalquilo e

R é um grupo C₁ a C₃ alquilo.

27. Pré-polímero formado por reacção de um excesso de poliisocianato com um poliol tal como definido por (b2) da reivindicação 1 ou uma sua mistura.

28. Pré-polímero formado por reacção de um excesso de um poliol tal como definido por (b2) da reivindicação 1 ou uma sua mistura destes com um poliisocianato.

29. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 20, em que a quantidade de (b2) está presente numa quantidade tal que o tempo de cura é substancialmente equivalente a uma mistura reaccional semelhante contendo catalisadores de poliuretano correntes, em que a mistura reaccional com (b2) contém pelo menos 10 por cento em peso menos de um catalisador de poliuretano corrente.

Lisboa, 2 de Dezembro de 2011

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

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

Documentos de patentes citadas na Descrição

- * US 4517313 A
- * EP 178013 A
- * EP 747497 A
- * US 4122038 A
- * WO 9402625 A
- * US 4963399 A
- * EP 488219 A
- * US 3838076 A
- * EP 539819 A
- * US 5672638 A
- * US 5308882 A
- * US 4394491 A
- * EP 421209 A
- * EP 695322 A
- * US 2846436 A
- * US 4863979 A
- * EP 549120 A

Literatura que não é de patentes citada na Descrição

- * Chemical Abstracts, 06 August 1990, vol. 113 (8)