

METILAL NOVA GERAÇÃO DE AGENTE EXPANSOR ECOLÓGICO

Felipe Bertini Janunci (*Univar Brasil*)

Congresso Internacional de
Poliuretano, Brasil - 2012

São Paulo, 07 de novembro de 2012

Resumo

Propriedades do Metilal

Propriedades de misturas de poliol com Metilal

Metilal como Co-agente de expansão

Exemplos de aplicações com Metilal

Conclusão

PROPRIEDADES DO METAL



Propriedades do Metilal

Identificação do Metilal

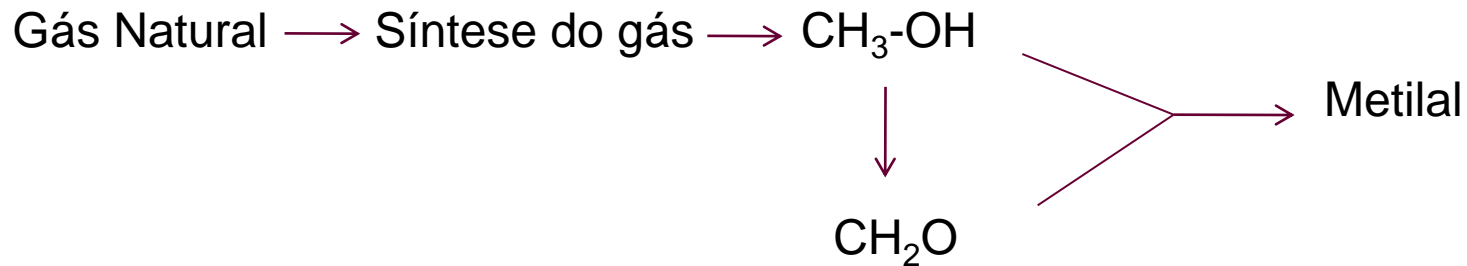
Metilal é um agente de expansão físico

Estrutura Química : $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$

Também conhecido como Dimetóximetano

Classe Química : acetal , não é éter

A Produção do Metilal



O gás natural, o qual é encontrado em abundância no planeta, é a principal fonte para a produção do Metilal.

A produção do Metilal

Ao contrário de outros agentes de expansão, como os pentanos, o Metilal pode ser produzido através de fontes renováveis, como por exemplo o metanol feito através da cana-de-açúcar.

Propriedades físico-químicas

Ponto de Ebulição (760 torr / 1,0 atm) : 42.3°C

Ponto de Ebulição ideal para um gás agente de expansão

Propriedades físico-químicas

Condutividade térmica na fase gasosa

Product	λ ($10^{-2} \cdot W/m.K$)	T ($^{\circ}C$)	λ ($10^{-2} \cdot W/m.K$)	T ($^{\circ}C$)
Methylal	1.4530	41.85	2.0390	109.85
n-Pentane	1.5829	37.78	2.2542	104.44
Isopentane	1.6736	50	2.1757	100
Cyclopentane	1.5158	49.25	2.2722	117.01

Menor condutividade térmica que os pentanos incluindo o Ciclopentano.

Flamabilidade

Metilal é inflamável.

Na Europa, Metilal pertence a classe média de flamabilidade.

Isto é altamente inflamável.

Metilal é considerado menos inflamável que o n-Pentano e Isopentano, os quais são classificados como extremamente inflamável.

No entanto, blendas de Metilal em baixa concentração com polióis, apresentam alto ponto de fulgor (flash point).

E blendas de Metilal em alta concentração com polióis, apresentam baixa tendência a combustão.

O poder da solvência

O Metilal apresenta um alto poder de solvência, ele é utilizado para aumentar a miscibilidade de outros agentes de expansão que possuem baixo poder de solvência, como os Pentanos

Toxicologia

Metilal tem um perfil toxicológico muito bem documentado.

Possuindo seu registro na Europa (REACH), onde estão disponíveis todos os dados necessários para uma produção anual acima de 1000 tons.

Os resultados dos testes toxicológicos feitos com Metilal são muito bons, obtendo o valor de TLV ou MAK na Alemanha de 1000 ppm.

Esses testes foram revisados pelas autoridades alemãs em 2002 – 2003, e o valor de 1000 ppm foi confirmado.

Sendo assim, o Metilal não é classificado por motivos toxicológicos.

Toxicologia

Agente de Expansão	Toxicidade (ppm)
Metilal	1000
Pentanos	600 (OSHA TWA)
HCFC-141b	500 (WEEL TWA)
Formiato de Metila	100 (OSHA TWA)

Eco-toxicologia

Metilal tem um bom perfil eco toxicológico.

O WGK do Metilal (Wassergefährdungsklasse na Alemanha), que avalia a toxicidade de um produto comparado a água, é 1 em uma escala de 0 a 3, sendo 0 não tóxico.

Metilal também não é classificado por razões eco toxicológicas.

Química Atmosférica

Potencial fotoquímico de criação de ozônio (POCP)

A degradação de produtos químicos orgânicos liberados na atmosfera começa com a sua reação com o radical hidroxil.

Esta reação é lenta para Metilal: $4,6 \pm 0,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Esta taxa é 14 vezes mais lento do que o esperado por cálculo se o Metilal fosse considerado um éter.

Metilal, se emitido na atmosfera, migra para a camada superior antes da formação de ozônio e apenas contribui moderadamente para a formação de ozônio troposférico.

Portanto Methylal tem um potencial fotoquímico de criação de ozônio baixo (POCP).

Maximum Incremental Reactivity (MIR)

O baixo POCP do Metilal é confirmado pelo seu MIR que é uma forma de quantificar os impactos relativos ao ozônio.

Agente de Expansão	MIR	% aumento
Methylal	0.89	
n-Pentane	1.23	+ 38 %
Isopentane	1.36	+ 53%
Cyclopentane	2.25	+ 153 %

Global Warming Potential (GWP)

O Potencial de Aquecimento Global (GWP) do Metilal é desprezível.

Ele apresenta apenas $3/5$ do GWP do Pentano

Química Atmosférica

Ozone Depletion Potential (ODP)

O Potencial de Destruição do Ozônio (ODP) do Metilal é por definição zero, porque não apresenta átomo de halogênio em sua molécula.

Estabilidade

Estabilidade contra formação de Peróxidos

Não ocorre a formação de peróxidos com o Metilal

Em teste sem inertização, não observou-se a formação de peróxidos após 1143 dias.

Estabilidade

Estudo de Hidrólise

Os acetais são estáveis em condições neutras e básicas, e podem hidrolisar em condições aquosas ácidas.

No entanto, Metilal mostra uma velocidade muito baixa de hidrólise: não havia vestígios de hidrólise de Metilal depois de 1 ano a um nível de pH acima de 4.

Em pH mais baixo, a taxa de hidrólise permanece lenta.

PROPRIEDADES DE MISTURAS DE POLIOL COM METILAL



Propriedades de Misturas de Poliol com Metilal

MISCIBILIDADE

Metilal é completamente miscível com todos os tipos de polióis, incluindo poliol poliéster aromático.

Viscosidade

Metilal é um forte redutor de viscosidade.

A redução da viscosidade depende da viscosidade do polioli, quanto maior a viscosidade do polioli, maior será a sua redução.

Composition % w/w		Viscosity (mPa.s)	
Polyol	Methylal	Tercarol 8092 (at 20°C)	Polyol (visco at 22°C : 930 mPa.s)
100	0	21840	930
98	2	8740	700
96	4	4566	500
94	6	3183	380
92	8	1416	300
90	10	448	235
85	15	361	140

Flamabilidade

Blendas de polióis com Metilal podem apresentar alto ponto de fulgor “flash point” em copo fechado.

O flash point depende da viscosidade e / ou da natureza do poliól: polióis com alta viscosidade possibilitam obter maiores flash points.

Blend % (w/w)		Flash point (closed cup) (°C) with				
Polyol	Methylal	Polyol (visco at 22°C : 930 mPa.s)	Tercarol 8092 (viscosity at 25°C : 14500 mPa.s)	Terate 2033	Terate 2541	Terate 7541
100	0	/	/			
99.5	0.5	> 70.0				
99	1	48.0		> 70.0	> 70.0	70.0
98.5	1.5	39.0		58.0	56.0	47.0
98	2	25.5	45.0	53.0	37.0	35.5
96	4	9.0	31.5			
94	6	2.0	22.0			
92	8	-3.0	12.5			

O ponto de fulgor em copo aberto apresenta valores maiores que em copo fechado.

Blend polyol/methylal 92.5 / 7.5 w/w %	Cleveland open cup flash point (°C)
With a polyol for spray foam	64
With a polyol for panels	68

Combustibilidade

Blendas de polióis com altas quantidades de Metilal apresentam uma baixa tendência a combustão.

Blend % (w/w)		Combustion description (in the presence of a flame)
Polyol (visco 930 mPa.s)	Methylal	
98	2	No ignition
96	4	No ignition
94	6	No ignition
92	8	No ignition
90	10	Single ignition of the vapours ; no further ignition in presence of a flame
88	12	Ignition of the vapours ; can be repeated, but is self extinguishing
86	14	Continuous burning

METILAL COMO CO-AGENTE DE EXPANSÃO



Metilal como agente de expansão

Metilal pode ser combinado com:

- normal Pentano
- Ciclopentano
- HFC-365mfc
- HFC-245fa

Principais vantagens dessas combinações

- Miscibilidade
- Fluidez
- Aumento na Pressão de Vapor
- Uniformidade celular
- Redução no tamanho das células
- Condutividade Térmica
- Adesão
- Custo

EXEMPLOS DE APLICAÇÕES COM METAL



Exemplos de aplicações com Metilal

- Pele Integral
- Rígido de Injeção
- Flexível Moldado

Aspectos Gerais na Troca 141-b X Metilal

- ✓ Alta solubilidade
- ✓ Fluidez
- ✓ Processabilidade
- ✓ Baixo investimento na planta
- ✓ Custo
- ✓ Necessita de alguns ajustes de formulações

Pele Integral



Formulação

	Methylal		HCFC-141b	
	%	pph	%	pph
Poliol	79,48	100,00	78,48	100,00
Glicol	6,70	8,54	6,70	8,54
Silicone	0,22	0,28	0,22	0,28
Corante	3,00	3,82	3,00	3,82
Amina	0,60	0,76	0,60	0,76
Metilal	10,00	12,74	0,00	0,00
HCFC-141b	0,00	0,00	11,00	14,02
Total	100,00	126,14	100,00	127,42

Comentários

- Ajuste apenas na quantidade do agente de expansão

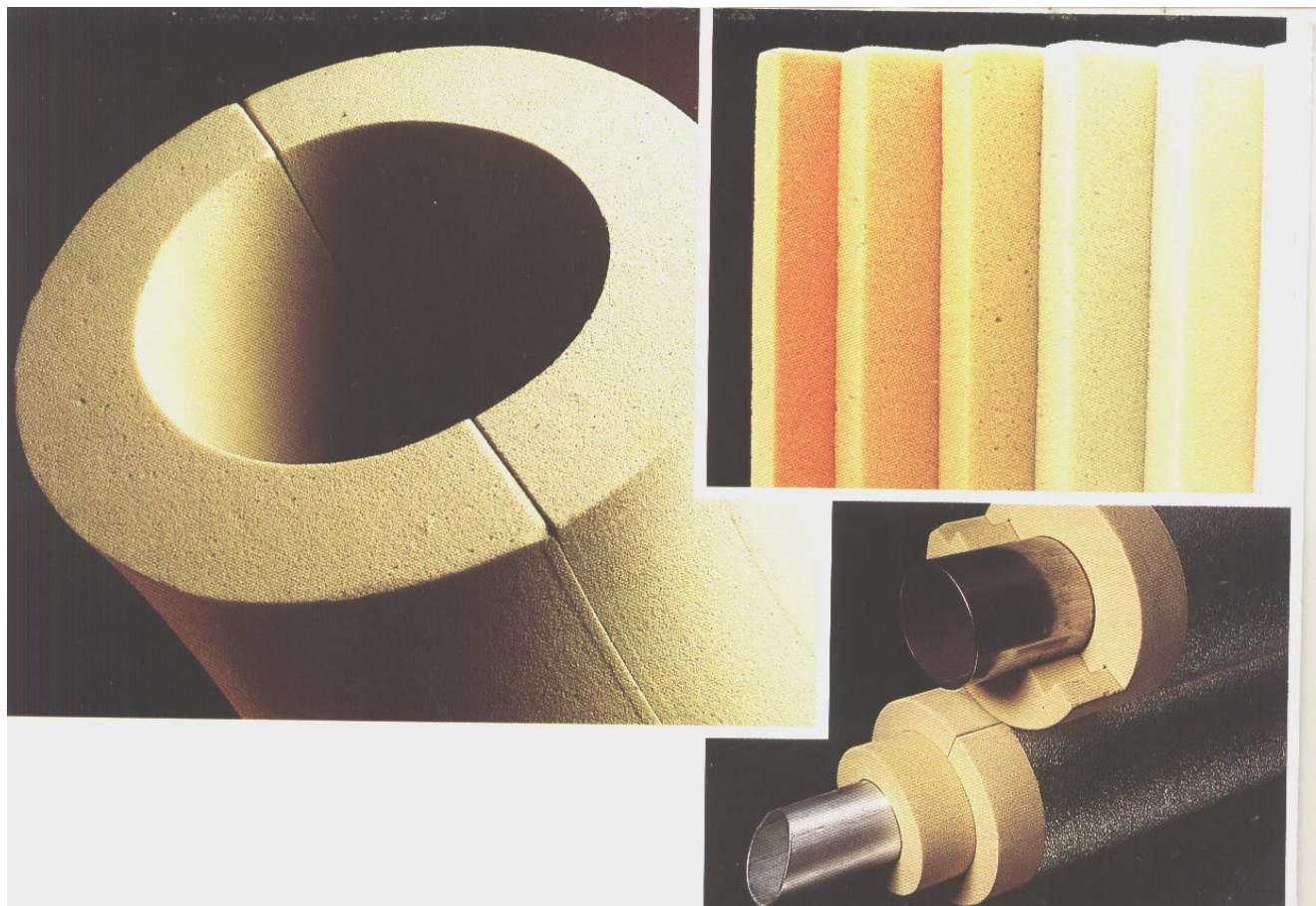
Properties

Resultados		Metilal	Padrão HCFC 141b
Amostra integral			
Densidade moldada	Kg/m ³	356,7	348,6
Dureza	Shore A	50	52
Resiliência	%	35	34
Núcleo da espuma			
Densidade interna	Kg/m ³	265,3	244,2
Resistência a tração	kPa	241	238
Alongamento	%	63	66
Resistência a ruptura	N/mm	1090	1150
DPC (50%)	%	21	19
Pele da espuma			
Resistência a tração	kPa	980	975
Alongamento	%	78	77
Resistência a ruptura	N/mm	3810	3780

Processamento

- ✓ **Miscível com todas as matérias-primas**
- ✓ **Boa formação de pele**
- ✓ **Boa Fluidéz**
- ✓ **Melhora na processabilidade em sistemas base água**

Espuma Rígida



Ajustes a trabalhar

- ✓ **Aumentar o índice**
- ✓ **Adicionar mais água e reduzir a quantidade de Metilal**
- ✓ **Aumentar a quantidade de polióis mais reativos (Crosslinkers)**
- ✓ **Escolha do melhor silicone**

Formulação

	Metilal		HCFC-141b	
	%	pph	%	pph
Poliol A (base sucrose)	76,80	86,98	81,57	100,00
Poliol B (poliéter-triol glicerina propoxilada)	7,50	8,49	---	---
Poliol C (poliéter tetrafuncional amínico)	4,00	4,53	---	---
Reticulador	0,90	1,02	0,90	1,10
Silicone A	---	---	0,74	0,90
Silicone B	1,00	1,13	---	---
Catalisador A	0,25	0,28	0,51	0,63
Catalisador B	0,25	0,28	0,55	0,68
Água	1,30	1,47	1,21	1,48
Metilal	8	9,06	0,00	0,00
HCFC-141b	0,00	0,00	14,52	17,80
Total	100,00	112,96	100,00	122,59

Comentários

- Troca de silicone
- Adição de outros polióis
- Água

Propriedades

Resultados		Metilal	Padrão HCFC 141b
Densidade de núcleo	kg/m ³	40,6	40,2
R. Compressão 10% Transversal / Paralelo	kPa	182,6 / 183,5	195,3 / 197,7
Estabilidade Dim. +70°C (lado1 máx. / lado1 min.)	%	+0,67 / -0,81	+0,97 / -0,24
Estabilidade Dim. -20°C (lado1 máx. / lado1 min.)	%	+0,41 / -0,01	-0,16 / -0,01
Estabilidade Dim. +70°C (lado 2 máx. / lado 2 min.)	%	-0,90 / +0,05	-0,81 / -0,31
Estabilidade Dim. -20°C (lado 2 máx. / lado 2 min.)	%	+0,28 / -0,03	-0,59 / -0,14
Espessura máx. +70°C / -20°C	%	+0,78 / -0,92	+0,73 / -0,87
Espessura min. +70°C / -20°C	%	+0,13 / -0,28	-0,25 / -0,52
Fator K	mW/mK	23,66	22,70

Testes realizados em rígido de injeção para refrigeração

Comentários

- Necessita de ajustes de formulação para manter a estabilidade dimensional
- Mudança no fator K e Resistência a compressão

Processamento

- ✓ **Melhora a miscibilidade dos pentanos no poliol**
- ✓ **Mais seguro que os Hidrocarbonetos**
- ✓ **Melhora a adesão**
- ✓ **Pode ser utilizado em combinação com outros agentes de expansão**
- ✓ **Custo**

FLEXÍVEL MOLDADO



Flexível moldado

	Metilal		HCFC-141b	
	%	pph	%	pph
Poliol Poliéter	73,09	79,22	73,09	80,00
Poliol Polimérico	19,18	20,78	18,27	20,00
Silicone	0,46	0,50	0,46	0,50
Catalisador A	0,73	0,79	0,73	0,80
Catalisador B	0,34	0,37	0,34	0,35
Água	3,46	3,75	3,46	3,79
Metilal	2,74	2,97	0,00	0,00
HCFC-141b	0,00	0,00	3,65	4,00
Total	100,00	108,38	100,00	109,44

Comentários

- Poucas Modificações

Propriedades

Resultados		Metilal	Padrão HCFC 141b
Densidade sem pele	kg/m ³	38,3	40,1
Resiliência	%	46	46
Tensão de Ruptura	kPa	126,8	130,9
Resistência ao Rasgo	N/mm	575,5	614,5
Alongamento	%	128,6	123,8
Deformação à 50%	%	9,83	11,0
IDL 25 %	N	151	150
IDL 40 %	N	233	236
IDL 65 %	N	527	536

Testes realizados em espuma para mobiliário

Comentários

- Propriedades Similares
- Promove abertura celular
- Melhora o DPC

Flexível Moldado

- ✓ **Promove melhor abertura de células**
- ✓ **Reduz a temperatura durante a reação**
- ✓ **Melhora a fluidez**
- ✓ **Reduz a quantidade de água em formulações base água**
- ✓ **Melhora a deformação permanente**

Conclusão



Conclusão

- ✓ **Metilal apresentou bom desempenho no campo**
- ✓ **Metilal apresenta propriedades similares ou melhores que outros agentes de expansão ecológicos**
- ✓ **Metilal apresenta vantagens quando combinado com outros agentes de expansão**
- ✓ **Seguro toxicologicamente e ecotoxicologicamente**
- ✓ **Excelente estabilidade em sistemas de poliuretano**
- ✓ **Flamabilidade pode ser controlada**
- ✓ **Disponibilidade imediata**



UNIVAR®