República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0619615-2 A2**

*BRPI0619615A2*

(22) Data de Depósito: 05/12/2006
**(43) Data da Publicação: 04/10/2011**
**(RPI 2126)**

***(51) Int.Cl.:***
**C09D 175/06**
**C09J 175/06**
**C08G 18/28**
**C08G 18/12**
**C08G 18/32**
**C08G 18/42**
**C08G 18/75**

**(54) Título:** COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTOS PROTETOR DE POLIURETANO-POLIURÉIA SILILADAS

**(30) Prioridade Unionista:** 06/12/2005 US 11/295.084

**(73) Titular(es):** MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.

**(72) Inventor(es):** ROY M. GRISWOLD

**(74) Procurador(es):** Alexandre Ferreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006046380 de 05/12/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2007/067531de 14/06/2007

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO PROTETOR DE POLIURETANO-POLIURÊIA SILILADAS. Uma composição curável por umidade inclui um polimero de poliuretano-poliuréia terminado em silano feito reagindo-se um poliol, um poliisocianato e uma poliamina juntos para fornecer um polimero de poliuretano-poliuréia terminado em isocianato com pelo menos duas ligações de uretano e pelo menos duas ligações de uréia na cadeia de polimero, e capeando pelo menos uma porção do polimero terminado em isocianato com um silano que tem pelo menos um grupo alcáxi para fornecer o polímero terminado em silano curável por umidade.

PI0619615-2

"COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO PROTETOR DE POLIURETANO-POLIURÉIA SILILADO"

Antecedente da Técnica

A presente invenção se refere aos revestimentos aplicados a um substrato para proteção contra corrosão, erosão, e outras condições ambientais prejudiciais. Os revestimentos protetores são de dois tipos. Os revestimentos protetores consistem de outros revestimentos de conversão ou revestimentos tipo barreiras. Os revestimentos de conversão envolvem uma reação química que modifica uma superfície de substrato. Os revestimentos de conversão típicos utilizam tratamentos de cromato em metais ou ligas tal como alumínio, aço, e aço galvanizado. As superfícies de metal são normalmente revestidas de uma solução aquosa que contém íons de cromo, íons de fosfato e/ou íons de fluoreto hexavalente ou trivalentes. Há um interesse ambiental aumentado sobre o uso de tratamentos de anti-corrosão cromato (cromo) por causa do lixiviação de sais de cromo tóxicos no ambiente. Um revestimento de conversão tipicamente modifica a composição ou microestrutura da superfície do substrato por meio de um tratamento ou reação química. Tais tratamentos geralmente resultam na produção de uma modificação para a morfologia da superfície. Os exemplos incluem cementação de fardo e cementação de lama, especificamente cromagem e aluminação. Estas técnicas utilizam difusão para produzir um revestimento de superfície que difundi no substrato. Desse modo um gradiente de composição existe entre a superfície do substrato tratado e o interior.

Outras técnicas envolvem o uso de revestimentos de cerâmica protetores ou revestimentos de resinas orgânicas. Os revestimentos compreendidos de resinas orgânicas tipicamente função como revestimento de barreira. Os revestimentos tipo de barreira se sobrepõem ao um substrato e o protege de erosão; corrosão e em alguns casos fortalece um substrato. A despeito de esforços consideráveis estes não forneceram a resistência à corrosão equivalente que revestimento com base cromada e aluminada forneceram.

US 3.895.043 e 4.143.060 Wagner, K. e outros, descrevem um processo para fabricar derivado de uréia substituída por silila por reação de um poliuréia ou poliuretano terminado em diamino compreendendo grupos de éster, éter e ou carbonato com derivados de isocianato-silaimidazolidona. A preparação separada do isocianato-silaimidazolidona contribui para complexidade e custo de fabricação adicional. Adicionalmente estas composições não teriam resistência química de revestimento de barreira a, por exemplo, solventes de hídrico ou poliídrico tal como álcoois, glicóis, etc.

US 3.676.478 Golitz, H.D., e outros, descrevem derivados de uréia substituída por silila o produto de reação de aminosilano com pré-polímero de poliéter terminado em isocianato. As composições descritas são pré-polímeros de poliuretano de poliéter terminados com um aminosilano. Nenhuma menção de extensão de cadeia por composições de diamina é feita. Adicionalmente estas composições não terem resistência química de revestimento de barreira a, por exemplo, sol-

ventes de hídrico ou poliídrico tal como álcoois, glicóis, etc.

US 5.744.528 Callinan, A., e outros descrevem polímero curáveis por umidade contendo ligações de uretano e/ou uréia terminadas com grupos de silano. As composições descritas ter uma limitação de viscosidade igual a ou abaixo de 500 Pa-s e tem teor de silano elevado que tem sido encontrado a não ser efetivo para revestimentos de barreira com resistência química e adição significativamente ao custo.

US 3.941.733 e 3.983.291 Chang, J.H-S, descreve dispersões aquosas de grupos solubilizantes contendo sililpoli(uretano-uréia) tal como grupos carboxila que tornam tais composições não adequadas para revestimentos de barreira com resistência química como por exemplo aos solventes de hídrico ou poliídrico como previamente mencionado acima. US 2002/0146382 Al Mallo, R.A., e outros, descrevem composições cosméticas com base em componente hidrófilo contendo poliuretano-uréias de sililados aquosos que resultariam em não serem revestimentos de barreira tendo resistência química especialmente a solventes de hídrico ou poliídrico.

US 5.919.860 Roesler, R.R., e outros, descrevem dispersões poliuretano-uréia de sililadas aquosas compreendidas de 1 a 6% em peso de silano (como Si Mw 28) o produto de reação de um aminosilano secundário com um pré-polímero de poliuretano-uréia terminado em isocianato tendo componentes aniônico e hidrófilos. Estas composições não seriam revestimentos de barreira com resistência química aos solventes de hídrico e poliídrico.

Sumário da Invenção

Uma composição curável por umidade é fornecida aqui, que compreende um polímero terminado em silano contendo pelo menos duas ligações de uretano e pelo menos duas ligações de uréia na cadeia de polímero e possuindo um peso molecular numérico médio de cerca de 15.000 a cerca de 50.000.

A composição curável por umidade é vantajosamente útil para proteger revestimentos e inclui um polímero de poliuretano-poliuréia terminado em silano feito reagindo-se um poliol, poliisocianato, e poliamina junto de uma tal maneira como para fornecer um polímero de poliuretano-poliuréia terminado em isocianato com repetição de ligações de uréia e uretano na cadeia molecular do polímero, e capeando pelo menos uma porção do polímero terminado em isocianato com um silano tendo pelo menos um grupo alcóxi para fornecer o polímero terminado em silano curável por umidade.

O polímero terminado em silano curável por umidade da invenção fornecer um revestimento de barreira para vários substratos tendo excelente adesão, dureza e resistência química comparável com revestimentos de cromatos.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente descrição envolve revestimentos de barreira para proteger um substrato de agentes químicos para prevenir corrosão do substrato sobre o qual o revestimento foi aplicado.

A aplicação do revestimento ao substrato produz um laminado compreendendo o substrato e o revestimento onde o

laminado é mais resistente à corrosão por vários agentes químicos do que substrato não revestido então não tratado.

Como empregado aqui, o termo "poliisocianato" significa um composto orgânico tendo dois ou mais grupos isocianato e "poliol" significa um composto tendo dois ou mais grupos hidróxi nele.

Exceto de outra maneira indicado aqui, "alquila" pode ser linear, ramificado ou cíclico; "arila" inclui grupos alcarila tal como tolila, e grupos aralquila tal como benzila; e "alquileno" pode ser linear, ramificado ou cíclico e inclui grupos alquileno tendo grupos arila pendente ou interno tal como 1,4-dietilenofenileno.

Em uma modalidade, a invenção compreende um polímero de poliuretano-poliuréia sililado que pode ser empregado em composições para fornecer vedadores e adesivos de material de revestimento de proteção efetiva para substratos tal como metal, cerâmica, madeira, alvenaria, e outros.

O polímero de poliuretano-poliuéia sililado curável por umidade da invenção contém tanto ligações de uretano (-C-O-C(O)-NH-C-) quanto ligações de uréia (-C-NH-C(O)-NH-C-) na cadeia principal da cadeia de polímero. Além disso, o poliuretano-poliuréia sililado da invenção é um termoplástico.

Em uma modalidade da invenção, um poliol de polímero é reagido com um poliisocianato para fornecer um poliuretano terminado em isocianato, que é reagido com um diamina para fornecer um poliuretano-poliuréia terminado em isocianato. O último é então reagido com um agente de sililação

para fornecer o poliuretano-poliuréia sililado. Os polímeros sililado da invenção geralmente têm um peso molecular médio numérico (Mn) de cerca de 15.000 a cerca de 50.000, mais estreitamente de cerca de 20.000 a cerca de 40.000. Além disso, os polímeros sililado da invenção não contêm não mais do que cerca de 5% em peso de silício com base em teor de sólidos total. Em outra modalidade o polímero de sililado da invenção não contém mais do que cerca de 2% em peso de silício com base em teor de sólidos total. Em ainda outra modalidade o polímero de sililado da invenção contém não mais do que cerca de 1% em peso de silício com base em teor de sólidos total.

Os polímeros sililado da presente invenção podem ser preparados com polióis de policarbonato, polióis de poliéster, polióis de polieteréster, polióis de poliesteréter, polióis de poliolefina, polióis de policaprolactona e poliacrilato, ou polímero de hidrocarboneto terminado em hidroxila, por exemplo esses obtidos de butadieno, ou outros compostos de poliol. Outros polióis contemplados aqui incluem polióis tipo policarbonatos de poliidróxi, poliacetais de poliidróxi, poliacrilatos de poliidróxi, amidas de poliéster de poliidróxi e politioéteres de poliidróxi, polióis de poliolefina e poliol molecular baixo tipo glicol, trietileno glicol, propileno glicol, butanodiol, hexileno glicol, propano de trimetilol, 1,2,6-hexanotriol, 1,2,4-butanotriol, etano de trimetilol, pentaeritritol, manitol, sorbitol, aminas de sacarose ou/e alquilol tal como dietanolamina, trietanolamina, e outros.

Os polióis adequados incluem dióis de polioxialquileno (especialmente polioxipropileno, e polioxibutileno), tri6is de polioxialquileno, politetrametileno glicóis, poliacetais, poliacrilatos de poliidróxi, poliésteres de poliidróxi, poliamidas de poliidróxi, amidas de poliéster de poliidróxi e politioéters de poliidróxi, dióis e tri6is de policaprolactona, e outros. Outros compostos de poliol, incluindo tetraóis, hexaóis, bisfenóis ou polifenóis de alcoxilado, e vários açúcares e derivados destes podem também ser empregado, incluindo pentaeritritol, sorbitol, manitol e outros. Em uma modalidade da presente invenção, os polióis empregados na produção de pré-polímeros de poliuretano terminado em isocianato são polióis de poliéster com pesos equivalentes entre cerca de 500 e 25000. As misturas de polióis de várias estruturas, pesos moleculares e/ou funcionalidades pode ser empregadas. Os polióis de hidroxifuncional mencionados acima são convertidos em pré-polímeros de poliuretano terminado em isocianato de maneira conhecida por reação com isocianatos. Em uma modalidade da presente invenção, prépolímeros de poliuretano terminado em isocianato são preparados reagindo-se um excesso de poliisocianato com um poliol ou uma combinação de polióis geralmente na presença de um catalisador. A relação de grupos isocianato para grupos hidroxila (NCO:OH) varia dentre cerca de 1,05:1 a cerca de 5:1,0 e todas as faixas entre ela.

Os poliisocianatos adequados incluem quaisquer a partir dos quais os polímeros de poliuretano possam ser preparados pela seqüência habitual de reação com poliol para

formar um pré-polímero. Os diisocianatos úteis incluem, por exemplo, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'difenil-metanodiisocianato, diisocianato de isoforona, dicicloexilmetano-4,4'-diisocianato, vários difenilmetano-diisocianatos líquidos contendo uma mistura de 2,4- e 4,4' isômeros, e outros, e misturas destes. Em uma modalidade da presente invenção, o monômero funcional de isocianato empregado é uma mistura de diisocianatos de 2,4- e 4,4' de difenilmetano (MDI) que estar disponibilizado por Bayer sobre o nome comercial Desmodur® M-0129.

Um catalisador pode ser empregado na preparação dos pré-polímeros de poliuretano acima mencionado. Os catalisadores adequados são dicarboxilatos de dialquiltina, tal como dilaurato de dibutiltina e acetato de dibutiltina, aminas terciárias, os sais de estanoso de ácidos carboxílico, tal como octato estanoso e acetato estanoso, e outros. Em uma modalidade da presente invenção, catalisador de dilaurato de dibutiltina é empregado na produção de pré-polímero de poliuretano. Outros catalisadores incluem complexo de zircônio (KAT XC6212, K-KAT XC-A209 disponibilizado por King Industries, Inc.), quelato de alumínio (K-KAT 5218, K-KAT 4205 disponibilizado por King Industries, Inc.), quelato de titânico (tipos de TYZER® disponibilizado por DuPont Campany, e tipos de KR disponibilizado por Kenrich Petrochemical, Inc.), e outro metal orgânico, tal como Zn, Co, Ni, e Fe e outros. Adicionalmente, os catalisadores de amina tal como 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiil)bismorfolina, N-metilmorfolina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, trietilenodiamina, benzildime-

tilamina, N,N'-dimetilpiperazina disponibilizado por Huntsman LLC, Salt Lake City, Utah.

Em uma segunda etapa desta modalidade, o pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato produzido na primeira etapa é reagido com uma poliamina para fornecer extensão de cadeia através de ligação de uréia dentro da cadeia de polímero. Em uma modalidade a poliamina é uma diamina. Opcionalmente, a diamina é uma amina secundária. Em uma modalidade as aminas têm a fórmula:

$R^1HN-R-NHR^2$

Onde R, $R^1$ e $R^2$ são independentemente selecionado de qualquer grupo alquileno ou aril alquil tendo de cerca de 2 a cerca de 20 átomos de carbono. As diaminas adequadas para uso na invenção inclui diamina de N,N'-dietil-1,3-propano, diamina de N,N'-dimetil-1,3-propano, 1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano, diamina de N,N'-dimetiletileno, diamina de N,N'-dietiletileno, diamina de hexametileno, 4,4'-metilenobis(2-metilcicloexilamina), 5-amino-1,3,3-trimetilcicloexanometilamina, N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina. Um excesso da quantidade estequiométrica de pré-polímero terminado em isocianato é reagido para fornecer um poliuretano-poliuréia terminado em isocianato. Geralmente, a relação molar de grupos isocianato para grupos amina varia dentre 1,01:1 a cerca de 2,6:1,0, e todas as faixas entre elas.

Em uma terceira etapa desta modalidade, o poliuretano-poliuréia terminado em isocianato é terminado com um agente de sililação. O agente de sililação é preferivelmente

um silano contendo pelo menos um, preferivelmente pelo menos dois, e mais preferivelmente pelo menos três, grupos alcóxi e pelo menos um grupo reativo com o poliuretano-poliuréia terminado em isocianato. Os exemplos não limitantes de grupos alcóxi incluem metóxi, etóxi, propóxi, e butóxi. Opcionalmente, o agente de sililação de capeamento de extremidade e diamina de extensão de cadeia podem ser pré-misturados, com o poliuretano terminado em isocianato sendo misturado com o agente de extensor de cadeia/capeamento de extremidade combinado em uma solução. Os silanos adequados que podem ser empregados para preparar poliuretanos terminados em silano incluem, porém não são limitados a, N-metil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropildietóximatilsilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropilmetildimetóxisilano, N-butil-3-amino-2-metil-propiltrimetóxisilano, 3-(N-metil-2-amino-1-metil-1 - etóxi)-propiltrimetóxisilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutildimetóximatilsilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetóxisilano, bis-(3-trimetóxisilil-2-metilpropil)amina e N-(3'-trimetóxisililpropil)-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano. Além disso, qualquer silano organofuncional ativo de hidrogênio que inclui pelo menos um grupo funcional (por exemplo, hidrogênio) que seja reativo com um grupo isocianato do pré-polímero de poliuretano-poliuréia, e pelo menos um grupo silila podem ser empregados.

Os exemplos de grupos silila úteis incluem alcóxisililas, arilóxisililas, alquilóxiiminosililas, sililas oxima, e aminosililas. Em uma modalidade da presente invenção, os silanos organofuncionais ativo de hidrogênio incluem, por exemplo, aminosilanos (por exemplo, amino-alcoxissilanos e mercapto-alcoxissilanos secundário). Os exemplos de aminosilanos adequados incluem fenil amino propil trimetóxisilano, metil amino propil trimetóxisilano, n-butil amino propil trimetóxisilano, t-butil amino propil trimetóxisilano, cicloexil amino propil trimetóxisilano, dibutil maleato de amino propil timetóxisilano, 4-amino 3,3-dimetil butil trimetóxisilano substituído com maleato de dibutila, amino propil trimetóxisilano e misturas dos mesmos. Exemplos específicos destes incluem N-metil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropildietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropilmetiidimetóxisilano, N-butil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, 3-(N-metil-3-amino-1-metil-1-etóxi)propil-trimetóxisilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutildimetóximetilsilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetóxisilano, bis-(3-trimetóxisilil-2-metilpropil)amina, N-(3'-trimetóxisililpropil)-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N,N-bis[(3-trietóxisilil)propil]amina, N,N-bis[(3-tripropóxi-silil)propil]amina, N-(3-trimetóxissilil)propil-3-[N-(3-trimetóxisilil)-propilamino]propionamida, N-(3-trietóxisilil)propil-3-[N-3-trietóxisilil]-

propilamino]propionamida, N-(3-trimetóxisilil)propil-3-[N-3-trietoxissilil]-propilamino]propionamida, 3-[N-(3-trimetóxisilil)-propilamino]-2-metil propionato de 3-trimetóxisililpropil, 3-[N-(3-trietóxisilil)-propilamino]-2-metil propionato de 3-trietóxisililpropil, 3-[N-(3-trietóxisilil-propilamino]-2-metil propionato de 3-trimetóxisililpropil, gama-mercaptopropil-trimetóxisilano e N,N'-bis((3-trimetóxisilil)propil)amina.

Os aminosilanos comercialmente disponível úteis incluem, por exemplo, aminosilanos disponibilizados sob a série Silquest® de designações comerciais incluindo, por exemplo, Silquest® A-1170, Silquest® A-1110, Silquest® Y-9669 e Silquest® A-15 de General Electric Company, sob a série Dynasylan® de designações comerciais incluindo, por exemplo, Dynasylan® 1189 (N-(n-butil)aminopropiltrimetóxisilano) e Dynasylan® MTMO (3-mercaptopropil trimetóxisilano) ambos dos quais estão disponibilizado por Degussa Corporation(Naperville, I11.), e também, sob a designação comercial A-189, gama-mercaptopropiltrimetoxissilano disponibilizado por General Electric Company (GE).

A reação dos pré-polímeros de poliuretano terminados em isocianato com o silano da presente invenção é preferivelmente realizada na presença de catalisadores. Os catalisadores adequados incluem, porém não estão limitados a compostos de estanho ou titânio, tal como dilaurato de dibutiltina, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano e misturas destes. Opcionalmente, as monoaminas não contendo silício, por exemplo, aminas de alquila tal como N-etilbutilamina,

dimetilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-etil-2-metilalilamina, dialilamina podem ser empregadas juntos com o silano como um agente de capeamento suplementar. O uso da amina não contendo silício pode ser empregado para ajustar o grau de sililação do produto final. Em uma modalidade da invenção amina não contendo silício suficiente é empregada como um agente de capeamento suplementar para fornecer um produto final contendo não mais do que cerca de 5% em peso de silício com base no teor de sólidos total.

Em outra modalidade da invenção um excesso molar do poliisocianato é reagido primeiro com a poliamina para fornecer uma poliuréia terminado em isocianato. Um excesso molar da poliuréia terminado em isocianato é então reagido com o poliol para fornecer o pré-polímero poliuretano-poliuréia terminado em isocianato, que é então sililado com um agente de sililação tal como mencionado acima para fornecer o produto poliuretano-poliuréia sililado curável por umidade.

Em ainda outra modalidade da invenção, o poliol, poliisocianato e poliamina podem ser simultaneamente reagidos em um processo de batelada única com as proporções dos reagentes selecionados para fornecer o poliuretano-poliuréia terminado em isocianato, que é a seguir capeado com o agente de sililação.

A presente invenção também se refere ao uso do polímero de sililado curável por umidade como composições de revestimento adesivo ou vedação. Para aplicação prática, o polímero de sililado cura por umidade pode conter aditivos

típicos, tal como pigmentos, cargas, catalisadores de cura, tinturas, plastificantes, espessantes, agentes de acoplamento, estabilizadores de UV e extensores. As cargas adequadas incluem, porém não estão limitadas a, compostos inorgânicos de isocianato inertes tal como, por exemplo, giz, farinha de cal, sílica de pirogênico e/ou precipitada, silicatos de alumínio, minerais moídos e outras cargas inorgânicos familiares a alguém versado na técnica. Além disso, a cargas orgânicas, particularmente as fibras têxteis curtas e outros, pode também ser empregado. As cargas que fornece as preparações com propriedades de tixotrópico, por exemplo, polímeros dilatáveis, são preferidos para certas aplicações. Os aditivos típicos mencionados podem ser empregados nas quantidades familiares ao perito. A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos não limitantes. Os exemplos comparativos são apresentados para propósitos de comparação somente e não ilustram a invenção. Todas as composições foram revestidas em substratos como especificado nos exemplos respectivos. As formulações foram revestidas de fluxo de uma solução de acetato de etila contendo 30% em peso de sólidos, então secado a ar durante 10 minutos, em seguido por cura durante 10 minutos a 120°C. Os substratos revestidos foram testados quanto à dureza contra lápis de variação de dureza de acordo com ASTM D3363, e adesão de hachuramento de acordo com ASTM D3359 antes e após a imersão nos solventes especificados durante 24 horas, e adesão após uma curva de raio de 180° 3/8 polegada, e em observação de defeitos de furo de alfinete no revestimento.

Exemplo 1

A um recipiente de reação de um 1-litro equipado com capacidade de mistura, condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecendo foram adicionados 30,0g de resina de policaprolactona terminado em hidroxila (Capa 2077 disponibilizada por Solvey Caprolactones) possuindo um número de hidroxilas de 149,7, e 90,5g de acetato de etila como um solvente. A mistura foi secada por refluxo o durante duas horas em seguida resfriada a aproximadamente 75°C então 0,03g de uma solução a 10% em peso de catalisador de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 27,0g de diisocianato de isoforona com agitação. A temperatura foi mantida a 75-78°C durante 12 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 4,66% em peso. A fonte de calor foi removida e uma solução de N,N'-dietil-1,3-propanodiamina em 25,0g de acetato de etila foi adicionada por adição em gota. Neste ponto uma solução de 3,3g de N-etil-amino isobutil trimetóxisilano (disponibilizada por GE Advanced Materials sob a designação de Silquest® A-link 15), 1,5g de etilbutilamina e 10,0g de acetato de etila foi adicionada em gota à mistura com agitação até que a mistura alcançar temperatura ambiente. O produto de reação conteve 0,7% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 68,3% em mole de uréia. Uma amostra de aproximadamente um amostra de 15g do produto de reação foi dissolvida em 5g de acetato de etila, 0,2g água e 0,02g de 1% em peso de solução de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano. Esta mistura foi revestida por

fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR22178) então imersar em água durante 3 dias seguido secagem durante 45 minutos às 85°C. A dureza de lápis foi 6H adesão de hachuramento 5B. Os painéis foram então imersos em 5% de solução aquosa NaCl, metanol e tolueno durante 24 horas então examinados. Nenhum efeito visível observado pelos painéis revestidos.

Exemplo 2

A um recipiente de reação de um 250 ml equipado com capacidade misturar, condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foram adicionadas 15,0g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (disponibilizado por Inolex Chemical Co. sob a designação de Lexorez 1842-90) contendo um número de hidroxilas de 97, 35,0g de adipato de poli(neopentila 1,4-butanodiol glicol) terminado em hidroxila (disponibilizado por Inolex Chemical Co. sob a designação de Lexorez 1640-150) contendo um número de hidroxilas de 145, 41,4g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,05g de uma solução de 10% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 39,3g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 3,0. A temperatura foi mantida em aproximadamente 75°C durante 3 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 7,40% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500 ml

separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 11,9 bis(trimetoxissililapropil)amina (disponibilizado por GE Advanced Materials sob a designação de Silquest® A-1170), 12,1g de N,N'-dietil-1,3-propanodiamina, 1,2g de etilbutilamina, 55,0g de isopropanol e 55,0g de acetona foi misturado em 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 1 hora. O produto de reação conteve 1,7% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 66,8% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 30g de acetato de etila e 1,8g de água, então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (disponibilizado por Act Laboratories, Inc. sob a designação APR10009) em seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C, 3 dias imersa em água então secada com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustado às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs, então testados para curva de raio de 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento, dureza de lápis. O painel exposto ao cloreto de sódio foi riscado antes da imersão. Todos os painéis e o painel de controle passaram a curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e adesão de hachuramento 5B. Nenhuma perda de adesão observada para painel exposto ao cloreto de sódio. A dureza de lápis foi 6H para o controle, 4H para painel de xileno e 5H para

os painéis de metanol testados dentro de 15 minutos após remoção.

Exemplo 3

Para um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foram adicionados 27,5g de policaprolactona terminado em hidroxila (Capa 2077) contendo um número de hidroxilas de 149,7, 22,5g de policaprolactona terminado em hidroxila (Capa 3091) contendo um número de hidroxilas de 57,1, e 34,5g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 65°C em cuja temperatura 0,08g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 32,5g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 3,0. A temperatura foi mantida aproximadamente 65°C durante 2,5 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 5,9% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 8,4 de agente de capeamento de extremidade de bis(trimetoxissililapropil)amina (Silquest A-1170), 9,1g de extensor de cadeia de N,N'-dietil-1,3-propanodiamina, 30,0 de isopropanol e 40,0g de acetona foram misturados a 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 1 hora. O pro-

duto de reação conteve 1,6% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 66,7% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 35g de acetato de etila, 0,24g de um de solução de tolueno 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 1,8g de água então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) em seguido por um regime de cura de 15 minutos a aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs, então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. Todos os painéis e o painel de controle passaram pela curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e os resultados de adesão de hachuramento foram 5B. O painel exposto ao cloreto de sódio exibiu furo de alfinetes extenso.

Exemplo 4

Para um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 50,0g de policaprolactona terminado em hidroxila (Capa 2077) contendo um número de hidroxilas de 149,7, 61,9g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo durante uma hora então resfriada a aproximadamente 65°C em cuja temperatura 0,19g de um solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi a-

dicionada seguido por adição em gota de 41,3g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 2,75. A temperatura foi mantida em aproximadamente 65°C durante 2,5 horas. O % em peso NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 6,2% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 6,9g de bis(trimetoxissililapropil)amina (Silquest A-1170), 26,5g de extensor de cadeia de N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina (disponibilizador por Huntsman LLC sob a designação JEFFLINK 754), 95,0g de isopropanol e 95,0g de acetona foram misturados a 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 1 hora. O produto de reação contém 0,9% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 62,8% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 35g de acetato de etila, 0,24g de um solução de tolueno a 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 1,8g de água então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos a aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustado às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de

cloreto de sódio durante 24 hrs, então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. Todos os painéis e o painel de controle passaram pela curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e os resultados de adesão de hachuramento 5B. O painel de cloreto de sódio passou e não exibiu furo de alfinetes.

Exemplo 5

A um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 15,0 g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 35,0 g de adipato de poli(1,4-butanodiol de neopentila glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 41,4g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,5g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 39,3 g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 3,0. A temperatura foi mantida a aproximadamente 75°C durante 3,5 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 7,5% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500 ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadei-

a/capeamento de extremidade de 11,4g de agente de capeamento de bis(trimetoxissililapropil)amina (Silquest® A-1170), 11,6g de extensor de cadeia de N,N'-dietil-1,3-propanodiamina, 55,0g de isopropanol e 55,0g de acetona foi misturado a 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/tamponamento de extremidade e a agitação continuou durante 2 horas após aquecer em aproximadamente 65°C. O produto de reação contém 1,6% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 63,9% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 15g de acetato de etila, 0,24g de um solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 1,8g de água então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Essas foram imersas em água durante dois dias então seco com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustado às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento, dureza de lápis. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. Todos os painéis e o painel de controle passaram pela curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e os resultados de adesão de hachuramento 5B. O painel de cloreto de sódio passou e não exibir furos de alfinetes. Os painéis imersos em tolueno e metanol não mostram ne-

nhuma perda na adesão ou qualquer alteração no revestimento versus o controle.

Exemplo 6

Para um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 20,0g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 30,0 g de adipato de poli(1,4-butanodiol de neopentila glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 110,0g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,31g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 25,2g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 2,0. A temperatura foi mantida a aproximadamente 75°C durante 3 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 2,4% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500 ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 5,4g de bis(trimetoxissililapropil)amina (Silquest® A-1170), 11,0g de N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina (JEFFLINK 754), 0,5g de etilbutilamina, e 300,0g de metilisobutilcetona foi

misturado a 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante temperatura de aproximadamente 65°C. O produto de reação conteve 1,0% em peso de silício (Si) com base no teor de sólidos total e 47,3% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 35g de acetato de etila, 0,24g de uma solução de tolueno 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 1,8g de água então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 horas então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada e adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. O painel de cloreto de sódio passou e não exibir furos de alfinetes. Todos os painéis e o painel de controle passaram pela curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e os resultados de adesão de hachuramento foram 5B, dureza de lápis foi 8H.

Exemplo Comparativo 7

Para um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 20,0g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Le-

xorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 30,0 g de adipato de poli(1,4-butanodiol de neopentila glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 60,0g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,36g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 37,8g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 3,0. A temperatura foi mantida a aproximadamente 75°C durante 3 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 7,0% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500 ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 19,2g de N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina (JEFFLINK 754), 10,5g de etilbutilamina, e 115,0g de acetato de etila foi misturado a 500 rpm. Neste ponto o pré-polímero foi adicionado rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 2 horas em temperatura ambiente. O produto de reação contém 66,8% em mole de uréia porém nenhum silício. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvido em 21g de acetato de etila, 0,4g de um solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 0,2g de

água, completamente agitado então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada e adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. O revestimento permanece pegajoso e dissolvido em tolueno e metanol.

Exemplos 8-13

Estes exemplos ilustram a influência da seleção do extensor de cadeia em resistência de solvente. A seleção de extensor de cadeia de diamina secundária funcional de poliéter como esses resultados abaixo em resistência de solvente pobre. Na Tabela 1 abaixo os componentes Versalink® são politetrametilenoxido-di-p-aminobenzoatos disponível de Air Products Co; os componentes de XJT são diaminas de poliéter secundário disponível de Huntsman LLC.

O pré-polímero do Exemplo 6 e o procedimento descrito acima foram repetidos nos Exemplos 8-13, exceto que extensores de cadeia diferentes foram empregados. Em um frasco de 4 oz. com agitação de barra magnética o pré-polímero foi adicionado a uma composição de solução determinado na Tabela 1 abaixo. Os resultados dos testes são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1

| Exemplo | 9 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pré-polímero exemplo 6 | 20,0g | 20,0g | 20,0g | 20,0g | 20,0g | 20,0g |
| Acetato de etila | 17,2g | 17,2g | 17,2g | 17,2g | 17,2g | 17,2g |
| Silquest A-1170 | 1,4g | 1,8g | 2,1g | 2,8g | 1,3g | 1,4g |
| Amino de etilbutila | | | | | | 0,4g |
| Versalink P250 | 8,2g | | | | | |
| Versalink P650 | | 14,8g | | | | |
| Versalink P1000 | | | 21,0g | | | |
| XTJ-576 | | | | 32,5g | | |
| XTJ-584 | | | | | 6,4g | |
| XTJ-585 | | | | | | 8,7g |
| % em peso de silício (SI) | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 | 0,9 |
| % em mole de uréia | 66,9 | 62,5 | 72,0 | 78,1 | 66,7 | 66,7 |
| Observações | Fisheye | Fisheye | | | | |
| Dureza de lápis | 6H | Pegajoso | Pegajoso | Pegajoso | 6H | 6H |
| Adesão de hachuramento | 5B | Não testado | Não testado | Não testado | 5B | 5B |
| Adesão de curva 3/8" 180° | Passado | Não testado | Não testado | Não testado | Passado | Passado |
| Imersão de tolueno, 24 horas | Macio | falhou | falhou | falhou | Macio | Macio |

Exemplo 14

Para um recipiente de reação de 500 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 90,0g de adipato de glicerina poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 90,0g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,58g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 52,5g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 3,0. A temperatura foi mantida a aproximadamente 75°C durante 3 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 5,35% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Em um recipiente de reação de 500 ml separado equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 4,3g de bis(trimetoxissililapropil)amina (Silquest® A-1170), 1,3g de N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina (JEFFLINK 754), 10,6g de etilbutilamina, e 82,0g de acetato de etila foi misturado a 500 rpm. Neste ponto 100,0g do pré-polímero foi rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 2 horas em temperatura ambiente. O produto de reação conteve 0,9% em peso de silício (Si) com

base no teor de sólidos total e 47,3% em mole de uréia. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 21g de acetato de etila, 0,4g de um solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 0,2g de água, completamente agitado então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80oC. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada e adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. Todos os painéis e o painel de controle passaram pela curva de 3/8 polegada sem perda de adesão e os resultados de adesão de hachuramento foram 5B, dureza de lápis foi 8H.

Exemplo Comparativo 15

A um recipiente de reação de um 500 ml equipado como descrito acima uma solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade de 1,3g de N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina (JEFFLINK 754)[4], 11,9g de etilbutilamina, e 82,0g de acetato de etila foi misturado a 500 rpm. Neste ponto 100,0g do pré-polímero do Exemplo 14 foi adicionado rapidamente adicionado à solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade e a agitação continuou durante 2 horas em temperatura ambiente. O

produto de reação conteve 63,4% em mole de uréia porém nenhum silício. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi dissolvida em 21g de acetato de etila, 0,4g de uma solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 0,2g de água, completamente agitado então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante quatro dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de 180° 3/8 polegada raio e adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. O revestimento dissolvido em tolueno e metanol. A viscosidade exibiu revestimento de cloreto de sódio.

Exemplos 16-20

Este exemplo ilustra um catalisador e variação alternativa no percentual de silano no revestimento.

Para um recipiente de reação de 500 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 40,0g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 60,0g de adipato de poli(1,4-butanodiol de neopentila glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 175,0g de acetato de etila. A mistura foi

secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,30g de 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiil)bismorfolina foi adicionada seguido por adição em gota de 50,5g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 2,0. A temperatura foi mantida em aproximadamente 75°C durante 5 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 2,4% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado em temperatura ambiente aproximadamente. Neste ponto 20,0g do pré-polímero foi rapidamente adicionado a 10,8g de solução de metiletilcetona contendo a solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade (Silquest A-1170, JEFFLINK 754) como especificado na Tabela 2 abaixo e agitando empregando agitação de barra magnética durante uma hora em temperatura ambiente. As amostras foram então colocada em um 60°C durante duas horas. Aproximadamente uma amostra de 25g do produto de reação foi completamente misturada com 1,0g de água e 0,4g de uma solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 0,2g de água, então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009). Os seguintes painéis um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C, imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis curados foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramen-

to, dureza de lápis. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão.

Tabela 2

| Exemplo | % em peso de silício | Silquest A-1170, g | JEFFLINK 754, g | Adesão hachuramento | Dureza de lápis | 24 hr. de tolueno | 24 hr. de metanol | 24 hr. 5% de Nacl aq |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 16 | 0,09 | 0,06 | 1,47 | 5B | 9H | | | |
| 17 | 0,30 | 0,2 | 1,42 | 5B | 9H | | | |
| 18 | 0,59 | 0,22 | 1,35 | 5B | 9H | | | |
| 19 | 0,88 | 0,59 | 1,27 | 5B | 6H | | | |
| 20 | 1,69 | 1,19 | 1,04 | 5B | H | | | |

* silício com base em 100% de teor sólido

Exemplo 21

Uma amostra foi preparada similar aquele Exemplo 19 exceto que a solução de extensor de cadeia/capeamento de extremidade foi adicionada ao pré-polímero. A amostra foi colocada em um formo a 60°C durante duas horas. Aproximadamente um amostra de 25g do produto de reação foi completamente misturado com 1,0g de água e 0,4g de uma solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 0,2g de água, então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009). Os painéis seguintes um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C, imersas em água durante dois dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos ajustada às 80°C. Os painéis cura-

dos foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento, dureza de lápis. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. O painel de cloreto de sódio passou e não exibiu furo de alfinetes. Todos os painéis e o painel de controle passou a 3/8 polegada curva sem perda de adesão, e resultados de adesão de hachuramento foram 5B, lápis dureza 8H. Uma amostra foi isolada do solvente e produziu um sólido flexível.

Exemplo 22 Comparativo

Para um recipiente de reação de 250 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 100,0 g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 179,0g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,51g de uma solução de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano foi adicionada seguido por adição em gota de 25,0g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 0,86. A temperatura foi mantida a aproximadamente 75°C durante 3 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 0,0% em peso. A fonte de calor foi removida e resfriada em temperatura ambiente aproximadamente. O produto de reação não contém silício e nenhuma uréia. Aproximadamente uma amostra

de 25g do produto de reação foi dissolvida em 35g de acetato de etila, 0,24g de um solução de tolueno de 1% em peso de dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 1,5g de água então revestida por fluxo sobre painéis de aço de rolo frio (Act Laboratories, Inc. APR10009) seguido por um regime de cura de 15 minutos em aproximadamente 80°C. Estas foram imersas em água durante três dias então secadas com toalha de papel e colocado em um forno durante 45 minutos fixos às 80°C. Os painéis foram imersos em tolueno, metanol e 5% em peso de cloreto de sódio durante 24 hrs então testada para curva de raio 180° 3/8 polegada, adesão de hachuramento. O painel exposto ao cloreto de sódio foi arranhado antes da imersão. Todos os revestimentos de painéis permanecem pegajosos e foram facilmente removidos dos solventes. Nenhum também testado foi administrado.

Exemplo 23

Para um recipiente de reação de 1000 ml equipado com capacidade de mistura; condensador, atmosfera de nitrogênio e aquecimento foi adicionado 130,0g de adipato de glicerina de poli(dietileno glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1842-90) com funcionalidade de 4,2 contendo um número de hidroxilas de 97, 195,0g de adipato de poli(1,4-butanodiol de neopentila glicol) terminado em hidroxila (Lexorez 1640-150) com uma funcionalidade de 2 contendo um número de hidroxilas de 145, 250,0g de acetato de etila. A mistura foi secada por refluxo o durante uma hora então resfriada a aproximadamente 75°C em cuja temperatura 0,49g de um solução de acetato de etila de 4,4'-(oxidi-2,1-

etanodiil)bismorfolina foi adicionado seguido por adição em gotas de 164,0 g de diisocianato de isoforona com agitação. A relação de NCO/OH calculada foi 2,0. A temperatura foi mantida em cerca de 70°C durante 4 horas. O % em peso de NCO foi determinado por metodologia padrão para ser 4,3% em peso. A fonte de calor foi removida e o pré-polímero resfriado aproximadamente em temperatura ambiente. Neste ponto, 250,0 g do pré-polímero foram transferidos para um frasco de 1000 ml, equipado com agitação, atmosfera de nitrogênio, e funil de adição. Uma solução de 150,0 g de acetato de etilo e 23,0 g de extensor de cadeia (JEFFLINK® 754) foi preparada e adicionada ao funil de adição. Em 700 rpm o extensor de cadeia foi adicionado lentamente durante um período de aproximadamente 5 horas para fornecer um pré-polímero de extensor de cadeia. A agitação foi continuada durante 1 hora após a adição ter sido completada, após o que um capeador de extremidade compreendeu 10,5 g de Silquest A-1170 e 5,1 g de etilbutilamina, foram adicionados em gotas durante um período de 1 hora para fornecer um produto de polímero de cadeia estendida capeada na extremidade, na solução. O produto de reação foi aquecido durante 2 horas de 60°C a 65°C. A Tabela 3 abaixo apresenta o percentual em peso de sólidos, viscosidade, e pesos moleculares médios numéricos para o pré-polímero, o pré-polímero de cadeia estendida, e o produto de polímero de extremidade capeada, deste exemplo na solução. Os pesos moleculares médios numéricos apresentados na Tabela 3 são estimativas calculadas.

Tabela 3

| | % em peso de sólidos | Viscosidade, cp | Peso molecular (Mn) |
|---|---|---|---|
| Pré-polímero | 66,3 | 242 | 1874* |
| Pré-polímero de cadeia estendida | 41,1 | 1488 | 15,037* |
| Polímero de cadeia estendida de extremidade capeada | 28,5 | 434 | 15,896* |

* Estimativas calculadas

Ao mesmo tempo em que a descrição acima contém muitos específicos, estes específicos não devem ser considerados como limitações da invenção, porém meramente como exemplificações das modalidades preferidas desta. Aqueles versados na técnica considerarão muitas outras modalidades dentro do escopo e espírito da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável por umidade, **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende um polímero terminado em silano que contém pelo menos duas ligações de uretano e pelo menos duas ligações de uréia na cadeia do polímero e possuindo um peso molecular médio numérico de cerca de 15000 a cerca 50000.

2. Composição curável por umidade, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o polímero terminado em silano possui pelo menos um grupo terminal contendo silício tendo pelo menos um grupo alcóxi.

3. Composição curável por umidade, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o grupo alcóxi é selecionado do grupo que consiste em metóxi, etóxi, propóxi e butóxi.

4. Composição curável por umidade, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que possui um teor de silício inferior a cerca de 5 por cento em peso com base no teor de sólidos total.

5. Composição curável por umidade, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de que possui um teor de silício inferior a cerca de 2 por cento em peso com base no teor de sólidos total.

6. Método para fabricar um polímero terminado em silano curável por umidade, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

a) reagir um poliol, poliisocianato, e poliamina juntos para fornecer um pré-polímero de poliuretano-

poliuréia terminado em isocianato com pelo menos duas ligações de uretano e pelo menos duas ligações de uréia na cadeia de pré-polímero do polímero;

b) capear pelo menos uma porção do polímero de pré-polímero fornecido na etapa (a) com um silano possuindo pelo menos um grupo alcóxi para fornecer o polímero terminado em silano curável por umidade.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de reação (a) é realizada pela i) reação de um poliol com um excesso molar de um composto tendo pelo menos dois grupos isocianato para fornecer um poliuretano terminado em isocianato; e,

ii) reação de uma poliamina com um excesso molar do poliuretano terminado em isocianato da etapa (i) para fornecer os pré-polímeros de poliuretano-poliuréia terminados em isocianato

e etapa (b) é realizada pela reação do pré-polímero de poliuretano-poliuréia terminado em isocianato com um aminosilano.

8. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de reação (a) é realizada pela i) reação de uma poliamina com um excesso molar de um composto tendo pelo menos dois grupos isocianato capazes de reagir com os grupos amina da poliamina para fornecer uma poliuréia terminada em isocianato; e,

ii) reação de um poliol com um excesso molar da poliuréia terminada em isocianato da etapa (i) para fornecer o pré-polímero de poliuretano-poliuréia terminado em isocia-

nato e a etapa (b) é realizada pela reação do pré-polímero de poliuretano-poliuréia terminado em isocianato com um aminosilano.

9. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de reação (a) é realizada por uma única etapa de reagir o poliol,a poliisocianato e a poliamina juntos.

10. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poliol compreende um ou mais membros do grupo que consiste em polióis de poliéster, polióis de polieteréster, polióis de poliesteréter, polióis de policaprolactona e poli(met)acrilato, polímeros de hidrocarboneto saturados ou não saturados terminados em hidroxila, policarbonatos de poliidróxi, poliacetais de poliidróxi, amidas de poliéster de poliidróxi, poliamidas de poliidróxi, politioéteres de poliidróxi e alcanolaminas.

11. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o poliisocianato compreende um ou mais membros do grupo que consiste em diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4-difenilmetanodiisocianato, diisocianato de isoforona e dicicloexilmetano-4,4'-diisocianato.

12. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a poliamina é uma diamina secundária.

13. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a poliamina tem a fórmula $R^1HN-R-NHR^2$

em que R, $R^1$ e $R^2$ são independentemente selecionados de qualquer grupo alquila, arila ou alquileno tendo de cerca de 2 a cerca de 20 átomos de carbono.

14. Método, de acordo de a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a poliamina é N-isopropil(5-amino)-1,3,3-trimetilcicloexanometil-N'-isopropilamina.

15. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o silano é um membro selecionado do grupo que consiste em N-metil-3-amino-2- metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropildietóximetilsilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropilmetildimetóxisilano, N-butil-3-amino-2-metil-propiltrimetóxisilano, 3-(N-metil-2-amino-1-metil-1- etóxi)-propiltrimetóxisilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutildimetóximetilsilano, N-etil-4-amino-3,3- dimetilbutiltrimetóxisilano, bis-(3-trimetoxissilil-2-metilpropil)amina e N-3'-trimetoxisililpropil)-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, fenil amino propil trimetóxisilano, metil amino propil trimetóxisilano, n-butil amino-propil trimetóxisilano, t-butil amino propil trimetóxisilano, cicloexil amino propil trimetóxisilano, dibutil maleato de amino propil timetóxisilano, 4-amino 3,3-dimetil butil trimetóxisilano substituído com maleato de dibutila, amino

propil trimetóxisilano, N-metil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropildietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropiltrietóxisilano, N-etil-3-amino-2-metilpropilmetiidimetóxisilano, N-butil-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, 3-(N-metil-3-amino-1-metil-1-etóxi)propil-trimetóxisilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutildimetóximetilsilano, N-etil-4-amino-3,3-dimetilbutiltrimetóxisilano, bis-(3-trimetóxisilil-2-metilpropil)amina, N-(3'-trimetóxisililpropil)-3-amino-2-metilpropiltrimetóxisilano, N,N-bis[(3-trietóxisilil)propil]amina, N,N-bis[(3-tripropóxisilil)propil]amina, N-(3-trimetóxissilil)propil-3-[N-(3-trimetóxisilil)-propilamino]propionamida, N-(3-trietóxisilil)propil-3-[N-3-trietóxisilil]-propilamino]propionamida, N-(3-trimetóxisilil)propil-3-[N-3-trietoxissilil]-propilamino]propionamida, 3-[N-(3-trimetóxisilil)-propilamino]-2-metil propionato de 3-trimetóxisililpropil, 3-[N-(3-trietóxisilil)-propilamino]-2-metil propionato de 3-trietóxisililpropil, 3-[N-(3-trietóxisilil-propilamino]-2-metil propionato de 3-trimetóxisililpropil, gama-mercaptopropil-trimetóxisilano e N,N'-bis((3-trimetóxisilil)propil)amina.

16. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende capear pelo menos uma segunda porção do polímero de poliure-

tano-poliuréia terminados em isocianato com uma monoamina não contendo silício.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a monoamina não contendo silício é uma alquilamina.

18. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa (i) de reagir o poliol é realizada na presença de um catalisador.

19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é um membro selecionado do grupo que consiste em dilaurato de dibutiltina, acetato de dibutiltina, amina terciária, octoato estanoso, acetato estanoso, dimetilbis[(1-oxoneodecil)oxi]estanano, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodiil)bismorfolina, N-metilmorfolina, bis(2-dimemilaminoetil)éter, trietilenodiamina, benzildimetilamina e N,N'-dimetilpiperazina.

20. Método para tratar a superfície de um substrato, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

a) aplicar um polímero terminado em silano contendo repetidas ligações de uretano e uréia na cadeia de polímero à superfície do substrato; e,

b) curar o referido polímero.

PI0619615-2


RESUMO

"COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO PROTETOR DE POLIURETANO-POLIURÉIA SILILADAS"

Uma composição curável por umidade inclui um polímero de poliuretano-poliuréia terminado em silano feito reagindo-se um poliol, um poliisocianato e uma poliamina juntos para fornecer um polímero de poliuretano-poliuréia terminado em isocianato com pelo menos duas ligações de uretano e pelo menos duas ligações de uréia na cadeia de polímero, e capeando pelo menos uma porção do polímero terminado em isocianato com um silano que tem pelo menos um grupo alcóxi para fornecer o polímero terminado em silano curável por umidade.