



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013000749-4 B1



(22) Data do Depósito: 11/07/2011

(45) Data de Concessão: 28/04/2020

(54) Título: PRÉ-POLÍMERO C TERMINADO EM ISOCIANATO, POLÍMERO POLIURETANO/POLIISOCIANURATO, ELEMENTO COMPÓSITO COMPREENDENDO TAIS POLÍMEROS E SEUS USOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/10; C08G 18/42; C08G 18/76; C08G 18/40; C08G 18/80.

(30) Prioridade Unionista: 09/05/2011 DE 102011050220.3; 13/07/2010 DE 102010027052.0.

(73) Titular(es): BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH.

(72) Inventor(es): HANS-GEORG PIRKL; MANFRED SCHMIDT; REINHARD ALBERS; JOHANNES VAN DE BRAAK; ROLF ROERS.

(86) Pedido PCT: PCT EP2011061738 de 11/07/2011

(87) Publicação PCT: WO 2012/007418 de 19/01/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 11/01/2013

(57) Resumo: PREPOLÍMEROS LIGEIRAMENTE MODIFICADOS E SEUS USOS. Um pré-polímero C terminado em isocianato tendo um teor de NCO de 242> 26% por massa a 243> 31,0 % por massa é capaz de ser obtido de uma reação de uma composição de isocianato A tendo uma viscosidade de 25198>C de 242> 60mPas a 243> mPas, compreendendo de 242> 25% por massa a 243> 60% por massa de MDI e de 242> 40% por massa a 243> 75% por massa pMDI, em que o somatório das quantidades desses componentes é 243> 100% por massa, com um poliéster éter polioliol B bifuncional tendo um número de OH de 242> 200 mg (KOH)/g e 243> 500 mg (KOG)/g, obtido de uma reação de um ácido dicarboxílico/derivados de ácido dicarboxílico com pelo menos um polioliol e com um epóxido, em que o poliéster éter polioliol B é usado em quantidades de 242> 1,5% por massa a 243> 6,0% por massa, com base a soma das massas de A e B. A invenção ainda fornece um polímero PUR/PIR produzido a partir do pré-polímero C, seu uso e elementos compostos baseados nele.

**PRÉ-POLÍMERO C TERMINADO EM ISOCIANATO, POLÍMERO POLIURETANO/
POLIISOCIANURATO, ELEMENTO COMPÓSITO COMPREENDENDO TAIS POLÍMEROS
E SEUS USOS**

[001] A presente invenção se refere a um pré-polímero terminado em isocianato tendo um teor de NCO de $\geq 26,0$ % por massa a $\leq 31,0$ % por massa, que é capaz de ser obtido de uma reação de uma composição de isocianato compreendendo de ≥ 30 % por massa a ≤ 60 % por massa dinuclear MDI e de ≥ 40 % por massa a ≤ 70 % por massa de MDI polimérico com um poliéster éter polioli bifuncional, que é obtido de uma reação de um ácido dicarboxílico/derivados de ácido dicarboxílico com pelo menos um polioli e com um epóxido. A invenção ainda fornece um polímero PUR/PIR preparado a partir deste pré-polímero, seu uso, e elementos compósitos baseados nele.

[002] No campo dos elementos compósitos metálicos para a construção de prédios de fábricas, a adesão alta e permanente da espuma isolante a camada de cobertura metálica é requerida. Isto é verdade, em particular para espumas de poliisocianurato. Para esse fim pode ser usado como materiais de partida grupo isocianato contendo pré-polímeros de poliuretano, que são obtidos por reação de um excesso estequiométrico de um poliisocianato orgânico com um polioli orgânico. Tais pré-polímeros são bem conhecidos no campo dos poliuretanos e são usados, por exemplo, na produção de espumas flexíveis e rígidas de elastômeros, revestimentos, agentes adesivos e afins.

[003] A preparação de tais pré-polímeros de NCO foi descrita em muitas especificações. DE 69132613 T2, por exemplo, revela um processo para a produção de espumas flexíveis que compreende as seguintes etapas:

- fornecer continuamente uma composição de poliisocianato orgânico e um composto isocianato reativo tendo um peso molecular médio de pelo menos 1000, e opcionalmente um catalisador, para uma zona de reação, as proporções relativas da composição de isocianato e do composto isocianato reativo sendo adequado para a formação de um pré-polímero tendo um teor de NCO na faixa de 2 a 15 % p/p;
- reagir a composição de isocianato e o composto isocianato reativo na zona de reação para formar um pré-polímero terminado em isocianato ;
- continuamente remover a mistura de reação da zona de reação;
- se necessário, permitir a mistura de reação maturar para formar um pré-polímero tendo

- um teor de NCO na faixa de 2 a 15 % p/p;
- fornecer o pré-polímero para uma zona de formação de espuma;
 - reagir o pré-polímero na zona de formação de espuma com um componente reativo a isocianato compreendendo água; e
 - recuperar a espuma assim formada, a zona de reação também ser usada como a zona de formação de espuma.

[004] WO 94/29361 A1 descreve um processo para a produção de espuma flexível, em que um pré-polímero tendo um teor de NCO de 5 a 10 % p/p é usado. O pré-polímero é o produto de reação de um excesso de poliisocianato tendo pelo menos 85 % p/p 4,4'-difenilmetano di-isocianato ou seu variante com um polioliol que tem uma funcionalidade hidroxil nominal de 2,5 a 3,5, um peso médio de equivalente hidroxil de 1000 a 3000 e um teor de oxietileno de 50 a 85 % p/p. O pré-polímero é reagido com água, a quantidade de água sendo pelo menos 20 partes por peso por 100 partes por peso do pré-polímero.

[005] DE 2823762 A1 se refere a um processo para a preparação contínua poliuretanos termoplásticos a partir de compostos polihidroxil, di-isocianatos e extensores de cadeia de baixo peso molecular, em que os componentes de partida são passados através de uma zona de mistura e então através de uma zona de reação. Os componentes de partida são misturados em uma zona de mistura em que virtualmente completa a mistura o suficiente para a subsequente reação de poliadição ser realizada. A temperatura do produto é tão baixa que uma reação dos componentes é amplamente evitada. A mistura é então alimentada por meios de uma bomba de precisão em uma mistura estática de tal comprimento e diâmetro que, a uma taxa de fluxo que impede a formação de polímeros, os componentes da reação permanecem no misturador estático durante um tempo suficiente para que ocorra poliadição.

[006] DE 19823392 A1 revela um processo para a preparação do grupo isocianato contendo pré-polímeros pela reação de isocianatos orgânicos com compostos H ácidos, o qual o processo é caracterizado pela reação do pré-polímero ocorrer diretamente no fluxo de processo da planta de produção de isocianato. A publicação fornece adicionalmente o grupo isocianato contendo pré-polímeros assim preparados, seu uso na produção de PUR, e um processo para a produção de PUR pela reação de pelo menos um grupo isocianato contendo pré-polímero, opcionalmente em mistura com ainda isocianatos orgânicos e/ou

isocianatos orgânicos modificados, com compostos tendo pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos opcionalmente na presença de agentes formadores de espuma, catalisadores e opcionalmente ainda também substâncias auxiliares e/ou aditivos.

[007] EP 0 497 131 A2 revela pré-polímeros de isocianato contendo grupos éter e éster e tendo um teor de NCO de 1,9 a 25 % p/p com base em A) um componente poliisocianato consistindo de pelo menos um poliisocianato orgânico tendo um peso molecular médio de 168 a 1000, B) produtos de esterificação de poliéter polióis tendo um número hidroxil médio de 200 a 600 com ácidos monocarboxílicos, opcionalmente em mistura com quantidades menores de ácidos carboxílicos polibásicos, e opcionalmente C) compostos polihidroxil orgânicos de peso molecular na faixa de 62 a 200 em uma quantidade de até 25 % de equivalente hidroxil, com base no componente B), um processo para a preparação de tais pré-polímeros de isocianato pela reação dos materiais de partida mencionados enquanto mantém uma razão equivalente de NCO/OH de 1,7:1 a 20:1, e o uso do pré-polímeros de isocianato como ligante ou componente ligante em composições de revestimento, composições de vedação ou composições de fundição de poliuretano.

[008] DE 196 01 410 A1 se refere a um processo para a produção de flexível poliuretano espumas pela reação de a) compostos contendo grupo NCO orgânico e/ou orgânico modificado com b) compostos de peso molecular maior tendo pelo menos dois átomos de hidrogênio reativos e c) opcionalmente extensores de cadeia de baixo peso molecular e/ou reticuladores na presença de d) agentes formadores de espuma, e) catalisadores, f) retardantes de chama e opcionalmente g) substâncias auxiliares e/ou aditivos adicionais. Como compostos contendo grupo NCO orgânico e/ou orgânico modificado são usados pré-polímeros contendo grupo NCO que são produtos de reação de poliéster polióis e/ou poliéster éter polióis e di-isocianatos aromáticos e que são submetidos a um tratamento especial depois.

[009] WO 2009/055436 A1 se refere a poliéster éter polióis e seu uso em pré-polímeros de uretano, espumas de uretano e revestimentos de uretano não espumas, adesivos, composições de vedação e/ou elastômeros. Processos para a preparação de tais poliéster éter polióis com catálise de cianeto de metal duplo e para a preparação de pré-polímeros de uretano são descritos. Os poliéster éter polióis lá descritos são de preferência o produto de reação de anidrido ftálico, dietileno glicol e óxido de propileno. Os poliéster éter

polióis melhoraram a solubilidade e compatibilidade em misturas ou de poliéter polióis e/ou poliéster éter polióis. Os poliéster éter polióis são de preferência menos viscosos que os intermediários de poliéster polioliol e são geralmente solúveis ou em poliéster e/ou em poliéter polióis. Além disso, os poliéster éter polióis melhoram a estabilidade hidrolítica de revestimentos, adesivos, composições de vedação e elastômeros em que são usados.

[0010] Os processos descritos no estado da técnica anterior para a preparação de pré-polímeros de NCO conseqüentemente requer uma reação de um grupo isocianato contendo componente com um componente do grupo reativo de isocianato em um reator e em particular sob condições controladas de mistura e temperatura.

[0011] O objeto básico da presente invenção foi, portanto, fornecer pré-polímeros de NCO que possam ser preparados de modo simples e rápido, as espumas PUR ou PUR/PIR produzidas a partir do pré-polímeros tendo uma adesão muito boa de pelo menos 0,2 N/mm² a camadas de cobertura metálica em elementos compósitos metálicos.

[0012] O objeto é alcançado de acordo com a invenção através de um pré-polímero C terminado em isocianato tendo um teor de NCO de $\geq 26,0$ % por massa a $\leq 31,0$ % por massa, com base na massa do pré-polímero C, capaz de ser obtido de uma reação de

- (i) uma composição de isocianato A tendo uma viscosidade a 25°C de ≥ 60 mPas a ≤ 800 mPas, compreendendo de ≥ 25 % por massa a ≤ 60 % por massa difenilmetano di-isocianato monomérico (MDI) A1 e de ≥ 40 % por massa a ≤ 75 % por massa difenilmetano di-isocianato polimérico (pMDI) A2, em que o somatório das quantidades dos componentes A1 e A2 é ≤ 100 % por massa, com
- (ii) um poliéster éter polioliol B tendo uma funcionalidade média de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$ e um número de OH de ≥ 200 mg(KOH)/g a ≤ 500 mg(KOH)/g, obtido de uma reação de um ácido dicarboxílico e/ou um derivado de ácido dicarboxílico B1 com pelo menos um polioliol B2 e com um epóxido B3,

em que o poliéster éter polioliol B é usado em quantidades de $\geq 1,5$ % por massa a $\leq 6,0$ % por massa, com base na soma das massas de A e B.

[0013] Surpreendentemente, verificou-se que o grupo isocianato contendo componente A em excesso estequiométrico e um componente do grupo reativo de isocianato B em uma quantidade menor que a quantidade estequiométrica pode ser

combinado continuamente à temperatura ambiente ou temperatura elevadas de até 100°C em um dispositivo de mistura e reage de forma reprodutível para formar um grupo isocianato contendo pré-polímero. Alternativamente, o componente A pode ser colocado em um recipiente de reação e reagido com componente B da temperatura ambiente a 100°C. O grupo isocianato contendo pré-polímero é do mesmo modo formado.

[0014] Surpreendentemente, ainda verificou-se que as espumas PUR/PIR produzidas a partir do isocianato ligeiramente modificado de acordo com a invenção exibe adesão melhorada em elementos compósitos metálicos em comparação com as espumas produzidas usando isocianatos não modificados.

[0015] Como resultado do excesso de NCO componente A, um pré-polímero com grupos de extremidade NCO livre é obtido. O teor de NCO é de preferência de $\geq 27,0$ % por massa a $\leq 30,0$ % por massa, mais de preferência de $\geq 27,5$ % por massa a $\leq 29,5$ % por massa, e pode ser determinado com base em ISO 14896.

[0016] De preferência, o poliéster éter polioliol B é usado em quantidades de $\geq 2,0$ % por massa a ≤ 5 % por massa e mais de preferência de $\geq 2,5$ % por massa a ≤ 4 % por massa, com base na soma das massas de A e B.

[0017] Pode ser usado como as misturas comerciais de poliisocianato A de MDI monomérico e MDI polimérico. A viscosidade a 25°C a ser determinada com base em DIN 53019 Parte 1 e é de preferência de ≥ 80 mPas a ≤ 500 mPas, mais de preferência de ≥ 90 mPas a ≤ 300 mPas.

[0018] Dentro do escopo da presente invenção, os termos "MDI monomérico" e "dinuclear MDI" são usados como sinônimos. Além disso, "MDI polimérico" denota aductos diméricos e triméricos e homólogos mais altos de MDI monomérico.

[0019] A sua composição é de preferência de ≥ 35 % por massa a ≤ 55 % por massa de MDI monomérico e de ≥ 45 % por massa a ≤ 65 % por massa de MDI polimérico, a soma dessas quantidades sendo novamente ≤ 100 % por massa. Além disso, é dada preferência para ≥ 40 % por massa a ≤ 50 % por massa de MDI monomérico e de ≥ 50 % por massa a ≤ 60 % por massa de MDI polimérico.

[0020] Poliéster éter polióis B adequados são de preferência produtos de alcoilação de oligo e poliésteres de ácidos dicarboxílicos aromáticos e alifáticos e derivados de ácido dicarboxílico B1 tais como, por exemplo, anidridos com grupos de extremidade

isocianato reativa. Poliéster éter polióis podem ser preparados por síntese proposital, por exemplo, pela alcoxilação de ácidos carboxílicos ou ácidos carboxílicos anidridos ou poliésteres, ou por condensação da duplicação da molécula de poliésteres terminado em OH. Estes compostos podem do mesmo modo ser reagidos com epóxidos por métodos conhecidos.

[0021] O número de OH de o poliéster éter polioliol B é de preferência de ≥ 250 mg(KOH)/g a ≤ 380 mg(KOH)/g, particularmente de preferência de ≥ 280 mg(KOH)/g a ≤ 350 mg(KOH)/g e mais particularmente de preferência de ≥ 300 mg(KOH)/g a ≤ 320 mg(KOH)/g. Pode ser determinado de acordo com DIN 53240 ("Determinação do número de hidróxi").

[0022] A funcionalidade média F_N do polioliol B é de 1,9 a 2,1, de preferência de 1,95 a 2,05 e mais particularmente de preferência 2,0.

[0023] Os poliéster éter polióis B que são usados podem compreender como moléculas iniciadoras B1, por exemplo, ácido adípico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, tetraidroftálico, ácidos ftálico e tetraidroftálico halogenados e seus derivados. Os ácidos carboxílicos preferidos são ácido adípico, ácido maléico, ácido fumárico e seus derivados, particular preferência sendo dada a ácido ftálico, ácido tereftálico e ácido isoftálico e seus derivados. Os derivados do ácido carboxílico preferidos são em particular os seus ácidos carboxílicos anidridos.

[0024] As moléculas iniciadoras B2 usadas além dos ácidos carboxílicos ou derivados dos ácidos carboxílicos são produtos secundários de óxido de etileno e óxido de propileno tais como, por exemplo, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,2-propileno glicol, dipropileno glicol ou os alcoóis primários tais como, por exemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentil glicol, 1,3-butanodiol ou ramificação de componentes de triol tais como trimetilolpropano, trimetiloletano ou glicerol.

[0025] Epóxidos B3 preferidos são óxido de etileno e/ou óxido de propileno.

[0026] Modalidades da presente invenção são descritas no presente documento, sendo possível para as modalidades individuais serem combinadas livremente com uma outra fornecida, o contrário não é claramente evidente a partir do contexto. Em uma modalidade do pré-polímero de acordo com a invenção, tem a viscosidade a 25°C de ≥ 300 mPas a ≤ 1600 mPas. A viscosidade é de preferência em uma faixa de ≥ 350 mPas a ≤ 1400 mPas, particularmente de preferência de ≥ 500 mPas a ≤ 1000 mPas. Pode ser

determinada com base em DIN 53019 Parte 1.

[0027] Em uma modalidade adicional do pré-polímero de acordo com a invenção, componente A tem uma viscosidade a 25°C de ≥ 90 mPas a ≤ 300 mPas e um teor de NCO de ≥ 30 % por massa a ≤ 33 % por massa. A viscosidade (DIN 53019 Parte 1) é de preferência em uma faixa de ≥ 160 mPas a ≤ 240 mPas, mais de preferência de ≥ 170 mPas a ≤ 230 mPas. O teor de NCO (ISO 14896) pode de preferência ser de $\geq 30,5$ % por massa a $\leq 32,5$ % por massa.

[0028] Em uma modalidade adicional do pré-polímero de acordo com a invenção, o poliéster éter polioliol B é obtido de uma reação de anidrido ftálico como componente B1, dietileno glicol como componente B2 e óxido de etileno como componente B3. Aminas etoxiladas podem ser usadas como catalisadores. Tais catalisadores podem permanecer no poliéster éter polioliol sem afetar adversamente a preparação do pré-polímero.

[0029] A presente invenção ainda fornece a polímero poliuretano/poliisocianurato capaz de ser obtido de uma reação de um pré-polímero C de acordo com a invenção com um componente D isocianato reativo. Tal polímero pode ser usado como espuma isolante e/ou promotor de adesão em particular na produção de elementos compósitos metálicos. Os aditivos convencionais conhecidos pela pessoa técnica no assunto, tais como surfactantes, retardantes de chama, preenchedores e afins, podem ser adicionados. Em relação aos detalhes do pré-polímero, referência é feita para o conjunto dos comentários acima referidos, a fim de evitar repetição.

[0030] Exemplos do componente D isocianato reativo são poliéter poliaminas e/ou de preferência polióis selecionado a partir do grupo dos poliéter polióis, poliéster polióis, polioéter polióis, poliéster amidas, o poliacetais contendo grupo hidroxil e policarbonatos alifáticos contendo grupo hidroxil ou misturas de pelo menos dois dos polióis mencionados. Poliéster polióis e/ou poliéter polióis são de preferência usados.

[0031] Poliéter polióis adequados podem ser preparados, por exemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgânicos tendo de 2 a 12 átomos de carbono, de preferência ácidos dicarboxílicos tendo de 4 a 6 átomos de carbono, e alcoóis polihídricos, de preferência dióis, tendo de 2 a 12, de preferência de 2 a 6, átomos de carbono. Entram em consideração os ácidos dicarboxílicos, por exemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido

maléico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico e ácido tereftálico. Os ácidos dicarboxílicos podem ser usados ambos individualmente e em mistura uns com os outros. Em vez de ácidos carboxílicos livres também é possível usar os derivados de ácido dicarboxílicos correspondentes, tais como, por exemplo, ácidos dicarboxílicos ésteres de alcoóis tendo de 1 a 4 átomos de carbono ou ácidos dicarboxílicos anidridos. Exemplos de alcoóis di e polihídricos, em particular dióis, são: etanodiol, dietileno glicol, 1,2- e 1,3-propanodiol, dipropileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol e trimetilolpropano. Etanodiol, dietileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol e 1,6-hexanodiol são de preferência usados. Também é possível usar poliéster polióis de lactonas, por exemplo ϵ -caprolactona, ou ácidos hidroxicarboxílicos, por exemplo, ácido ω -hidroxicaprônico.

[0032] Para a preparação do poliéster polióis, o orgânico, por exemplo, aromático e de preferência alifático, ácidos policarboxílicos e/ou derivados e alcoóis polihídricos podem ser submetidos a policondensação sem um catalisador ou de preferência na presença de catalisadores de esterificação, vantajosamente em uma atmosfera de gás inerte, tais como, por exemplo, nitrogênio, monóxido de carbono, hélio, argônio, etc., na fusão a temperaturas de 150 a 250°C, de preferência de 180 a 220°C, opcionalmente sob pressão reduzida, para o número de ácido desejado, que é vantajosamente menos do que 10, de preferência menos do que 2. De acordo com a modalidade preferida, a mistura de esterificação é submetida a policondensação nas temperaturas acima mencionadas para um número de ácido de 80 a 30 mg KOH/g, de preferência de 40 a 30 mg KOH/g, sob pressão normal e então sob uma pressão de menos do que 500 mbar, de preferência de 50 a 150 mbar. Entram em consideração como catalisadores de esterificação, por exemplo, ferro, cádmio, cobalto, chumbo, zinco, antimônio, magnésio, titânio e estanho catalisadores na forma de metais, óxidos de metais ou sais de metais. A policondensação pode, entretanto, também ser realizado em fase líquida na presença de agentes de diluição e/ou de arrastamento, tais como, por exemplo, benzeno, tolueno, xileno ou clorobenzeno, para a destilação azeotrópica da água de condensação.

[0033] Para a preparação do poliéster polióis, os ácidos policarboxílicos orgânicos e/ou derivados e alcoóis polihídricos são vantajosamente submetidos a policondensação em uma razão molar de 1:1 a 1,8, de preferência 1:1,05 a 1,2.

[0034] Os poliéster polióis obtidos de preferência têm uma funcionalidade de 2 a 4, em particular de 2 a 3, e a peso molecular de 480 a 3000 g/mol, em particular de 600 a 2000 g/mol.

[0035] Os poliéster polióis são preparados a partir de um ou mais óxidos de alquilenos tendo de 2 a 4 átomos de carbono na porção de alquilenos por processos conhecidos, por exemplo, por polimerização aniônica com hidróxidos alcalinos, tais como, por exemplo, hidróxido de sódio ou de potássio, ou alcoolatos, tais como, por exemplo, metilato de sódio, etilato de sódio ou de potássio ou isopropilato de potássio, como catalisadores e com a adição de pelo menos uma molécula iniciadora que contém de 2 a 4, de preferência de 2 a 3, átomos de hidrogênio reativos nele ligados, ou por polimerização catiônica com ácidos de Lewis, tais como pentacloreto de antimônio, eterato de fluoreto de boro, etc. ou terra fuller, como catalisadores.

[0036] Óxidos de alquilenos adequados são, por exemplo, tetrahydrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- e 2,3- butileno, óxido de estireno e, de preferência, óxido de etileno e 1,2-óxido de propileno. Entram em consideração como moléculas iniciadoras, por exemplo: água, ácidos dicarboxílicos orgânicos, tais como ácido succínico, ácido adípico, ácido ftálico e ácido tereftálico, alifático e aromático, opcionalmente diaminas N-mono-, N,N- e N,N'-di-alquil substituída tendo de 1 a 4 átomos de carbono na porção alquil, tais como opcionalmente mono- e etilenodiamina di-alquil substituída, dietil entriamina, trietilenotetramina, 1,3-propilenodiamina, 1,3- e 1,4- butilenodiamina, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- e 1,6- hexametilenodiamina, fenilenodiamina, 2,3-, 2,4- e 2,6- toluleno diamina e 4,4'-, 2,4'- e 2,2'- diaminodifenilmetano. Entram em consideração como moléculas iniciadoras também: alcanolaminas, tais como, por exemplo, etanolamina, N-metil- e N-etil-etanolamina, dialcanolaminas, tais como, por exemplo, dietanolamina, N-metil- e N-etil-dietanolamina, e trialcanolaminas, tais como, por exemplo, trietanolamina e amônia. São de preferência usados alcoóis polihídricos, em particular di- e/ou tri-hídricos, tais como etanodiol, 1,2- e 2,3-propanodiol, dietileno glicol, dipropileno glicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano e pentaeritritol, enquanto que predominantemente iniciadores funcionais mais elevados, tais como, por exemplo, sorbitol e sacarose, são usados para polieterol de espumas rígidas.

[0037] Os poliéster polióis, de preferência polioxipropileno e

polioxipropilenopolioxietileno-polióis, têm, por exemplo, uma funcionalidade de preferência de 2 a 4 e em particular de 2 a 3 e pesos moleculares de 300 g/mol a 8000 g/mol, de preferência de 300 g/mol a 6000 g/mol e em particular de 1000 g/mol a 5000 g/mol, e polioxitetrametileno glicóis adequados têm um peso molecular de até aproximadamente 3500 g/mol, enquanto que pesos moleculares de 300 g/mol a 1000 g/mol são usuais no caso de polieteróis de espuma rígida.

[0038] São ainda adequados como poliéter polióis polímeros modificados de poliéter polióis, de preferência enxerto de poliéter polióis, em particular aqueles com base em estireno e/ou acrilonitrila, que são preparados por polimerização *in situ* de acrilonitrila, estireno ou de preferência misturas de estireno e acrilonitrila, por exemplo, em uma razão de peso de 90:10 a 10:90, de preferência de 70:30 a 30:70, vantajosamente em os análogos de poliéter polióis acima mencionados para a informação dada em DE 11 11 394, DE 12 22 669 (US-A-3,304,273, US-A-3,383,351, US-A-3,523,093), DE 11 52 536 (GB 1040452) e DE 11 52 537 (GB 987618), bem como dispersões de poliéter poliols os quais contêm como fase dispersa, usualmente em uma quantidade de 1 a 50 % p/p, de preferência de 2 a 25 % p/p, por exemplo: poliureias, polihidrazidas, poliuretanos contendo grupos amino terciários neles ligados, e/ou melamina e que são descritos, por exemplo, em EP-B-011 752 (US-A-4,304,708), US-A-4,374,209 e DE-A-32 31 497.

[0039] Em uma modalidade do polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção, a razão molar de grupos isocianato para grupos hidroxila na mistura de reação de componentes C e D é de $\geq 1:1$ a $\leq 5:1$. Em outras palavras, o índice desta mistura de reação é de 100 a 500. O índice pode também ser de ≥ 120 a ≤ 450 e de preferência de ≥ 180 a ≤ 420 . Com tais índices são predominantemente obtidas espumas de poliisocianurato que requerem menores quantidades de retardantes de chama e, todavia, podem ser ligadas firmemente a camadas de cobertura, em particular camadas de cobertura de alumínio.

[0040] Em uma modalidade adicional do polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção, a reação do pré-polímero C com o componente D isocianato reativo ocorre na presença de um agente de formação de espuma E. Agentes formadores de espuma preferidos são CO₂, *n*-pentano, isopentano e/ou ciclopentano. A espuma assim obtida é de preferência uma espuma rígida de poliisocianurato, definida com base em seu

tensão de compressão a 10% de compressão ou de ≥ 100 kPa a ≤ 300 kPa. A tensão de compressão ou resistência à compressão pode ser determinada de acordo com DIN 53421/DIN EN ISO 604. Pode também ser em uma faixa de ≥ 150 kPa a ≤ 250 kPa ou de ≥ 180 kPa a ≤ 280 kPa.

[0041] Em uma modalidade adicional do polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção, o componente D isocianato reativo compreende de ≥ 50 % por massa a ≤ 95 % por massa de um poliéster polioliol D1 e de ≥ 5 % por massa a ≤ 50 % por massa de um poliéter polioliol D2, em cada caso com base na massa total do componente D, e a soma das quantidades de componentes D1 e D2 é ainda ≤ 100 % por massa. Incluídas de acordo com a invenção são misturas de uma pluralidade de poliéster polióis D1 e poliéter polióis D2. Faixas preferidas para a quantidade de poliéster polioliol D1 são de ≥ 85 % por massa a ≤ 92 % por massa e para a quantidade de poliéter polioliol D2 de ≥ 6 % por massa a ≤ 10 % por massa.

[0042] O poliéster polioliol D1 pode de preferência ser obtido por um processo em que

- a) pelo menos um ácido carboxílico anidrido (A') e dietileno glicol (B') são misturados, em que a razão molar de componentes (B') a (A') é na faixa de 1,5 a 1,0 a 0,7 a 1,0 e a quantidade por peso de componentes (A') e (B'), com base no peso de todos os componentes da mistura, é na faixa de 66 a 90 % p/p, e em uma etapa
- b) dietileno glicol (B') é adicionado ao poliéster polioliol da etapa a), em que o poliéster polioliol da etapa a) tem uma massa molar mais alta que o poliéster polioliol da etapa b).

[0043] Na etapa a), pelo menos um glicol C₂-C₄ (C') e pelo menos um ácido dicarboxílico C₅-C₁₂ alifático (D') ou pelo menos um glicol C₅-C₁₀ (E') e pelo menos um ácido dicarboxílico C₄ (F') são adicionados.

[0044] As quantidades de componentes (C'), (D'), (E') e (F') na etapa a) são escolhidas de modo que a soma das quantidades de todos os componentes (A'), (B'), (C') e (D') ou (E') e (F') na mistura é ≤ 100 % p/p.

[0045] Em uma modalidade preferida, o ácido carboxílico anidrido (A') é aromático.

[0046] De preferência, o ácido carboxílico anidrido (A') é selecionado a partir do grupo consistindo de anidrido ftálico, anidrido trimelítico e anidrido piromelítico. O ácido carboxílico anidrido é particularmente de preferência anidrido ftálico.

[0047] Substituindo pequenas quantidades de ácidos dicarboxílicos aromáticos com uma quantidade equivalente de um alifático ácido dicarboxílico (D' ou F') e substituindo pequenas quantidades de dietileno glicol com quantidades equivalentes dos glicóis (C') ou (E'), a quantidade de dioxano perdido na preparação do poliéster polióis é reduzida para além do ponto a ser esperado como resultado do efeito de diluição. As propriedades do poliéster poliol que são produzidas permanecem quase as mesmas, isto é, os poliéster polióis produzidos pelo processo de acordo com a invenção têm as mesmas propriedades como os poliéster polióis correspondentes produzidos sem a adição de ácidos dicarboxílicos alifáticos (D' ou F') e sem a adição do glicóis (C') ou (E').

[0048] De preferência, o glicol C₂-C₄ (C') é selecionado a partir do grupo consistindo de etileno glicol, 1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol. O glicol C₂-C₄ (C') é particularmente de preferência etileno glicol.

[0049] De preferência, o ácido dicarboxílico C₅-C₁₂ alifático (D') é selecionado a partir do grupo consistindo de ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodióico e ácido dodecanodióico. O ácido adípico ou ácido sebácico que é particularmente preferido é ácido dicarboxílico C₅-C₁₂ (D').

[0050] De preferência, o glicol C₅-C₁₀ (E') é selecionado a partir do grupo consistindo de 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol e 1,8-octanediol. O glicol C₅-C₁₀ (E') é particularmente de preferência 3-metil-1,5-pentanodiol ou 1,6-hexanodiol.

[0051] De preferência, o ácido dicarboxílico C₄ (F') é selecionado a partir do grupo consistindo de ácido succínico, ácido fumárico e ácido maléico. O ácido dicarboxílico C₄ (F') é particularmente de preferência ácido succínico.

[0052] Em uma modalidade do polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção, o poliéster poliol D1 tem uma funcionalidade média de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$ e um número de OH de ≥ 220 mg(KOH)/g a ≤ 270 mg(KOH)/g e é ainda obtido de uma reação de ácido ftálico e/ou anidrido ftálico e ácido adípico, dietileno glicol e etileno glicol. A preparação pode ser realizada como descrita acima.

[0053] Em uma modalidade do polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção, o poliéter polioliol D2 é um polioxietileno e/ou polioxipropileno polioliol iniciado em trimetilolpropano e tendo um número de OH de ≥ 200 mg(KOH)/g a ≤ 300 mg(KOH)/g. O número de OH pode ser determinado de acordo com DIN 53240. Números de OH de ≥ 225 mg(KOH)/g a ≤ 275 mg(KOH)/g são preferidos. A preparação pode ser realizada como descrita acima.

[0054] A presente invenção se refere do mesmo modo a um elemento compósito que compreende uma camada compreendendo um polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção e uma camada de cobertura. A camada de cobertura está em contato pelo menos parcialmente com a camada compreendendo polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção. De preferência, o polímero poliuretano/poliisocianurato está na forma de uma espuma rígida. Tais elementos compósitos são adequados, por exemplo, para a construção de prédios de fábricas. Em relação a detalhes do pré-polímero ou do polímero, referência é feita para o conjunto dos comentários acima referidos, a fim de evitar repetição.

[0055] O material da camada de cobertura é de preferência alumínio, aço, betume, papel, um não tecido mineral, um não tecido compreendendo fibras orgânicas, uma folha plástica, um filme plástico e/ou um painel de madeira. É particularmente preferido para a camada de cobertura ser metal de alumínio ou aço. O alumínio ou aço pode ser revestido. Os isocianatos modificados usados de acordo com a invenção resultam em particularmente boa adesão em particular entre a espuma poliuretano/poliisocianurato e a folha de cobertura de alumínio ou folha de cobertura de aço.

[0056] Em um elemento compósito de espuma de acordo com a invenção, a adesão entre a camada compreendendo polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção e a camada de cobertura pode ser $\geq 0,20$ N/mm². De preferência, a adesão é de $\geq 0,20$ N/mm² a $\leq 0,50$ N/mm², particularmente de preferência de $\geq 0,22$ N/mm² a $\leq 0,45$ N/mm², mais é particularmente de preferência de $\geq 0,25$ N/mm² a $\leq 0,40$ N/mm². A adesão é vantajosamente medida de acordo com DIN 53292, como descrito abaixo.

[0057] Conseqüentemente, a invenção ainda fornece o uso de um polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção como uma espuma isolante e/ou como um promotor de adesão em elementos compósitos, em que os elementos compósitos

compreendem uma camada compreendendo um polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção e uma camada de cobertura. A camada de cobertura está em contato pelo menos parcialmente com a camada compreendendo polímero poliuretano/poliisocianurato de acordo com a invenção.

[0058] A invenção é explicada mais adiante por meio dos seguintes exemplos, sem ser limitado a eles.

[0059] Glossário:

44V20L: Desmodur® 44 V 20 L, mistura de 4,4'-difenilmetano di-isocianato (MDI) e homólogos funcionais mais elevados (pMDI) tendo uma viscosidade a 25°C de ≥ 160 mPas a ≤ 240 mPas; Bayer MaterialScience AG. O produto contém cerca 45% dinuclear MDI.

44V70L: Desmodur® 44 V 70 L, mistura de 4,4'-difenilmetano di-isocianato (MDI) e homólogos funcionais mais elevados (pMDI) tendo uma viscosidade a 25°C de ≥ 610 mPas a ≤ 750 mPas; Bayer MaterialScience AG. O produto contém cerca 34% dinuclear MDI.

Poliol 1: Poliéster poliol com base em ácido adípico, ácido ftálico e dietileno glicol tendo um número de OH de cerca de 210 mg(KOH)/g e a viscosidade de 10,4 Pa s a 20°C; Bayer MaterialScience AG.

Poliol 2: Poliéster éter poliol bifuncional, aducto EO para a mistura de anidrido ftálico, dietileno glicol e etilenodiamina tendo um número de OH de 275 a 325 mg(KOH)/g e a viscosidade de 6,5 +/- 1,3 Pa s a 25°C; Bayer MaterialScience AG.

Poliol 3: Dietileno glicol, número de OH 1055 mg(KOH)/g, viscosidade 38 mPa s a 20°C.

Exemplo 1: Descrição geral da preparação do pré-polímeros

[0060] 19,0 t de 44V20L com 200 mPa s viscosidade a 25°C e um teor de NCO de 31,2% foram medidos ao longo de 2 horas em um reator recipiente agitado com um trocador de calor externo e um circuito de recirculação. O isocianato foi aquecido a 70°C. A adição de poliol de 1,0 t ao longo de um período de uma hora foi então realizada. A temperatura de reação foi mantida constante a 70°C durante a adição. Depois de um tempo de pós-reação de 30 minutos, a amostra foi retirada e testada em laboratório. A batelada de

reação liberada foi resfriada e poderia então ser bombeado para dentro de um tanque de carga.

Exemplo 2:

[0061] Com referencia ao Exemplo 1, o procedimento de preparação geral, as sínteses descritas na tabela a seguir foram realizadas. Na terminologia da presente invenção, elas são as sínteses de pré-polímeros terminados em isocianato C.

[0062] As sínteses de acordo com a invenção são aquelas com polioliol 2 (na terminologia da presente invenção, poliéster éter polioliol B), e sínteses que não são de acordo com a invenção são aquelas com polioliol 1 e polioliol 3 como componentes polioliol. Em todos os casos, o componente isocianato foi 44V20L (na terminologia da presente invenção, componente isocianato A).

Número do Exemplo	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
Polioliol	Polioliol 1	Polioliol 2	Polioliol 2	Polioliol 2	Polioliol 2	Polioliol 2	Polioliol 3
Quantidade por peso integral de polioliol	5,0	4,0	4,0	3,5	3,5	3,5	1,5
Massa de isocianato [kg]	427	384	384	386	386	347	394
Massa de polioliol [kg]	23	16	17,7	14,5	14,5	12,6	6
Temperatura de isocianato [°C]	70	70	70	70	70	70	70
Temperatura de polioliol [°C]	40	40	40	40	40	40	40
Viscosidade [mPas]	590	724	729	635	540	550	660
Teor de NCO [%]	28,8	29,0	29,0	29,0	29,3	29,4	29,2

[0063] A viscosidade foi determinada de acordo com DIN 53019 Parte 1 a 25°C e o teor de NCO de acordo com ISO 14896.

Exemplo 3: Produção de elementos compósitos metálicos com espuma PUR/PIR

[0064] Uma espuma PUR/PIR foi obtida em um procedimento convencional em uma esteira rolante dupla usando duas camadas de cobertura de aço de acordo com a receita dada abaixo:

- 71 % por massa de uma mistura de polioliol (na terminologia da presente invenção, componente D isocianato reativo) de:

64 partes por peso de um poliéster polioliol de anidrido ftálico, ácido adípico, dietileno

glicol e etileno glicol tendo um número de OH de 240 mg(KOH)/g (na terminologia da presente invenção, poliéster polioliol D1);

5 partes por peso de um poliéter polioliol com base em TMP (trimetilolpropano) e óxido de etileno tendo uma funcionalidade de 2 e um número de OH de 240 mg(KOH)/g (na terminologia da presente invenção, poliéter polioliol D2); e

2,2 partes por peso de poliéster polioliol de anidrido ftálico e dietileno glicol, número de OH 795 mg(KOH)/g

Componentes adicionais:

- 20 % por massa de retardante de chama TCPP (tris(cloropropil) fosfato)
- 5 % por massa de retardante de chama TEP (trietil fosfato)
- 4 % por massa estabilizante contendo silicone

[0065] Este foi reagido com 5 partes por peso de sal de ácido carboxílico (catalisador PIR) e 13 partes por peso de agente formador de espuma n-pentano (na terminologia da presente invenção, componente E) na reação para a espuma PUR/PIR.

[0066] Um componente isocianato foi ainda usado. No caso do Exemplo de Comparação 3-1, 44V70L já é acima mencionado, e no Exemplo 3-2 de acordo com a invenção, é o pré-polímero do Exemplo 2-4 (na terminologia da presente invenção, pré-polímero C).

[0067] O componente isocianato e o componente reativo a isocianato foram reagidos no Exemplo de Comparação 3-1 em uma razão de mistura de 100 partes por peso do componente reativo a isocianato para 190 partes por peso do componente isocianato, e no Exemplo 3-2 de acordo com a invenção em uma razão de mistura de 100 partes por peso do componente reativo a isocianato a 220 partes por peso do componente isocianato. O teste foi realizado em uma planta operando continuamente para a produção de elementos compósitos metálicos.

[0068] A adesão foi testada de acordo com o padrão DIN 53292. O procedimento diferiu do teste de tração perpendicular para a camada de cobertura de acordo com DIN 53292-82 pela espessura da amostra diferente e número de camadas de cobertura.

[0069] O teste de acordo com DIN 53292-82 é com base na espessura total das camadas de cobertura. A região mais fraca da amostra como um todo, portanto,

determina o local de ruptura. Por contraste, o teste de adesão na modificação descrito no presente documento permitiu uma avaliação relacionada com a lateral da adesão.

[0070] A amostra foi, portanto, tomada cortando um elemento compósito perpendicularmente às camadas de cobertura. Amostras quadradas tendo um comprimento lateral de 50 mm e uma altura de 15 mm (incluindo a camada de cobertura) foram usadas na medição.

[0071] A fim de comparar os resultados do Exemplo 3-1 com Exemplo 3-2, em cada caso 3 medições de comparação foram tomadas. Enquanto a média de adesões de 0,15 MPa foram medidas para o Exemplo 3-1, estavam na região de 0,37 MPa para o Exemplo 3-2. Em uma reprodução deste resultado, foi mesmo possível determinar adesões ligeiramente mais elevadas de > 0,40 MPa para o teste 3-2.

[0072] Formação de bolhas após a têmpera a 105°C por uma hora foi também testada. Uma região limite livre de defeitos entre a espuma e a camada de cobertura metálica foi encontrada para o teste 3-2.

REIVINDICAÇÕES

1. Pré-polímero C terminado em isocianato **caracterizado por** ter um teor de NCO de $\geq 26,0$ % por massa a $\leq 31,0$ % por massa, com base na massa do pré-polímero C, capaz de ser obtido de uma reação de

- (i) uma composição de isocianato A tendo uma viscosidade a 25°C de ≥ 60 mPas a ≤ 800 mPas, compreendendo de ≥ 25 % por massa a ≤ 60 % por massa de difenilmetano di-isocianato A1 monomérico e de ≥ 40 % por massa a ≤ 75 % por massa de difenilmetano di-isocianato A2 polimérico, em que o somatório das quantidades dos componentes A1 e A2 é ≤ 100 % por massa,

com

- (ii) um poliéster éter polioliol B tendo uma funcionalidade média de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$ e um número de OH de ≥ 200 mg(KOH)/g a ≤ 500 mg(KOH)/g, obtido da reação de um ácido dicarboxílico e/ou um derivado de ácido dicarboxílico B1 com pelo menos um polioliol B2 e com um epóxido B3, em que o poliéster éter polioliol B é usado em quantidades de $\geq 1,5$ % por massa a $\leq 6,0$ % por massa, com base na soma das massas de A e B.

2. Pré-polímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** ter uma viscosidade a 25°C de ≥ 300 mPas a ≤ 1600 mPas.

3. Pré-polímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o componente A ter uma viscosidade a 25°C de ≥ 90 mPas a ≤ 300 mPas e um teor de NCO de ≥ 30 % por massa a ≤ 33 % por massa.

4. Pré-polímero, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o poliéster éter polioliol B ser obtido de uma reação de anidrido ftálico como componente B1, dietileno glicol como componente B2 e óxido de etileno como componente B3.

5. Polímero poliuretano/poliisocianurato **caracterizado por** ser obtido da reação de um pré-polímero C, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, com um componente isocianato reativo D.

6. Polímero poliuretano/poliisocianurato, de acordo com a reivindicação 5,

caracterizado por a razão molar dos grupos isocianato para os grupos hidroxila na mistura de reação dos componentes C e D ser de $\geq 1:1$ a $\leq 5:1$.

7. Polímero poliuretano/poliisocianurato, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** a reação do pré-polímero C com o componente isocianato reativo D ocorrer na presença de um agente de formação de espuma E.

8. Polímero poliuretano/poliisocianurato, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado por** o componente isocianato reativo D compreender de ≥ 50 % por massa a ≤ 95 % por massa de um poliéster poliálcool D1 e de ≥ 5 % por massa a ≤ 50 % por massa de um poliéter poliálcool D2, em cada caso com base na massa total do componente D, e em que ainda a soma das quantidades de componentes D1 e D2 é ≤ 100 % por peso.

9. Polímero poliuretano/poliisocianurato, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** o poliéster poliálcool D1 ter uma funcionalidade média de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$ e um número de OH de ≥ 220 mg(KOH)/g a ≤ 270 mg(KOH)/g e ainda ser obtido da reação de ácido ftálico e/ou anidrido ftálico bem como ácido adípico, dietileno glicol e etileno glicol.

10. Polímero poliuretano/poliisocianurato, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado por** o poliéter poliálcool D2 ser um polioxietileno e/ou polioxipropileno poliálcool iniciado em trimetilopropano e ter um número de OH de ≥ 200 mg(KOH)/g a ≤ 300 mg(KOH)/g.

11. Elemento compósito **caracterizado por** compreender uma camada compreendendo um polímero poliuretano/poliisocianurato, conforme definido na reivindicação 5, e uma camada de cobertura.

12. Elemento compósito, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** a camada de cobertura compreender um material que é alumínio, aço, betume, papel, um não tecido mineral, um não tecido compreendendo fibras orgânicas, uma folha plástica, um filme plástico e/ou um painel de madeira.

13. Elemento compósito, de acordo com a reivindicação 11, **caracterizado por** a força de adesão entre a camada compreendendo um polímero poliuretano/poliisocianurato, conforme definido na reivindicação 5, e a camada de cobertura ser $\geq 0,20$ N/mm².

14. Uso de um polímero poliuretano/poliisocianurato, conforme definido na reivindicação 5, **caracterizado por** ser como uma espuma isolante e/ou como um promotor de adesão em elementos compósitos, em que os elementos compósitos compreendem uma

camada compreendendo um polímero poliuretano/poliisocianurato, como definido na reivindicação 5, sobre sua camada de cobertura.