

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

N.º 100.587

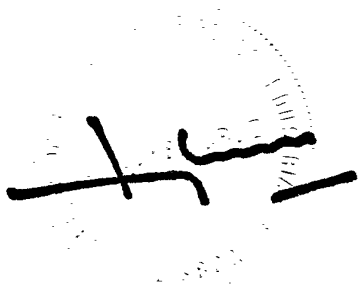
**REQUERENTE:** THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana, industrial com sede em 2030 Dow Center, Abbott Road, Midland Michigan 48640, Estados Unidos da América do Norte e DOW ITALIA S.p.A., italiana, industrial, com sede em Via Murat 23/25, 20159 Milão, Itália

**EPIGRAFE:** "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM ELASTÓMERO DE POLIURETANO A PARTIR DE UM PRÉ-POLÍMERO DE SEGMENTOS MOLES E COM TERMINAÇÃO EM ISOCIANATO"

**INVENTORES:** "RENE BROOS, residente na Bélgica, FRANS PAAP residente na Holanda e BRUNO MACCARI residente na Itália

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

Estados Unidos da América do Norte, em 13 de Junho de 1991, sob o No.714,799



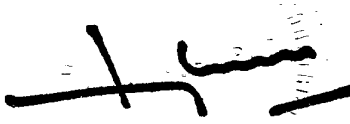
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UM ELASTÓMERO DE POLIURETANO A PARTIR DE UM PRÉ-POLÍMERO DE SEGMENTOS MOLES E COM TERMINAÇÃO EM ISOCIANATO"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo de preparação de polímeros de poliuretano mediante reacção de uma composição de isocianato possuindo um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300 e incluindo pelo menos 50 por cento em peso de um pré-polímero, com uma substância contendo hidrogénio activo na presença de água que proporciona pelo menos 50 por cento em termos molares da insuflação total requerida. O pré-polímero é obtido fazendo reagir um excesso molar de um poli-isocianato que inclui pelo menos 70 por cento em peso de 4,4'-metileno-difenil-isocianato com uma composição reactiva relativamente a isocianato contendo (a) um diol ou triol de cadeia ramificada com um peso molecular entre 60 e 300, e (b) um polioxialcileno-poliol ou suas misturas possuindo uma funcionalidade média entre 2 e 4 e um peso molecular entre 3 000 e 12 000, em que a proporção das partes em peso de (a):(b) se situa entre 0,01:1 e 0,25:1.



Este invento diz respeito a um processo para preparar um elastômero de poliuretano a partir de um pré-polímero "de segmento mole" e com terminação de isocianato.

Para aplicações como, por exemplo, solas de sapatos, um polímero de poliuretano elastomérico deve exibir boas propriedades físicas incluindo, em especial, resistência à abrasão, flexibilidade e durabilidade. Um tal polímero pode, tipicamente, ser obtido por reacção de um polioliol de poliéster com um pré-polímero de base polioliol de poliéster com terminação de isocianato na presença de água ou, em alternativa, por reacção de um polioliol de poliéster com um pré-polímero de base polioliol de poliéster com terminação de isocianato "de segmento duro" na presença de um agente de insuflação constituído essencialmente por um agente de insuflação física tal como, por exemplo, triclorofluorometano. A preparação de um polímero de poliuretano por tais procedimentos é descrita, por exemplo, na patentes publicadas E.P. 235,888; E.P. 175,733; E.U.A. 3,591,532; E.U.A. 3,901,959; E.U.A. 4,647,596 e E.U.A. 4,757,095.

Os pré-polímeros com terminação de isocianato obtidos a partir de polióis ou dióis de baixo peso molecular são frequentemente designados como pré-polímeros "de segmento duro", em oposição aos pré-polímeros "de segmento mole" que se obtêm, de um modo geral, a partir de polióis e dióis de elevado peso molecular. As designações "de segmento duro" e "de segmento mole" derivam da morfologia dos polímeros elastoméricos que podem conter regiões distintas de fase diferente. Essas regiões podem ser detectadas por técnicas de termoanálise e distinguidas umas das outras através, por exemplo, das temperaturas de transição vítrea. De um modo geral, os segmentos moles do polímero podem ser considerados como possuindo temperaturas de transição vítrea abaixo do valor da temperatura ambiente enquanto que os segmentos duros

podem ser considerados como possuindo temperaturas de transição vítrea acima do valor da temperatura ambiente ou mesmo pontos de fusão no caso de serem materiais do tipo cristalito. É esta a opinião corrente e daí a sua classificação de que os pré-polímeros "de segmento mole" estão associados com a formação da fase de segmento mole do elastómero e, inversamente, os pré-polímeros de segmento duro com a fase de segmento duro do elastómero. As relações estrutura-propriedades das fases de segmento duro e mole são descritas, por exemplo, por Redman em "Developments in Polyurethanes - I", J.M. Buist Ed., Elsevier, Londres - publicado em 1978. A distinção do tipo de pré-polímero com base no peso molecular do polioliol utilizado na preparação do pré-polímero é arbitrária mas, de um modo geral, os pré-polímeros obtidos a partir de dióis ou trióis com um peso equivalente de cerca de 150 ou menos são considerados pré-polímeros "de segmento duro".

A utilização de pré-polímeros "de segmento duro" na preparação de polímeros de poliuretano de base polioliol de poliéter restringe e dificulta a substituição eventualmente completa do agente de insuflação física, por exemplo, por água. Se se utilizar água como principal meio de insuflação, as propriedades físicas do polímero resultante e, em especial, a sua flexibilidade, resistência à abrasão e dureza deterioram-se. Além disso, o processamento torna-se notoriamente inferior com, por exemplo, períodos mais prolongados de desmoldagem de elementos moldados. Devido às actuais preocupações ambientais relacionadas com a atmosfera terrestre e os níveis de ozono, a substituição de certos agentes de insuflação física por agentes de insuflação alternativos é altamente desejável. Em particular, é desejável contemplar a hipótese de utilização de água como meio de insuflação alternativo. É por conseguinte desejável desenvolver um novo processo para a preparação de polímeros de poliuretano, em particular polímeros de poliuretano elastoméricos microcelulares,

que permitam a utilização de água como principal agente de insuflação. Com essa finalidade investigámos a utilização de pré-polímeros "de segmento mole" na preparação de polímeros de poliuretano de base polioliol de poliéter.

A utilização de pré-polímeros "de segmento mole" na preparação de espuma de poliuretano é conhecida de patentes publicadas tais como, por exemplo, E.P. 22,617 e E.P. 398,304; enquanto que a utilização de pré-polímeros "de segmento mole" na preparação de polímeros de poliuretano elastoméricos é revelada, por exemplo, nas patentes publicadas E.U.A. 4,190,711, E.U.A. 4,532,316, E.U.A. 4,559,366 e E.U.A. 4,374,210. Na patente dos E.U.A. 4,321,333 é descrito um pré-polímero com terminação de isocianato obtido por reacção de um poliisocianato com uma mistura de polióis contendo entre 15 e 70 por cento em peso de um polioliol com um peso molecular de pelo menos 1000, e entre 85 e 30 por cento em peso de um polioliol com um peso molecular entre 115 e 300. Esta quantidade de polioliol de baixo peso molecular confere características "de segmento duro" ao pré-polímero. Conquanto um tal pré-polímero possa ser usado para preparar polímeros de poliuretano elastoméricos na presença de água o polímero resultante não possui propriedades físicas suficientemente atraentes que obedeçam às exigências comerciais presentemente existentes.

O desenvolvimento de tipos alternativos, ou modificados, de pré-polímeros com terminação de isocianato "de segmento mole" é, por conseguinte, desejável. É adicionalmente desejável que tais pré-polímeros "de segmento mole" permitam a utilização de água como principal meio de insuflação, proporcionando polímeros resultantes com propriedades físicas e de processamento atraentes.

Num primeiro aspecto, este invento consiste num processo para a preparação de um polímero de poliuretano que tem uma

densidade entre 100 e 1000 quilogramas por metro cúbico por meio do contacto íntimo, sob condições de reacção, na presença de um agente de insuflação incluindo água, de uma substância contendo hidrogénio activo com uma composição de isocianato caracterizado por a composição de isocianato ter um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300 e conter pelo menos 50 por cento em peso de um pré-polímero com terminação de isocianato, em que o referido pré-polímero é obtido por reacção de um poliisocianato orgânico incluindo difenilisocianato de 4,4'-metileno numa percentagem em peso de pelo menos 70 por cento relativamente ao peso total do poliisocianato com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui

(a) um diol ou triol de cadeia ramificada com um peso molecular entre 60 e 300, e

(b) um poliol de polioxialcileno ou suas misturas com uma funcionalidade média, baseada na do seu iniciador, entre 2 e 4 átomos de hidrogénio reactivos relativamente a isocianato por molécula e um peso molecular entre 3000 e 12000,

em que (a) e (b) estão presentes numa proporção de partes em peso entre 0,01:1 e 0,25:1, em que o agente de insuflação inclui água numa quantidade suficiente para proporcionar uma percentagem de pelo menos 50 por cento em termos molares do requisito de insuflação para proporcionar o polímero com a densidade referida e em que a composição de isocianato está presente numa quantidade que proporcione 0,8 a 1,3 grupos isocianato por átomo de hidrogénio reactivo relativamente a isocianato do poliol de poliéter e água presentes.

Num segundo aspecto, este invento consiste num poliuretano de poliéter preparado de acordo com o processo do primeiro aspecto.

Num terceiro aspecto, este invento consiste num sistema de formação de polímero de poliuretano de dois componentes que inclui:

a) entre 40 e 60 por cento relativamente ao peso total do sistema de uma composição de isocianato que apresenta um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300 em que a composição de isocianato inclui um pré-polímero com terminação de isocianato numa percentagem de pelo menos 50 por cento em peso e em que o referido pré-polímero é obtido mediante reacção de um poliisocianato orgânico que inclui difenilisocianato de 4,4'-metileno numa percentagem de pelo menos 70 por cento em peso relativamente ao peso total de poliisocianato com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui

- (i) um diol ou triol de cadeia ramificada que tem um peso molecular entre 60 e 300, e
- (ii) um poliol de polioxialcileno ou suas misturas que apresenta uma funcionalidade média, relativamente à do seu iniciador, entre 2 e 4 átomos de hidrogénio reactivos relativamente a isocianato por molécula e um peso molecular entre 3000 e 12000; em que (i) e (ii) estão presentes numa proporção das partes em peso entre 0,01:1 e 0,25:1; e

b) entre 60 e 40 por cento relativamente ao peso total do sistema de uma substância contendo hidrogénio activo que

inclui um polioli de poliéter ou polioli de poliéster e entre 0,04 e 2 partes de água por 100 partes de polioli.

Surpreendentemente, descobriu-se que a utilização de uma tal composição de isocianato incluindo um pré-polímero com terminação de isocianato aquando da preparação de polímeros de poliuretano microcelulares permite usar água como agente de insuflação continuando, contudo, a proporcionar polímeros possuindo as propriedades físicas e de processamento desejáveis.

Para efeitos de clareza na descrição que se segue do invento, quando for usada a expressão "polioli de polioxialcileno", ela refer-se ao pré-polímero com terminação de isocianato e à sua preparação; quando for usada a expressão "polioli de poliéter" ou "polioli de poliéster", elas referem-se á preparação do polímero de poliuretano. Os termos "polioli de polioxialcileno" e "polioli de poliéter" não se excluem mutuamente.

Como já se referiu, este invento diz respeito a um processo para a preparação de um polímero de poliuretano e, mais particularmente, de um polímero de poliuretano microcelular, por meio do contacto íntimo sob condições de reacção de uma composição de isocianato com uma substância contendo hidrogénio activo incluindo um polioli de poliéter ou poliéster na presença de água. A composição de isocianato está presente numa quantidade tal que proporcione de 0,8 a 1,3, de preferência de 0,9, e com maior preferência ainda de 0,95, de preferência a 1,1, com maior preferência ainda a 1,05 grupos isocianato por átomo de hidrogénio reactivo relativamente a isocianato do polioli e água presentes.

A composição de isocianato utilizada no processo para preparar o polímero de poliuretano caracteriza-se por apresentar

um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300, de preferência de 200 e de preferência até 280. A composição de isocianato inclui pelo menos 50, de preferência pelo menos 75 e com maior preferência pelo menos 80 por cento em peso de um pré-polímero com terminação de isocianato, relativamente ao peso total da composição de isocianato. Quando a composição de isocianato não consiste inteiramente em pré-polímero, o que resta da composição de isocianato pode ser constituído por um ou mais poliisocianatos convencionais ou, com menor preferência, por pré-polímeros com terminação de isocianato, usados na preparação de polímeros de poliuretano e possuindo um peso equivalente de isocianato entre 80 e 150. Os isocianatos convencionais adicionais adequados incluem poliisocianatos alifáticos ou, de preferência, aromáticos, tais como os que são descritos, por exemplo, nas Patentes dos E.U.A. 4,065,410; 3,401,180; 3,454,606; 3,152,162; 3,492,330; 3,001,973; 3,394,164 e 3,124,605. Os exemplos de poliisocianatos aromáticos convencionais adequados incluem diisocianato de 2,4- e/ou 2,6-tolueno ("toluene diisocyanate" ou TDI) e, em especial, difenilisocianato de 2,4'- ou 4,4'-metileno ("methylenediphenylisocyanate" ou MDI), diisocianato de p-fenileno e poliisocianatos de polimetilenopolifenilo e suas misturas.

O componente pré-polímero com terminação de isocianato da composição de isocianato é caracterizado por apresentar um peso equivalente de isocianato de 180 a 300, de preferência de 200, com maior preferência de 210 e com maior preferência ainda de 215, até de preferência 280 e com maior preferência 255. Os pré-polímeros possuindo um peso equivalente de isocianato fora desta gama de valores podem não proporcionar o processamento desejável e polímeros resultantes com propriedades físicas atraentes quando preparados na presença de água.

O pré-polímero com terminação de isocianato atrás descrito é obtido misturando intimamente sob condições de reacção um excesso molar de um poliisocianato orgânico que inclui pelo menos 70 por cento em peso de difenilisocianato de 4,4'-metileno com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui

(a) um diol ou triol de cadeia ramificada com um peso molecular entre 60 e 300, e

(b) um poliol de polioxialcileno ou suas misturas possuindo uma média, com base na do seu iniciador, de 2 a 4 átomos de hidrogénio reactivos relativamente a isocianato por molécula e um peso molecular entre 3000 e 12000.

Relativamente à obtenção de um pré-polímero que seja estável quando armazenado, há vantagem em utilizar os componentes (a) e (b) numa proporção de partes em peso de 0,01:1 a 0,25:1, de preferência de 0,05:1, e com maior preferência ainda de 0,07:1, até, de preferência, 0,20:1 e com maior preferência 0,15:1. A quantidade de poliisocianato orgânico presente para reagir com a composição reactiva relativamente a isocianato é tal que confira ao pré-polímero resultante um peso equivalente de isocianato tal como se descreveu anteriormente.

A quantidade de difenilisocianato de 4,4'-metileno presente quando se prepara o pré-polímero é, de preferência, de pelo menos 90, com maior preferência de pelo menos 92 e com maior preferência ainda de pelo menos 94 por cento em peso relativamente ao peso total de poliisocianato presente. Se se utilizar uma quantidade inferior de difenilisocianato de 4,4'-metileno aquando da preparação do pré-polímero, o pré-polímero resultante, quando utilizado para preparar um polímero de poliuretano pode não conferir a este polímero as propriedades físicas desejáveis. A

porção restante do poliisocianato utilizado na preparação do pré-polímero, quando não constituída por difenilisocianato de 4,4'-metileno, inclui com vantagem difenilisocianatos de metileno modificados incluindo aqueles que contêm grupos carbodiimida, e poliisocianatos poliméricos em bruto tal como os que se obtêm da reacção de fosgenação de misturas em bruto de metilenodifenilamina ou suas misturas, difenilisocianato de 2,2'-metileno e, em especial, difenilisocianato de 2,4'-metileno.

O componente (a), o diol ou triol ramificado, da composição reactiva relativamente a isocianato usada para preparar o pré-polímero tem um peso molecular de preferência entre 100 e 200. Por "ramificado" deve entender-se que a cadeia da molécula de diol ou triol inclui pelo menos um centro terciário ou quaternário que é, de um modo geral, um átomo de carbono. Um átomo de carbono terciário tendo ligado a si não mais de um átomo de hidrogénio e um átomo de carbono quaternário não tendo ligado a si qualquer átomo de hidrogénio. Os exemplos de dióis e trióis ramificados preferidos e adequados para utilização na preparação do pré-polímero incluem glicol de 1,2-dipropileno, glicol de tripropileno, trimetilolpropano, glicerina, suas misturas e produtos de adução obtidos por reacção com um óxido de alquilenos, em especial óxido de propileno. A utilização de dióis ou trióis lineares possuindo um peso molecular análogo pode não conferir ao pré-polímero propriedades de estabilidade durante o armazenamento aceitáveis.

O componente (b) da composição reactiva relativamente a isocianato usada para preparar o pré-polímero, o poliálcool de polioxicileno tem, de preferência, um peso molecular médio de 4000 a 9000, com maior preferência a 7000. Além disso, o poliálcool de polioxicileno tem, de preferência, uma funcionalidade média entre 2 e 3, com maior preferência entre 2,25 e 3. Os polióis de

polioxialcilenos adequados para utilização na preparação do pré-polímero são aqueles que são derivados de óxidos de C<sub>2-4</sub> alcileno e incluem polióis de poli(oxitetrametileno) e, em particular, polióis de poli(oxipropileno) e de poli(oxipropileno-oxietileno). Quando o poliálcool de polioxialcilenos inclui unidades de oxietileno há vantagem em esse poliálcool não conter mais de 50, de preferência não mais de 35 por cento em peso de unidades de oxietileno que podem apresentar-se sob a forma de um bloco interno e/ou terminal e/ou estar distribuídas aleatoriamente pelo poliálcool de polioxialcilenos. A utilização de um poliálcool tendo um teor de oxietileno que excede esta quantidade para preparar o pré-polímero não é desejável uma vez que, em certos casos, quando o pré-polímero resultante é subsequentemente usado no processo de preparação de um polímero de poliuretano, se podem obter características de dureza do polímero não desejadas. Os exemplos de polióis de polioxialcilenos adequados e preferidos incluem aqueles que são comercializados pela The Dow Chemical Company sob as marcas "VORANOL" e incluem produtos designados, por exemplo, VORANOL CP 4711, VORANOL CP 4702 e VORANOL CP 6001.

No processo deste invento a composição de isocianato atrás descrita incluindo o pré-polímero é feita reagir com um poliálcool que inclui um poliálcool de poliéter e/ou poliálcool de poliéster a fim de proporcionar o polímero de poliuretano.

Os polióis de poliéster adequados podem, por exemplo, ser produzidos a partir de ácidos dicarboxílicos, de preferência ácidos dicarboxílicos alifáticos, possuindo 2 a 12 átomos de carbono no radical alcileno, e alcoóis multifuncionais, de preferência dióis. Estes ácidos incluem, por exemplo, ácidos dicarboxílicos alifáticos tais como ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodióico, ácido dodecanodióico e, de preferência, ácidos

succínico e adípico; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tais como ácido 1,3- e 1,4-ciclohexanodicarboxílico; e ácidos dicarboxílicos aromáticos tais como ácido ftálico e ácido tereftálico. São exemplos de alcoóis di- e multifuncionais, em particular difuncionais: glicol de etileno, glicol de dietileno, glicol de propileno, glicol de dipropileno, 1,3-propanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina, trimetilolpropano e, de preferência, 1,4-butanodiol e 1,6-hexanodiol. Se forem utilizados alcoóis trifuncionais para a preparação dos polióis de poliéster, a sua quantidade deve ser escolhida de tal modo que a funcionalidade possua um valor máximo de 2,8, de preferência entre 2 e 2,3. Os polióis de poliéster preferidos para utilização neste invento são aqueles que apresentam um peso equivalente de hidroxilo entre 500 e 3000, com maior preferência entre 500 e 2000, e funcionalidades entre 2 e 3, de preferência entre 2 e 2,5.

Os polióis de poliéter adequados para reacção com a composição de isocianato incluem aqueles que apresentam uma funcionalidade média entre 1,7 e 3,0 e um peso equivalente de hidroxilo médio entre 1000 e 3000. A funcionalidade média de tal poliól de poliéter situa-se, de preferência, entre 1,75 e 2,7, com maior preferência até 2,5. O peso equivalente de hidroxilo médio de tal poliól de poliéter situa-se, de preferência, entre 1500, e com maior preferência entre 1700, e 2500, com maior preferência 2200. Esse poliól de poliéter pode ter também, facultativa e vantajosamente, um teor de hidroxilo primário de pelo menos 75, de preferência de pelo menos 80 e com maior preferência ainda de pelo menos 85 por cento com base no teor total de hidroxilo do poliól. Tais polióis de poliéter podem ser obtidos, tipicamente, por reacção de um iniciador contendo hidrogénio activo com uma quantidade de um ou mais óxidos de alcileno para dar origem a um produto com a natureza hidroxilo e peso equivalente desejados. De um modo geral, esse óxidos de

alcileno são óxidos de  $C_{2-4}$  alcileno e incluem óxido de 1,4-butileno, óxido de 2,3-butileno e, em especial, óxido de propileno e óxido de etileno. São exemplos de iniciadores adequados possuindo esses átomos de hidrogênio activos polióis, produtos de adução de poliéter de polióis, poliaminas e outros compostos possuindo uma variedade de átomos de hidrogênio activos por molécula, tais como os que são descritos na Patente dos E.U.A. 4,500,422. Os iniciadores preferidos para utilização na preparação de polióis de poliéter adequados para serem usados no processo de preparação do polímeros de poliuretano incluem glicol de etileno, glicol de propileno, glicol de butileno, glicerina, 1,1,1-trimetilolpropano, 1,1,1-trimetiloletano,  $\alpha$ -metilglucosídeo, diaminas de  $C_{2-8}$  alcileno tais como, por exemplo, etilenodiamina e hexametilenodiamina e suas misturas. São especialmente preferidos os iniciadores de glicol ou de produtos de adução alcóxilados de tais glicóis.

São exemplos de polióis de poliéter disponíveis no mercado e preferidos para utilização na preparação de um plímero de poliuretano pelo processo deste invento os polióis de poliéter designados pela marca "VORANOL" e que inclui produtos designados VORANOL EP 1900 e VORANOL CP 6055, comercializados pela The Dow Chemical Company.

Além dos polióis atrás descritos outros polióis adequados podem estar presentes no processo de preparação do polímero de poliuretano, incluindo os chamados polióis de polímero com base em polióis de poliéter tais como aqueles que são descritos na Patente dos E.U.A. 4,394,491. Entre os polióis de polímero úteis incluem-se dispersões de polímeros, em especial de monómeros de vinilo, em particular copolímeros de estireno/acrilonitrilo, numa fase de poliól de poliéter contínua. São também úteis os chamados polióis de poliadição de poliisocianato

("polyisocyanate polyaddition (PIPA) polyols") (dispersões de partículas de poliureia-poliuretano num polioliol) e as dispersões de poliureia em polioliol tais como, por exemplo, polióis PHD. Os polióis de copolímero do tipo vinilo são descritos, por exemplo, nas patentes dos E.U.A. 4,390,645; 4,463,107; 4,148,840 e 4,574,137.

Quando se prepara um polímero de poliuretano de acordo com o processo deste invento, o polioliol de poliéter ou poliéster é usado, facultativamente e com vantagem, numa mistura com um agente de extensão de cadeia. A presença de um agente de extensão de cadeia confere propriedades físicas desejáveis, em especial no que se refere à dureza, ao polímero resultante. Os polímeros de poliuretano preparados de acordo com o processo deste invento na presença de um agente de extensão de cadeia possuem, tipicamente um valor de "Shore A Hardness" entre 20A e 80A. Mais tipicamente ainda, o polímero resultante apresentará um valor de "Shore A Hardness" de preferência de 35A, com maior preferência 45A, a de preferência 75A e com maior preferência 70A. A fim de proporcionar polímeros com tais valores de dureza, há vantagem em o agente de extensão de cadeia estar presente numa quantidade entre 2 e 20 por cento com base no peso total do polioliol de poliéter e agente de extensão de cadeia. O agente de extensão de cadeia está presente, de preferência, numa percentagem em peso de 5, com maior preferência 8, a 15, com maior preferência a 13 por cento em peso.

O agente de extensão de cadeia caracteriza-se por ser uma substância reactiva relativamente a isocianato, em especial uma substância reactiva relativamente a isocianato difuncional orgânica que tem um peso equivalente igual ou inferior a 150 e de preferência igual ou inferior a 100. As substâncias representativas de agentes de extensão de cadeia adequados incluem

polioxialcilenodiaminas, diaminas aromáticas e suas misturas. Os agentes de extensão de cadeia preferidos são os compostos di-hidroxilo, em especial glicóis. Exemplos ilustrativos de agentes de extensão de cadeia 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-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, etilenodiamina, 1,4-butilenodiamina e 1,6-hexametilenodiamina. Compostos tais como hidroquinonas etoxiladas podem atmbém ser usados como agentes de extensão de cadeia. Os agentes de extensão de cadeia atrás referidos podem ser usados individualmente ou combinados ou em mistura com outros compostos incluindo glicol de dietileno, glicol de dipropileno, etanolamina e N-metildietanolamina, e N-étildietanolamina, bem como produtos de adução obtidos por esterificação de ácidos carboxílicos alifáticos com dióis ou trióis alifáticos tais como aqueles que foram dados como exemplos anteriormente, usando entre 0,01 e 1,08 mole de ácido por mole de diol/triol. Conquanto qualquer um dos agentes de extensão de cadeia referidos anteriormente como exemplo possa ser usado no processo de preparação do polímero de poliuretano, prefere-se particularmente a utilização de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicol de neopentilo, 1,4-ciclohexanodiol, glicol de etileno, bishidroxietoxibenzeno, glicerina de hidroquinona etoxilada e glicol de dietileno, quer isoladamente, quer em misturas. 1,4-Butanodiol é especialmente preferido como agente de extensão de cadeia.

Tal como se referiu anteriormente, o polímero de poliuretano é preparado na presença de um agente de insuflação incluindo água. O agente de insuflação está presente numa quantidade tal que proporcione um polímero possuindo uma densidade situada tipicamente entre 100 e 1000 quilogramas, de preferência entre cerca de 250, com maior preferência entre cerca de 350, e cerca de 850, de preferência cerca de 700 quilogramas por metro

cúbico. A água constitui pelo menos 50, de preferência pelo menos 75 por cento em moles e com maior preferência a totalidade dos requisitos de insuflação a fim de proporcionar um polímero de poliuretano com a densidade desejada. A água reage com grupos isocianato dando origem a dióxido de carbono nascente que leva a massa de reacção de formação do polímero e expandir e a adquirir uma densidade reduzida. A quantidade de água presente situa-se tipicamente entre 0,05 e 2, de preferência entre 0,1 e 1,5 e com maior preferência entre 0,2 e 0,8 por cento em peso com base no peso total do polioliol e do agente de extensão de cadeia facultativamente presente.

Caso seja necessário e por razões de, por exemplo, formação de pele, o agente de insuflação pode também conter uma pequena quantidade de um agente de insuflação física que seja um líquido de baixo ponto de ebulição. De um modo geral, um tal líquido é um composto orgânico inerte que se vaporiza por acção das reacções exotérmica e que apresenta, tipicamente, um ponto de ebulição inferior a 100°C. Os exemplos de tais compostos orgânicos adequados incluem hidrocarbonetos halogenados tais como, por exemplo, cloreto de metileno, triclorofluorometano, diclorodifluorometano, diclorofluorometano, diclorotetrafluoroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,1-triclorodifluoroetano e 1,1,1-triclorofluoroetano. Podem ser usadas misturas destes líquidos de baixo ponto de ebulição uns com os outros ou com hidrocarbonetos tais como, por exemplo, pentano, ou gases aprisionados ("entrained") tais como ar, azoto ou dióxido de carbono. Os hidrocarbonetos e gases aprisionados podem também estar presentes na ausência dos tipos atrás referidos de líquidos de baixo ponto de ebulição. Quando estão presentes, esses agentes de insuflação física são tipicamente usados numa quantidade situada entre 0,1 e 10, de preferência entre 2 e 8 e com maior preferência entre 2 e 6 por cento em peso

relativamente ao peso total do poliol e agente de extensão de cadeia facultativamente presente.

Quando se prepara o polímero de poliuretano de acordo com o invento, estão presentes facultativa mas vantajosamente aditivos adicionais incluindo catalisadores, surfactantes, agentes de enchimento, pigmentos, agentes retardadores do fogo, agentes antioxidantes e agentes antiestáticos. A utilização de tais aditivos é bem conhecida na técnica e para ela se remete, para esse efeito.

Os catalisadores adequados incluem compostos de amina terciária e organometálicos tais como aqueles que são descritos na Patente dos E.U.A. 4,495,081. Quando se utiliza um catalisador de amina, há vantagem em este estar presente numa quantidade entre 0,1 e 3, de preferência entre 0,1 e 1 e com maior preferência entre 0,4 e 0,8 por cento em peso relativamente ao peso total de poliol e de agente de extensão de cadeia facultativo. Quando o catalisador é um catalisador organometálico, há vantagem em estar presente numa quantidade entre 0,001 e 0,2, de preferência entre 0,002 e 0,1 e com maior preferência entre 0,01 e 0,05 por cento em peso relativamente ao peso total de poliol e agente de extensão de cadeia facultativo. Os catalisadores particularmente úteis incluem, no caso dos catalisadores de amina: trietilenodiamina, éter bis(N,N-dimetilaminoetílico) e di(N,N-dimetilaminoetil)amina; e no caso de catalisadores organometálicos: octoato estanhoso, dilaurato de dibutil-estanho e diacetato de dibutil-estanho. Podem ser usadas com vantagem combinações de catalisadores de amina e organometálicos.

Os surfactantes adequados incluem os diversos surfactantes de silicone, de preferência aqueles que são copolímeros de bloco de um polisiloxano e de um polioxiacileno. Constituem

exemplos de tais surfactantes os produtos DC-193 e Q4-3667 que podem ser obtidos da Dow Corning e Tegostab B4223 que pode ser obtido de Goldschmidt. Quando estão presentes surfactantes, a quantidade utilizada situa-se com vantagem entre 0,1 e 2, de preferência entre 0,2 e 1,3 por cento em peso relativamente ao peso total do poliol e agente de extensão de cadeia facultativo. Outros surfactantes adequados incluem também surfactantes não contendo silicone, tais como poli(alcilenóxidos).

Os pigmentos e agentes de enchimento adequados incluem, por exemplo, carbonato de cálcio, grafite, negro de carbono, dióxido de titânio, óxido de ferro, tri-hidrato de alumina, wollastonite, fibras de vidro preparadas em gotas ("dropped") ou contínuas, poliésteres e outras fibras poliméricas.

Os métodos adequados de mistura íntima da composição de isocianato com o poliol de poliéter incluem, por exemplo, um método de um único passo ("one shot method") de acordo com as técnicas de moldagem de injeção de reacção conhecidas, tal como são descritas em, por exemplo, "Polyurethanes Handbook" por Guenter Oertel Hanser Publishers, Munique ISBN 0-02-948920-2 (1985). Outros métodos adequados de preparação de polímeros de poliuretano microcelulares e elastoméricos são descritos, por exemplo, nas Patentes dos E.U.A. 4,297,444; 4,218,543; 4,444,910; 4,530,941 e 4,269,945.

O polímero de poliuretano preparado de acordo com o processo deste invento é, de preferência, um polímero de poliuretano microcelular. Um tal polímero é tipicamente preparado misturando intimamente os componentes da reacção à temperatura ambiente ou a uma temperatura ligeiramente mais elevada durante um curto período e depois vertendo a mistura resultante num molde aberto, ou injectando a mistura resultante num molde fechado, que

em qualquer dos casos é aquecido. Ao reagir, a mistura toma a forma do molde dando origem a um polímero de poliuretano de estrutura pré-definida que pode depois, quando suficientemente curada, ser removida do molde com um risco mínimo de sofrer uma deformação maior do que aquilo que é permitido tendo em conta a sua aplicação final. As condições adequadas para a promoção do processo de cura do polímero incluem uma temperatura do molde situada tipicamente entre 20°C e 150°C, de preferência entre 35°C e 75°C, e com maior preferência entre 45°C e 55°C. Essas temperatura permitem geralmente que o polímero suficientemente curado seja removido do molde tipicamente ao fim de 1 a 10 minutos e mais tipicamente ainda ao fim de 1 a 5 minutos após a mistura íntima dos reagentes. As condições óptimas de cura dependem dos componentes específicos, incluindo catalisadores e das quantidades utilizadas na preparação do polímero, e também da dimensão e forma do artigo produzido.

O polímero de poliuretano produzido de acordo com este invento é útil na preparação de artigos como elementos rolantes, materiais de vedação de portas, revestimentos, pneus, limpa-vidros, cabos, cintos e, em particular, solas de sapatos.

Os exemplos que se seguem destinam-se a ilustrar o invento mas não devem ser entendidos como limitando o seu âmbito. Todas as partes e percentagens são dadas em peso, salvo indicação em contrário.

Os pré-polímeros com terminação de isocianato são preparados tal como se descreve a seguir e usados para preparar polímeros de poliuretano. Os polímeros de poliuretano são preparados misturando intimamente a composição de isocianato que inclui o pré-polímero com uma composição de polioliol, usando uma unidade de fornecimento de baixa pressão ("low pressure dispenser

unit") operando sob condições de mistura de valor de esforço transversal ("shear") elevado e vertendo a mistura resultante num molde, à temperatura controlada por termostato de 45°C e com dimensões de 20 x 20 x 1 cm. A mistura é deixada curar durante um determinado período de tempo antes de se desmoldar o polímero de poliuretano resultante. As propriedades físicas indicadas dos polímeros microcelulares resultantes, nos casos em que são indicadas, são medidas de acordo com os seguintes procedimentos: densidade - DIN 53420; dureza (Shore A) - DIN 53505; resistência à abrasão - DIN 53516; resistência à tracção e alongação - DIN 53504; e fadiga de flexão - DIN 53522.

#### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 1

Um pré-polímero que tem um peso equivalente de isocianato de 217 é preparado de acordo com o seguinte procedimento, em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e polioliol de polioxialcileno reagindo com o poliisocianato é de 0,15:1.

A 3355 partes de um poliisocianato que consiste em 98 por cento em peso de difenilisocianato de 4,4'-metileno ("4,4'-methylene diphenylisocyanate" ou 4,4'-MDI) e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se a uma velocidade controlada enquanto se mistura 1570 partes de uma composição constituída por glicol de dipropileno (peso molecular 134) e um polioliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 4800; teor de oxietileno 15 por cento em peso). A velocidade de adição é tal que se consiga manter uma temperatura de reacção relativamente constante entre 65°C e 70°C. Uma vez completada a adição da composição, a mistura de reacção resultante é misturada à temperatura de 80°C durante mais três horas a fim de garantir a conclusão da reacção que dá origem ao produto final.

### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 2

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 280 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e poliol de polioxialcileno reagindo com o poliisocianato é de 0,11:1.

A 1930 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de 4,4'-MDI e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se a uma velocidade controlada enquanto se mistura 1442 partes de uma composição constituída por glicol de dipropileno e por um poliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 3000; teor de oxietileno 12 por cento em peso).

### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 3

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 245 é preparadô de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e poliol de polioxialcileno reagindo com o poliisocianato é de 0,05:1.

A 2287 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de 4,4'-MDI e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se a uma velocidade controlada enquanto se mistura 1495 partes de uma composição constituída por glicol de dipropileno e por um poliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 3000; teor de oxietileno 12 por cento em peso).

#### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 4

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 213 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e polioliol de polioxialcilenos reagindo com o poliisocianato é de 0,05:1. A composição reactiva relativamente a isocianato contém glicol de dipropileno e um polioliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 4800; teor de oxietileno 15 por cento em peso).

#### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 5

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 251 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e polioliol de polioxialcilenos reagindo com o poliisocianato é de 0,05:1. A composição reactiva relativamente a isocianato contém glicol de dipropileno e um polioliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 4800; teor de oxietileno 15 por cento em peso).

#### Preparação de Pré-polímero Comparativo com terminação de isocianato A

Um pré-polímero comparativo com um peso equivalente de isocianato de 245 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas na ausência de um diol ou triol ramificado de baixo peso molecular.

A 2650 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de 4,4'-MDI e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se 2125 partes de uma composição totalmente constituída

por um polioli com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 5000; teor de oxietileno 70 por cento em peso).

Preparação de Pré-polímero Comparativo com terminação de isocianato B

Um pré-polímero comparativo com um peso equivalente de isocianato de 279 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas na ausência de um diol ou triol ramificado de baixo peso molecular.

A 1814 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de 4,4'-MDI e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se 1928 partes de uma composição totalmente constituída por um polioli com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 5000; teor de oxietileno 70 por cento em peso).

Preparação de Polímeros de Poliuretano 1 a 8 e de Polímeros Comparativos A a D

Os pré-polímeros com terminação de isocianato assim obtidos são usados para preparar um polímero de poliuretano constituindo 100 por cento em peso da composição de isocianato a ser feita reagir com polioli de poliéter. O polímero é preparado de acordo com a formulação, em partes em peso, apresentada a seguir.

As propriedades físicas do polímero resultante são indicadas no Quadro 1.

88 pep um diol de polioxietileno-oxipropileno de peso molecular 4000 (teor de oxietileno 20%, teor de hidroxilo primário 94%)

11 1,4-butanodiol  
0,5 trietilenodiamina  
0,015 dilaurato de dibutil-estanho

88 pep um diol de polioxietileno-oxipropileno de peso molecular 4000 (teor de oxietileno 20%, teor de hidroxilo primário 94%)

11 1,4-butanodiol  
0,5 trietilenodiamina  
0,015 dilaurato de dibutil-estanho  
0,6 surfactante, Tegostab B-4113 fornecido por Th. Goldschmidt  
0,4 água

Como revelam de modo claro os dados apresentados no Quadro 1, os polímeros de poliuretano obtidos pelo processo deste invento usando os pré-polímeros especificamente aqui descritos exibem, de um modo geral, propriedades físicas análogas ou melhoradas incluindo uma maior dureza, resistência à tracção e alongação em combinação com perdas por abrasão mais reduzidas quando comparados com polímeros obtido por um sistema semelhante envolvendo reacções de pré-polímeros possuindo um peso equivalente de isocianato semelhante e obtidos por reacção de poliisocianato com um polioli de polioxialcilenos de peso molecular comparável mas na ausência de um diol ou triol ramificado. São de realçar, a este respeito, as propriedades físicas vantajosas que se observam nos Polímeros 7 e 8 relativamente aos Polímeros A e B.

Quadro 1

	Polím ero 1	Polím ero 2	Polím ero 3	Polím ero 4	Polím ero 5	Polím ero 6	Polím ero 7	Polím ero 8	Polím eroA	Polím eroB	Polím eroC	Polím eroD
Tipo de pré- polímero (p. eq. NCO)	2 (280)	2 (280)	3 (245)	3 (245)	4 (213)	4 (213)	5 (251)	5 (251)	A* (245)	A* (245)	B* (279)	B* (279)
Índice Reac- ção Isocia- nato	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02	0,98	1,02
Tempo Desmol- dagem Mínimo (minutos)	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	5	5
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Dureza (Shore A)	43	42	55	56	59	61	60	61	42	42	28	26
Perdas por abrasão (mg)	>700	>800	350	300	400	380	280	280	470	650	>800	>800
Resistência à tracção (Mpa)	3,0	2,7	3,7	3,7	4,3	4,4	4,2	4,4	2,8	2,8	2,2	2,1
Elongação (%)	280	260	280	270	370	370	340	330	290	280	340	340
Resistência à flexão (crescimento falha mm/ci- clos a 20°C)												
30000 ciclos	0	0	0	0,8	0	0	0	0	0	0	0	0
100000 ciclos	0	/	5	/	0	0	0	0	2	1	0	0

\* Não constitui um exemplo deste invento.

Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 6

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 222 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado e poliol de polioxialcileno reagindo com o poliisocianato é de 0,11:1.

A 3825 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de 4,4'-MDI e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se 2030 partes de uma composição constituída por glicol de dipropileno e por um poliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 6000; teor de oxietileno 15 por cento em peso). O pré-polímero com terminação de isocianato resultante é usado para preparar um polímero de poliuretano constituindo 100 por cento em peso da composição de isocianato a ser feita reagir com poliol de poliéter. O polímero é preparado de acordo com a formulação, em partes em peso, apresentada a seguir, e as propriedades físicas do polímero resultante são indicadas no Quadro 2.

90,2	pep um diol de polioxietileno-oxipropileno de peso molecular 4000 (teor de oxietileno 40%, teor de hidroxilo primário 94%)
8,8	1,2-etanodiol
0,5	trietilenodiamina
0,016	dilaurato de dibutil-estanho
0,6	surfactante, Tegostab B-4113 fornecido por Th. Goldschmidt
0,4	água

Quadro 2

	Polím ero 9	Polím ero10
Índice Reac- ção Isocia- nato	0,98	1,02
Tempo Desmol- dagem Mínimo (minutos)	9	9
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	600	600
Dureza (Shore A)	59	60
Perdas por abrasão (mg)	380	280
Resistência à tracção (Mpa)	4,2	4,2
Elongação (%)	380	360
Resistência à flexão (crescimento falha mm/ci- clos a 20°C)		
30000 ciclos	0	0
100000 ciclos	0	0

As vantagens proporcionadas pelo presente invento podem ser melhor apreciadas considerando os dados apresentados no Quadro 3, onde se indicam as formulações e propriedades físicas de um polímero de poliuretano obtido por reacção de um

pré-polímero "de segmento duro" na presença de um agente de insuflação física inerte, triclorofluorometano (R-11); de um polímero de poliuretano obtido por reacção do mesmo pré-polímero "de segmento duro" na presença de água como único agente de insuflação; e de um polímero de poliuretano obtido de acordo com este invento usando um pré-polímero "de segmento mole" modificado, o Pré-polímero 7.

#### Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 7

Um pré-polímero com um peso equivalente de isocianato de 225 é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1, mas em que a proporção de partes em peso entre diol ramificado (glicol de dipropileno) e poliol de polioxi-alcileno (um poliol com iniciação de glicerina de polioxipropileno-oxietileno, peso molecular 4800; teor de oxietileno 15 por cento em peso) reagindo com o poliisocianato é de 0,11:1. O pré-polímero com terminação de isocianato resultante é usado para preparar um polímero de poliuretano constituindo 100 por cento em peso da composição de isocianato a ser feita reagir com poliol de poliéter. O polímero é preparado de acordo com a formulação, em partes em peso, apresentada a seguir, e as propriedades físicas do polímero resultante são indicadas no Quadro 3. Os símbolos e notas utilizados no Quadro 3 indicam o seguinte:

VORANATE M380 - um pré-polímero com terminação de isocianato "de segmento duro" que pode ser obtido da The Dow Chemical Company; preparado por reacção de difenilisocianato de 4,4'-metileno com glicol de tripropileno.

VORANOL EP 1900 - um diol de polioxipropileno-oxietileno de

peso molecular 4000 que pode ser obtido da  
The Dow Chemical Company.

VORANOL CP 6001 - um triol de polioxipropileno-oxietileno de  
peso molecular 6000 que pode ser obtido da  
The Dow Chemical Company.

Quadro 3

	E *	F *	11	12
VORANATE M380			/	/
Pré-polímero <sup>7</sup>	/	/		
Índice Reac- ção Isocia- nato	1,0	1,0	0,98	1,02
VORANOL EP 1900	70	88	100	100
VORANOL CP 6001	15,75	10,6	/	/
Surfactante	0,1 <sup>1</sup>	0,5 <sup>2</sup>	0,5 <sup>2</sup>	0,5 <sup>2</sup>
R-11	5,7	/	/	/
Água	0,15	0,45	0,45	0,45
1,4-butanodio	6,52	9,9	9,9	9,9
Trietil <sub>3</sub> enodi- amina	1,8	1,44	1,44	1,44
Dilaurato de Dibutil- -estanho	0,02	0,02	0,02	0,02
Tempo Desmol- dagem Mínimo (minutos)	3	>5	3	3
Densidade <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	600	600	600	600
Dureza (Shore A)	62	51	55	56
Perdas por abrasão (mg)	280	420	320	300

Resistência à tracção (Mpa)	4,4	4,2	4,1	4,2
Elongação (%)	400	320	380	360
Resistência à flexão (crescimento falha mm/ciclos a 20°C)				
30000 ciclos	<1	<1	<1	<1
100000 ciclos	<1	<1	<1	<1

- \* Não constitui um exemplo deste invento.
- 1 Surfactante DC193 que pode ser obtido de Dow Corning.
  - 2 Surfactante Tegostab B-4113 que pode ser obtido de Th Goldschmidt.
  - 3 Sob a forma de uma solução a 33% em peso em 1,4-butanodiol.

Preparação de Pré-polímero com terminação de isocianato 8

Um pré-polímero é preparado de acordo com o procedimento genérico descrito para o Pré-polímero 1. A 64 partes de um poliisocianato constituído por 98 por cento em peso de difenil-isocianato de 4,4'-metileno (4,4'-MDI) e 2 por cento em peso de 2,4'-MDI adicionam-se 36 partes de uma composição constituída por cerca de 12,2 por cento em peso de glicol de dipropileno (peso molecular 134) e cerca de 87,8 por cento em peso de um polioliol com iniciação de diol de polioxipropileno-oxietileno (peso molecular 4000; teor de oxietileno 70 por cento em peso). O pré-polímero com terminação de isocianato resultante é usado para preparar um polímero de poliuretano constituindo 100 por cento em peso da composição de isocianato a ser feita reagir com polioliol de poliéster, como se indica no Quadro 4. Prepara-se um polímero comparativo fazendo reagir um pré-polímero de base poliéster com a mesma formulação de polioliol. Os símbolos e notas utilizados no Quadro 4 são os mesmos que foram usados no Quadro 3.

BESTER 41	um polioliol de poliéster, funcionalidade 2, de peso molecular 2000, fornecido por Polychimica, Itália. O polioliol é entendido como um produto de policondensação de ácido adípico com butanodiol e glicol de etileno.
Pré-polímero Comparativo C	um pré-polímero com terminação de isocianato possuindo o mesmo teor de NCO que o Pré-polímero 8 mas que foi obtido por reacção do mesmo isocianato com o polioliol de poliéster BESTER 41.

Os polímeros obtidos de acordo com este exemplo e com o invento revelam propriedades físicas comparáveis às de um

polímero obtido a partir de um sistema inteiramente de poliéster mas apresentam um melhor comportamento relativamente à fadiga devida a flexão após envelhecimento por humidade.

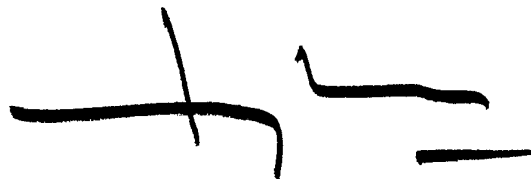
Quadro 4

	Polímero PU de Pré-polí- mero 8	Polímero PU de Pré-polí- mero C Com- parativo de base poliés- ter
Índice Reac- ção Isocia- nato	1,0	1,0
BESTER 41	100	100
Glicol de etileno	8,63	8,63
Surfactante <sup>1</sup>	0,15	0,15
Água	0,06	0,06
Solução de trietileno- diamina <sup>3</sup>	1,6	1,6
Dilaurato de Dibutil- -estanho	0,02	0,02
Tempo Desmol- dagem Mínimo (minutos)	2,5	/
Densidade <sup>3</sup> (kg/m <sup>3</sup> )	500	500
Dureza (Shore A)	59	57
Perdas por abrasão (mg)	100	100
Resistência à tracção (Mpa)	6,2	6,4

Elongação (%)	400	440
Resistência à flexão (crescimento falha mm/ciclos a 20°C)		
30000 ciclos	2	2
100000 ciclos	2	6

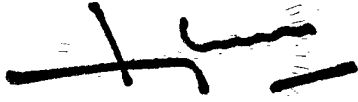
- \* Não constitui um exemplo deste invento.
- 4 Exposição de espuma a uma ambiente de 95% de humidade relativa/70°C durante 7 dias antes do teste.

Lisboa, 12 de Junho de 1992



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

100-317



REIVINDICAÇÕES

1ª - Processo para a preparação de um polímero de poliuretano com uma densidade entre 100 e 1000 quilogramas por metro cúbico, mediante o contacto íntimo sob condições de reacção, na presença de um agente de insuflação que inclui água, de uma substância contendo hidrogénio activo com uma composição de isocianato, caracterizado por a composição de isocianato apresentar um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300 e incluir pelo menos 50 por cento em peso de um pré-polímero com terminação em isocianato, em que o referido pré-polímero é obtido por reacção de um poli-isocianato orgânico que inclui 4,4'-metileno-difenilisocianato numa percentagem em peso de pelo menos 70 por cento relativamente ao peso total de poli-isocianato, com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui:

(a) um diol ou triol de cadeia ramificada com um peso molecular entre 60 e 300, e

(b) um polioxicileno-poliol ou suas misturas com uma funcionalidade média, baseada na do seu iniciador, entre 2 e 4 átomos de hidrogénio reactivos relativamente a isocianato por molécula e um peso molecular entre 3 000 e 12 000,

em que (a) e (b) estão presentes numa proporção de partes em peso entre 0,01:1 e 0,25:1, em que o agente de insuflação inclui água numa quantidade suficiente para proporcionar uma percentagem de pelo menos 50 por cento em termos molares da insuflação requerida para proporcionar o polímero com a densidade referida e em que a composição de isocianato está presente numa quantidade que

proporcione 0,8 a 1,3 grupos isocianato por átomo de hidrogénio reactivo relativamente a isocianato, do poliéter-poliol e água presentes.

2ª - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o pré-polímero de isocianato ser obtido mediante reacção do poli-isocianato orgânico com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui

(a) um diol ou triol de cadeia ramificada com um peso molecular entre 100 e 200, e

(b) um polioxialcilenol-poliol ou suas misturas com um peso molecular médio entre 3 000 e 9 000.

3ª - Processo de acordo com as Reivindicações 1 e 2, caracterizado por a proporção de partes em peso de (a):(b) se situar entre 0,05:1 e 0,15:1.

4ª - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por a substância contendo hidrogénio activo ser um poliéter-poliol possuindo uma funcionalidade média entre 1,7 e 3,0; e um peso equivalente médio de hidroxilo entre 1 000 e 3 000.

5ª - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por a substância contendo hidrogénio activo ser um poliéster-poliol possuindo uma funcionalidade média entre 2 e 3 e um peso equivalente médio de hidroxilo entre 500 e 2000.

6ª - Processo de acordo com as Reivindicações 4 e 5, caracterizado por o poliol está misturado com um agente de extensão de cadeia que está presente numa quantidade entre 2 e 20

por cento em peso relativamente ao peso total do polioli incluindo o agente de extensão de cadeia.

7ª - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o pré-polímero com terminação em isocianato ser obtido mediante reacção de um poli-isocianato orgânico contendo 4,4'-metileno-difenilisocianato numa percentagem de pelo menos 90 por cento relativamente ao peso total de poli-isocianato.

8ª - Processo de acordo com a Reivindicação 7, caracterizado por a composição de isocianato referida incluir o pré-polímero referido numa percentagem de pelo menos 80 por cento em peso e por a composição de isocianato estar presente numa quantidade que proporcione 0,9 a 1,1 grupos isocianato por átomo de hidrogénio reactivo relativamente a isocianato, do polioli e água presentes.

9ª - Polímero de poliuretano, caracterizado por ser preparado pelo processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes.

10ª - Sistema de formação de polímero de poliuretano de dois componentes que inclui:

a) entre 40 e 60 por cento relativamente ao peso total do sistema de uma composição de isocianato que apresenta um peso equivalente de isocianato entre 180 e 300 em que a composição de isocianato inclui um pré-polímero com terminação em isocianato numa percentagem de pelo menos 50 por cento em peso e em que o referido pré-polímero é obtido mediante reacção de um poli-isocianato orgânico que inclui 4,4'-metileno-difenilisocianato numa percentagem de pelo menos 70 por cento em peso

relativamente ao peso total de poli-isocianato com uma composição reactiva relativamente a isocianato que inclui

- (i) um diol ou triol de cadeia ramificada que tem um peso molecular entre 60 e 300, e
  - (ii) um polioxialcileno-poliol ou suas misturas que apresenta uma funcionalidade média, relativamente à do seu iniciador, entre 2 e 4 átomos de hidrogénio reactivos relativamente a isocianato por molécula e um peso molecular entre 3 000 e 12 000; em que (i) e (ii) estão presentes numa proporção das partes em peso entre 0,01:1 e 0,25:1; e
- b) entre 60 e 40 por cento relativamente ao peso total do sistema de uma composição de poliol contendo um poliéter-poliol ou poliéster-poliol e entre 0,04 e 2 partes de água por 100 partes de poliol.

Lisboa, 12 de Junho de 1992



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