

(11) Número de Publicação: **PT 1346001 E**

(51) Classificação Internacional:

C09D 175/08 (2011.01) **C08G 18/28** (2011.01)
C08G 18/12 (2011.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2001.12.12**

(30) Prioridade(s): **2000.12.22 US 747471**

(43) Data de publicação do pedido: **2003.09.24**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.08.08**
206/2012

(73) Titular(es):

BAYER CORPORATION
100 BAYER ROAD PITTSBURGH, PA 15205-9741
US

(72) Inventor(es):

RICHARD R. ROESLER
RICHARD P. HERGENROTHER
US
US

(74) Mandatário:

MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA
AV LIBERDADE, Nº. 69 - 3º D 1250-148 LISBOA
PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DUAS COMPONENTES QUE CONTÊM PROMOTORES DE ADERÊNCIA DE SILANO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DUAS COMPONENTES QUE CONTÊM A) UMA COMPONENTE DE POLI-ISOCIANATO, B) UMA COMPONENTE REACTIVA COM ISOCIANATO E C) DE 0,1 A 20% EM PESO, BASEADO NO PESO DAS COMPONENTES A) E B), DE UM COMPOSTO QUE CONTÉM GRUPOS ALCOXISILANO E GRUPOS UREIA CORRESPONDENTE À FÓRMULA (I), EM QUE X REPRESENTA GRUPOS ORGÂNICOS IGUAIS OU DIFERENTES QUE SÃO INERTES PARA OS GRUPOS ISOCIANATO ABAIXO DE 100°C, COM A CONDIÇÃO DE QUE PELO MENOS UM DESTES GRUPOS SEJA UM GRUPO ALCOXI, Y REPRESENTA UM GRUPO ALQUILENO LINEAR OU RAMIFICADO QUE CONTÉM DE 1 A 8 ÁTOMOS DE CARBONO, R REPRESENTA O RESÍDUO OBTIDO AO RETIRAR OS GRUPOS ISOCIANATO DE UM MONO-ISOCIANATO OU UM POLI-ISOCIANATO, R1 E R2 SÃO IGUAIS OU DIFERENTES E REPRESENTAM GRUPOS ORGÂNICOS QUE SÃO INERTES PARA OS GRUPOS ISOCIANATO A UMA TEMPERATURA DE 100°C OU MENOR, R3 E R4 SÃO IGUAIS OU DIFERENTES E REPRESENTAM AZOTO OU GRUPOS ORGÂNICOS QUE SÃO INERTES PARA OS GRUPOS ISOCIANATO A UMA TEMPERATURA DE 100°C OU MENOR, E N TEM UM VALOR DE 1 A 6. A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE TAMBÉM A SUBSTRATOS COBERTOS COM ESTAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO, EM PARTICULAR SUBSTRATOS METÁLICOS.

RESUMO**"COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DUAS COMPONENTES QUE CONTÊM PROMOTORES DE ADERÊNCIA DE SILANO"**

A presente invenção refere-se a composições de revestimento de duas componentes que contêm a) uma componente de poli-isocianato, b) uma componente reactiva com isocianato e c) de 0,1 a 20% em peso, baseado no peso das componentes a) e b), de um composto que contém grupos alcoxisilano e grupos ureia correspondente à fórmula (I), em que X representa grupos orgânicos iguais ou diferentes que são inertes para os grupos isocianato abaixo de 100°C, com a condição de que pelo menos um destes grupos seja um grupo alcoxi, Y representa um grupo alquíleno linear ou ramificado que contém de 1 a 8 átomos de carbono, R representa o resíduo obtido ao retirar os grupos isocianato de um mono-isocianato ou um poli-isocianato, R1 e R2 são iguais ou diferentes e representam grupos orgânicos que são inertes para os grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menor, R3 e R4 são iguais ou diferentes e representam azoto ou grupos orgânicos que são inertes para os grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menor, e n tem um valor de 1 a 6. A presente invenção refere-se também a substratos cobertos com estas composições de revestimento, em particular substratos metálicos.

DESCRIÇÃO

"COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DUAS COMPONENTES QUE CONTÊM PROMOTORES DE ADERÊNCIA DE SILANO"

Campo da invenção

A presente invenção refere-se a composições de revestimento de duas componentes que contêm promotores de aderência baseados em aspartato silanos e a sua utilização para preparar revestimentos que tenham uma aderência melhorada, especialmente a aderência em condições húmidas.

Descrição da técnica anterior

As composições de revestimento de duas componentes que contêm uma componente poli-isocianato e uma componente reativo face a isocianato, preferentemente um composto poli-hidroxilo, são conhecidas e podem utilizar-se para revestir diversos substratos. Uma das deficiências destes revestimentos é que não possuem uma adequada aderência em condições húmidas, o qual é um requerimento crítico para revestimentos que se utilizem sob o chão, como por exemplo, revestimentos de condutos de transporte de petróleo e de gás.

Os revestimentos utilizados previamente para esta aplicação experimentaram outros problemas. Os revestimentos asfálticos são biodegradáveis e não são adequados para uma utilização a longo prazo (20 a 50 anos). Os revestimentos de alcatrão não se utilizam devido a sua toxicidade. Os revestimentos epóxicos líquidos necessitam de temperaturas de aplicação superiores a 55°C e vulcanizam-se demasiado lentamente para os fabricar para a sua utilização neste campo. Os revestimentos de poliolefinas não conservam a aderência sob protecção catódica.

São necessários revestimentos de alto rendimento. Os revestimentos conhecidos de poliuretano têm a capacidade de vulcanizar-se rapidamente, mas não têm a aderência

necessária em condições húmidas para esta aplicação.

De acordo com isto, é um objectivo da presente invenção proporcionar composições de revestimento que sejam apropriadas para preparar revestimentos que apresentem uma aderência melhorada, especialmente a aderência em condições húmidas.

Este objectivo pode atingir-se com as composições de revestimento de duas componentes segundo a presente invenção, que contêm determinados promotores da aderência de silanos. Os compostos de silano preparam-se mediante a reacção de compostos que contêm um ou vários grupos isocianato com aspartato silanos como se descreve de seguida na presente invenção.

No documento EP-A 0872 499 deram-se a conhecer composições de aglutinante que contêm dispersões de resina aquosas com funções hidroxi e/ou amino e um agente de secagem que contém grupos alcoxisililo e grupos isocianatos livres, no entanto, esta técnica anterior não apresenta que a aderência das películas obtidas a partir dessas composições de revestimento se melhora utilizando prepolímeros NCO obtidos a partir de poli-isocianatos e poliéter polióis.

Os promotores da aderência utilizados nas composições da presente invenção são descritas na patente US-5.908.948. No entanto, os compostos divulgados na patente utilizam-se como composições de revestimento, não se divulga a sua utilização como promotores da aderência para melhorar a aderência em condições de humidade das composições de revestimento de duas componentes.

Sugeriu-se a utilização de silanos como promotores da aderência. Um folheto informativo do produto de OSI Specialties divulga a utilização de vários compostos de silano como promotores da aderência para várias resinas de revestimento, incluindo os poliuretanos. Contudo, como se apresenta nos exemplos comparativos do presente pedido, a

maioria dos compostos de silano divulgados, não foram muito eficazes em melhorar a aderência, especialmente a aderência em condições húmidas, de composições de revestimento de poliuretano duas componentes. De acordo com isto, está claro que a referência aos poliuretanos foi uma referência a poliuretanos de uma componente que reagiram completamente.

Deve considerar-se como surpreendente e inesperado que os promotores da aderência de acordo com a presente invenção proporcionem boa aderência, especialmente aderência em condições húmidas, já que contêm menos silano por unidade de peso que os compostos silano divulgados no folheto informativo de OSi quando se adicionam em quantidades semelhantes. Além disso, devido a que contêm menos silano, os promotores da aderência de acordo com a invenção são menos dispendiosos, reduzindo assim o custo das composições de revestimento resultantes.

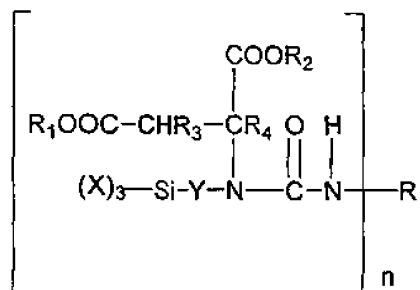
SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a composições de revestimento de duas componentes, que contêm

a) uma componente poli-isocianato, que compreende um prepolímero NCO preparado a partir de um poli-isocianato e um poliéter poliol,

b) uma componente reactiva face a isocianato, que compreende um composto poli-hidroxilo e

c) de 0,1 a 20% em peso, baseado no peso das componentes a) e b), de um composto que contém grupos alcoxisilano e grupos succinil ureia que correspondem à fórmula.



em que

X representa grupos orgânicos idênticos ou diferentes aos que são inertes face a grupos isocianato abaixo de 100°C, com a condição de que pelo menos um destes grupos seja um grupo alcoxilo,

Y representa um grupo alquíleno linear ou ramificado que contém de 1 a 8 átomos de carbono,

R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um mono-isocianato ou um poli-isocianato,

R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos,

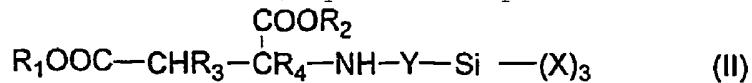
R3 e R4 são idênticos ou diferentes e representam azoto ou grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos e

n tem um valor de 1 a 6.

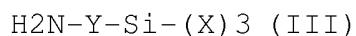
A presente invenção também se refere a substratos revestidos com estas composições de revestimento, em particular, substratos metálicos.

DESCRÍÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

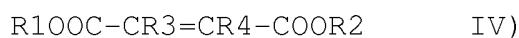
Os compostos que contêm alcoxisilano que se utilizam como componente c) nas composições de acordo com a presente invenção estão baseados nos produtos de reacção de compostos que contêm um ou mais grupos isocianato e compostos que contêm grupos alcoxisilano e grupos aspartato (grupos amino secundário) que correspondem à fórmula II)



Os compostos de fórmula II preparam-se fazendo reagir aminoalquil alcoxisilanios que correspondem à fórmula III)



com ésteres de ácido maleico ou fumárico que correspondem à fórmula IV)



Nas fórmulas I a IV

X representa grupos orgânicos idênticos ou diferentes aos que são inertes face a grupos isocianato abaixo de 100°C, com a condição de que pelo menos um destes grupos seja um grupo alcoxilo, preferentemente grupos alquilo ou alcoxi que têm de 1 a 4 átomos de carbono

Y representa um grupo alquíleno linear ou ramificado que contém de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente um grupo linear que contém de 2 a 4 átomos de carbono ou um grupo ramificado que contém de 5 a 6 átomos de carbono, mais preferentemente um grupo linear que contém 3 átomos de carbono

R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um monoisoisocianato ou um poli-isocianato, um aduto de poli-isocianato ou um prepolímero NCO, preferentemente um poli-isocianato monomérico ou um aduto de poli-isocianato

R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos, preferentemente grupos alquilo que têm de 1 a 9 átomos de carbono, mais preferentemente grupos metilo, etilo ou butilo

R3 e R4 são idênticos ou diferentes e representam azoto ou grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos, preferentemente azoto e

n tem um valor de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4.

Relativamente às definições precedentes, R1 e R2 podem ser diferentes quando os compostos de fórmula II) se preparam a partir de maleatos mistos, como maleato de metiletilo. Além disso, um R1 pode ser diferente de outro R1. Por exemplo, quando uma mistura de compostos que contêm grupos alcoxisilano (por ex., os preparados a partir de maleato de dimetilo e maleato de dietilo) se utiliza para preparar os compostos de fórmula I), um par de grupos R1 e R2 será metilo e o outro será etilo.

Especialmente preferidos são os compostos nos quais X representa grupos metoxi, etoxi ou propoxi, mais preferentemente grupos metoxi ou etoxi e mais preferentemente grupos metoxi e Y é um grupo propileno.

Exemplos de aminoalquil alcoxisilanos adequados de fórmula III incluem 2-aminoetil-dimetilmethoxisilano; 6-aminohexil-tributoxisilano; 3-aminopropil-trimethoxisilano; 3-aminopropil-trietoxisilano; 3-aminopropil-metildietoxisilano; 5-aminopentil-trimethoxisilano; 5-aminopentil-trietoxisilano e 3-aminopropil-trisopropoxisilano. São especialmente preferidos 3-aminopropil-trimethoxisilano e 3-aminopropil-trietoxisilano.

Exemplos de ésteres do ácido maleico ou fumárico opcionalmente substituídos adequados para a sua utilização na preparação de poli-aspartatos II) incluem ésteres dimetílico, dietílico, dibutílico (por ex., di-n-butílico), diamílico, di-2-etilhexílico, os maleatos e fumaratos previamente descritos e os correspondentes ésteres do ácido maleico ou fumárico substituídos com metilo na posição 2 e/ou 3. Os ésteres dimetílico, dietílico e dibutílico do ácido maleico são preferidos e os ésteres dietílico e dibutílico são especialmente preferidos.

A reacção das aminas primárias com ésteres do ácido maleico ou fumárico para formar aspartatos é divulgada nas patentes US-5.126.170, 5.236.741 e 5.364.955. Os compostos de fórmula II são incolores a amarelo pálido. Estes podem reagir com poli-isocianatos para formar os compostos de fórmula I sem purificação posterior.

Isocianatos adequados para a preparação dos compostos de fórmula I seleccionam-se de mono-isocianatos, poli-isocianatos monoméricos, adutos de poli-isocianatos e prepolímeros NCO, preferentemente poli-isocianatos monoméricos e adutos de poli-isocianatos. Os poli-isocianatos têm uma funcionalidade média de 1,8 a 6, preferentemente de 2 a 6 e mais preferentemente de 2 a 4.

Os di-isocianatos monoméricos adequados estão representados pela fórmula



em que R representa um grupo orgânico obtido ao eliminar os grupos isocianato de um di-isocianato orgânico que possui um peso molecular de aproximadamente de 112 a 1.000, preferentemente de aproximadamente de 140 a 400. Os di-isocianatos preferidos para o método de acordo com a invenção são aqueles em que R representa um grupo hidrocarboneto alifático divalente com 4 a 40, preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto cicloalifático divalente com 5 a 15 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aralifático divalente com 7 a 15 átomos de carbono, ou um grupo hidrocarboneto aromático divalente com 6 a 15 átomos de carbono.

Exemplos de di-isocianatos orgânicos adequados incluem 1,4-tetrametileno di-isocianato, 1,6-hexametileno di-isocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno di-isocianato, 1,12-dodecametileno di-isocianato, ciclohexano-1,3-di-isocianato, ciclohexano-1,4-di-isocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforono di-isocianato o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 2,4'-diciclohexil-metano di-isocianato, 1,3-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-xilileno di-isocianato e/ou $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,4-xilileno di-isocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4-hexahidrotoluileno di-isocianato e/ou 2,6-hexahidrotoluileno di-isocianato, 1,3-fenilen di-isocianato e/ou 1,4-fenilen di-isocianato, 2,4-toluileno di-isocianato e/ou 2,6-toluileno di-isocianato, 2,4-difenil-metano di-isocianato e/ou 4,4'-difenil-metano di-isocianato, 1,5-di-isocianato naftaleno e as suas misturas.

Monoisocianatos adequados incluem os compostos que correspondem à fórmula R-NCO, onde R é o definido anteriormente.

Os poli-isocianatos que contêm 3 ou mais grupos isocianatos como 4-isocianantometil-1,8-octametileno di-isocianato e poli-isocianatos aromáticos como 4,4',4"-trifenilmetano triisocianato e os polifenil-polimetileno-poli-isocianatos obtidos por fosgenação dos condensados anilina/formaldeído, podem também ser utilizados.

Os di-isocianatos orgânicos preferidos incluem 1,6-hexametileno di-isocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforono di-isocianato ou IPDI), bis-(4-isocianato-ciclohexil)-metano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4-toluileno di-isocianato e/ou 2,6-toluileno di-isocianato e 2,4-difenilmetano di-isocianato e/ou 4,4'-difenilmetano di-isocianato.

Adutos de poli-isocianato adequados para preparar os compostos de fórmula I são os preparados a partir dos poli-isocianatos monoméricos anteriores e que contêm grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminooxadiazindiona, carbodiimida e/ou oxadiazintriona. Os adutos poli-isocianatos que preferentemente têm um conteúdo em NCO de 5 a 30% em peso, incluem:

1) poli-isocianatos que contêm o grupo isocianurato que se podem preparar como se dá a conhecer nos documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10589, EP-OS 47.452, US-PS 4.288.586 e US-PS 4.324.879. Os isocianato-isocianuratos têm geralmente uma funcionalidade média de NCO de 3 a 3,5 e um conteúdo de NCO de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 25% e mais preferentemente de 15 a 25% em peso.

2) Os di-isocianatos de uretdiona que se podem preparar mediante oligomerização de uma porção dos grupos isocianato de um di-isocianato em presença de um

catalisador adequado, por exemplo, um catalisador de trialquil fosfina e que se podem utilizar misturados com outros poli-isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos, particularmente os poli-isocianatos que contêm um grupo isocianurato que se apresentam no ponto (1) anterior.

3) Os poli-isocianatos que contêm o grupo biuret que se podem preparar segundo os métodos divulgados nas patentes US-3.124.605; US-3.358.010; US-3.644.490; US-3.862.973; US-3.906.126; US-3.903.127; US-4.051.165; US-4.147.714 ou US-4.220.749, utilizando co-reaccionantes como água, álcoois terciários, monoaminas primárias e secundárias, e diaminas primárias e/ou secundárias. Estes poli-isocianatos têm preferentemente um conteúdo de NCO de 18 a 22% em peso e uma funcionalidade média de NCO de 3 a 3,5.

4) Os poli-isocianatos que contêm o grupo uretano que se podem preparar segundo o método divulgado na patente US-3.183.112 fazendo reagir quantidades em excesso de poli-isocianatos, preferentemente di-isocianatos, com glicóis e polióis de peso molecular baixo que têm peso molecular menor a 400, como o trimetilol propano, glicerina, 1,2-dihidroxi propano e as suas misturas. Os poli-isocianatos que contêm o grupo uretano têm um conteúdo muito preferido de NCO de 12 a 20% em peso e uma funcionalidade (média) de NCO de 2,5 a 3.

5) Os poli-isocianatos que contêm o grupo alofanato que se podem preparar segundo o método divulgado nas patentes US-3.769.318, US-4.160.080 e 4.177.342. Os poli-isocianatos que contêm o grupo alofanato têm um conteúdo mais preferido de NCO de 12 a 21% em peso e uma funcionalidade (média) de NCO de 2 a 4,5.

6) Os poli-isocianatos que contêm o grupo isocianurato e alofanato que se podem preparar segundo o método divulgado nas patentes US-5.124.427, US-5.208.334 e US-5.235.018, são poli-isocianatos que contêm preferentemente

estes grupos numa proporção grupos mono-isocianurato-grupos mono-alofanato de aproximadamente 10:1 a 1:10, preferentemente de 5:1 a 1:7.

7) Os poli-isocianatos que contêm grupos iminoxadiazindiona e opcionalmente isocianurato podem preparar-se em presença de catalisadores especiais que contêm flúor, como se descreve no documento DE-A 19611849. Estes poli-isocianatos têm geralmente uma funcionalidade média de NCO de 3 a 3,5 e um conteúdo de NCO médio de 5 a 30%, preferentemente de 10 a 25%, e mais preferentemente, de 15 a 25% em peso.

8) Os poli-isocianatos que contêm grupos carbodiimida que se podem preparar mediante a oligomerização de di-isocianatos ou poli-isocianatos em presença de catalisadores da carbodiimidação conhecidos, como se descreve nos documentos DP-PS 1.092.007, US-PS 3.152.162 e DE-OS 2.504.400, 2.537.685 e 2.552.350.

9) Os poli-isocianatos que contêm grupos oxadiazintriona e que contêm o produto reactivo de dois mol de um di-isocianato e um mol de dióxido de carbono.

Os adutos de poli-isocianato preferidos são os poli-isocianatos que contêm grupos isocianurato, uretdiona, biuret, iminoxadiazindiona e/ou alofanato.

Os prepolímeros NCO que se podem utilizar também para preparar os compostos de fórmula I, preparam-se a partir dos poli-isocianatos monoméricos ou dos adutos de poli-isocianatos descritos anteriormente, preferentemente de di-isocianatos monoméricos, e de compostos polihidroxilo que contêm pelo menos dois grupos hidroxilo. Estes compostos polihidroxilo incluem compostos de alto peso molecular que têm pesos moleculares de 500 a 10.000, preferentemente de 800 a 8.000 aproximadamente e mais preferentemente de 1.800 a 8.000 e opcionalmente compostos de peso molecular baixo que têm pesos moleculares menores que 500. Os pesos moleculares são pesos moleculares médios em número (M_n) e

são determinados mediante a análise do grupo terminal (índice de OH). Os produtos obtidos fazendo reagir exclusivamente os poli-isocianatos com compostos de baixo peso molecular, são adutos de poli-isocianatos que contêm grupos uretano e não são considerados como prepolímeros NCO.

Exemplos de compostos de alto peso molecular são os poliéster polióis, poliéter polióis, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliacetales, polihidroxi poliacrilatos, polihidroxi poliéster amidas e polihidroxi politioéteres. Os poliéter polióis, poliéster polióis e policarbonato polióis são os preferidos. Especialmente preferidos são os poliéter polióis.

Exemplos de compostos polihidroxílicos adequados de alto peso molecular incluem poliéter polióis, que se podem obter de forma conhecida mediante a alcoxilação de moléculas iniciadoras apropriadas. Exemplos de moléculas iniciadoras apropriadas incluem polióis, água, poliaminas orgânicas que possuam pelo menos duas ligações N-H e as suas misturas. Os óxidos de alquíleno adequados para a reacção de alcoxilação são preferentemente o óxido de etileno e/ou o óxido de propileno, que se podem utilizar sequencialmente ou misturando-os.

Também são adequados para a preparação dos prepolímeros os poliéster polióis preparados a partir de álcoois de baixo peso molecular e ácidos carboxílicos polibásicos, como ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetra-hidroftálico, ácido hexa-hidroftálico, ácido maleico, os anidridos destes ácidos e misturas destes ácidos e/ou anidridos ácidos. As poliacetonas que têm grupos hidroxilo, particularmente a poli- ϵ -caprolactona, são também adequados para produzir os prepolímeros.

Outros polióis adequados incluem policarbonatos que têm grupos hidroxilo, os quais se podem produzir mediante a

reacção de dioles com fosgéneo ou carbonatos de diarilo, como difenil carbonato.

Na patente US-4.701.480 são apresentados mais detalhes relativos aos compostos de baixo peso molecular e aos materiais de partida e métodos para a preparação de compostos poli-hidroxi de alto peso molecular.

Estes prepolímeros NCO têm preferentemente um conteúdo de isocianato de 0,3 a 35% em peso, mais preferentemente de 0,6 a 25% em peso e mais preferentemente, de 1,2 a 20% em peso. Os prepolímeros NCO são produzidos fazendo reagir os di-isocianatos com a componente poliolica a uma temperatura de 40 a 120°C, preferentemente de 50 a 100°C, com uma proporção equivalente NCO/OH de 1,3:1 a 20,1, preferentemente de 1,4:1 a 10:1. Se desejado o prolongamento da cadeia mediante grupos uretano durante a preparação dos prepolímeros de isocianato, é seleccionada uma proporção equivalente NCO/OH de 1,3:1 a 2:1. Caso não se deseje o prolongamento da cadeia, é utilizado preferentemente um excesso de di-isocianato, que corresponde a uma proporção equivalente NCO/OH de 4,1 a 20,1, preferentemente de 5,1 a 10,1. O di-isocianato em excesso pode eliminar-se opcionalmente mediante destilação em camada fina, quando a reacção finaliza. Segundo a presente invenção, os prepolímeros NCO incluem também semi-prepolímeros NCO que contêm poli-isocianatos iniciais que não reagiram além dos prepolímeros que contêm grupos de uretano.

Os compostos de fórmula I que contêm grupos alcoxisilano e grupos ureia se preparam mediante a reacção dos monómeros e/ou adutos de poli-isocianato com os compostos de fórmula II numa proporção equivalente entre grupos aspartato (isto é, grupos amino secundários) e grupos isocianato de aproximadamente 1:1. A reacção leva-se a cabo preferentemente adicionando incrementalmente o aspartato ao poli-isocianato. A reacção para formar os

grupos ureia leva-se a cabo a uma temperatura de 10 a 100°C, preferentemente de 20 a 80°C e mais preferentemente de 20 a 50°C.

De acordo com a presente invenção, os grupos ureia inicialmente formados pela reacção dos compostos que contêm grupos alcoxisilano e grupos aspartato de fórmula II com o poli-isocianato podem-se converter em grupos hidantoína segundo o método conhecido, por ex., aquecendo os compostos a temperaturas elevadas, opcionalmente em presença de um catalisador. Assim, o termo "grupos ureia" também se pretende que inclua outros compostos que contêm o grupo N-CO-N, como grupos hidantoína.

Poli-isocianatos adequados para a sua utilização como componente a) nas composições da presente invenção se seleccionam dos poli-isocianatos descritos previamente para a sua utilização na preparação dos compostos de fórmula I), preferentemente adutos de poli-isocianato e prepolímeros NCO e mais preferentemente prepolímeros NCO.

Componentes adequadas reactivas face a isocianato para utilizar como componente b) nas composições da presente invenção, são os polióis de alto e baixo peso molecular divulgados previamente para preparar os prepolímeros NCO. Também são adequados os compostos amina funcional de alto peso molecular que se podem preparar convertendo os grupos hidroxi terminal dos polióis previamente descritos em grupos amino e as polialdiminas de alto peso molecular divulgadas na patente US-5.466.77. Preferem-se os polióis de alto peso molecular.

As composições de revestimento de duas componentes da presente invenção podem preparar-se misturando as componentes individuais. As componentes a) e b) encontram-se numa quantidade suficiente para proporcionar uma proporção equivalente dos grupos isocianato que seja reactiva com isocianatos, preferentemente grupos hidroxilo de 0,8:1 a 1,2:1, preferentemente de 0,9:1 a 1,1:1 e mais

preferentemente de 1:1 a 1,1:1. A componente c) encontra-se numa quantidade de 0,1 a 20%, preferentemente de 0,5 a 10%, mais preferentemente de 0,5 a 5% e mais preferentemente ainda de 1,3%, baseada no peso das componentes a) e b).

As composições de duas componentes podem estar geralmente livres de solventes ou conter até 70%, preferentemente até 60% de solventes orgânicos, baseados no peso das componentes a) e b). Solventes orgânicos adequados incluem os que se conhecem da química do poliuretano.

As composições podem também conter aditivos conhecidos, como catalisadores, agentes de nivelamento, agentes humectantes, agentes de controlo do fluxo, agentes anti-esfoliantes, agentes antiespumantes, agentes de preenchimento (como sílice, silicato de alumínio e ceras de alta temperatura de ebulação), reguladores da viscosidade, plastificantes, pigmentos, corantes, absorventes de UV e estabilizadores contra a degradação oxidativa e térmica.

As composições de duas componentes podem ser aplicadas a qualquer substrato desejado, como madeira, plástico, couro, papel, têxteis, vidro, cerâmica, gesso, alvenaria, metais e cimento. Podem aplicar-se mediante métodos padrão, como revestimento mediante pulverização, revestimento mediante extensão, revestimento mediante inundação, fundição, revestimento inclinado, revestimento mediante rolamento. As composições de revestimento podem ser claras ou pigmentadas.

As composições de duas componentes são especialmente apropriadas para cobrir substratos, preferentemente substratos metálicos como condutos, que se verão expostos a um ambiente húmido.

As composições de duas componentes podem vulcanizar-se a temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas, preferentemente a temperaturas ambiente.

A invenção ilustra-se ainda, mas não tem a intenção de estar limitada pelos exemplos seguintes, em que todas as

partes e percentagens estão em peso se não se especifica o contrário.

EXEMPLOS

Poli-isocianato 1

Um produto de condensação de anilina/formaldeído que contém 44,4% de di-isocianato de 4,4'-difenilmetano, 19,0% de 2,4'-di-isocianato de difenilmetano, 2,6% de 2,2'-di-isocianato de difenilmetano e os restantes homólogos funcionais superiores e que têm um conteúdo de isocianato de 32,6% e uma viscosidade a 25°C de aproximadamente 41 mPa.s.

Poli-isocianato 2

Um poli-isocianato que contém um grupo isocianurato preparado a partir de 1,6-di-isocianato de hexametileno e que tem um conteúdo de isocianato de 21,6%, um conteúdo de di-isocianato monomérico de <0,2% e uma viscosidade a 25°C de 3.000 mPa.s (disponível em Bayer Corporation como Desmodur N 3300).

Poli-isocianato 3

Agitaram-se 556 g de uma composição de difenilmetano di-isocianato (MDI) destilada que contém 65% de 2,4'-MDI e 35% de 4,4'-MDI a 60°C. De seguida adicionou-se gota a gota uma mistura de 222 g de um poliéster diol preparado mediante propoxilação de propilenoglicol (índice OH 112) e 222 g de um poliéster tetrafuncional preparado mediante propoxilação de etilendiamina (índice de OH 60), de modo que se manteve a temperatura mínima de 65°C. Quando se atingiu o conteúdo de NCO de 16%, o prepólipmero se dilui com 1.000 g de um MDI bruto que continha 40,5% de 2,4-MDI, 49,5% de 4,4'-MDI e 10% de MDI polimérico. O semiprepólipmero final tinha um conteúdo de NCO de 24% e uma viscosidade de 220 a 23°C.

Poliéter poliol 1

Poliol óxido de polipropileno com uma funcionalidade de 3, um índice de OH de 370 e um peso equivalente de 152 e iniciado com trimetilol propano.

Poliéter poliol 2

Poliol óxido de polipropileno iniciado com glicerina, com óxido de etileno (proporção equivalente PO:EO de 83:17), com uma funcionalidade de 3, um índice de OH de 35 e um peso equivalente de 1.600 e contendo 20% dos produtos equimolares de reacção tolueno di-isocianato e hidrazina (índice de OH total 28).

Silano aspartato 1

Adicionaram-se 1.482 partes (8,27 equiv.) de 3-aminopropiltrimetoxisilano a um balão de 5 litros equipado com agitador, termopar, entrada de azoto e funil de adição com condensador. Foram adicionadosgota a gota 1.423,2 partes (8,27 equiv.) de maleato de dietilo através do funil de adição durante um período de 2 horas. A temperatura do reactor manteve-se a 25°C durante a adição. O reactor manteve-se 25°C durante 5 horas mais, momento em que o produto foi vertido em embalagens de vidro e selou-se com uma camisa de azoto. Após uma semana, o número de insaturação foi 0,6, o que indica que a reacção era ~99% completa. O produto éster dietílico do ácido N-(3-trimetoxisililpropil)-aspártico, tinha uma viscosidade de 11 mPa.s a 25°C.

Composto 1 que contém grupos alcoxisisilano de fórmula I

Adicionaram-se 367 partes (1 equiv.) de aspartato de silano, 1 e 129 partes (1 equiv.) do poli-isocianato 1 a um balão de três bocas de fundo redondo de 1 litro, equipado com agitador, termopar, entrada de azoto e condensador. A reacção de formação dos grupos ureia decorreu exotermicamente. Utilizou-se um banho de água para manter a temperatura a 80°C durante 3 horas até que um espectro IR mostrou a ausência de isocianato residual no produto de ureia.

Composto 2 que contém grupos alcoxisisilano de fórmula I

Adicionaram-se 669 partes (1,7 equiv.) de aspartato silano, 1 e 331 partes (1,7 equiv.) de poli-isocianato 2 a

um balão de três bocas de fundo redondo de 5 litros, equipado com agitador, termopar, entrada de azoto e condensador. A reacção de formação dos grupos ureia decorreu exotermicamente e durante a mesma, a mistura de reacção atingiu 80°C. A reacção manteve-se a 80°C durante 14 horas até que um espectro IR mostrou a ausência de isocianato residual no produto de ureia.

Composto 3 que contém grupos alcoxisilano de fórmula I

Foram adicionadas 100 partes (0,254 equiv.) de aspartato silano 1 e 21,4 partes (0,254 equiv.) de 1,6-hexametileno di-isocianato a um balão de três bocas de fundo redondo de 500 ml equipado com agitador, termopar, entrada de azoto e condensador. A reacção de formação dos grupos ureia decorreu exotermicamente e durante a mesma, a mistura de reacção atingiu 80°C. A reacção manteve-se a 80°C durante 3 horas até que um espectro IR mostrou a ausência de isocianato residual no produto de ureia.

Composições de revestimento de duas componentes.

Prepararam-se composições de revestimento de duas componentes a partir dos seguintes ingredientes:

Componente I	Partes
Poliéter poliol 1	120
Poliéter poliol 2	60
1-4-butano diol	130
3,5-dietil-tolueno diamina	5
Talco	125
Silicatos lamilares ¹	70
Dióxido de titânio	30
Mistura 1:1 de peneiros moleculares/óleo de ricínio ²	50
Dilaurato de dibutilestanho	0,4
Adjuvante de aa fluidez de silicone	0,2
Componente II	
Poli-isocianato 3	490
Aditivo de silano	Ver a tabela
Pasta preta	5
1 - Novacite 2007 (disponível em Malvern)	
2 - Pasta Baylith L (disponível em Bayer)	

As composições de revestimento de duas componentes prepararam-se a partir das componentes anteriormente mencionadas e as quantidades e tipos dos aditivos de silano expõem-se nas tabelas seguintes. As composições aplicaram-se a 20-30 mm sobre painéis de aço enrolados a quente e que se limparam com um jacto de areia. Os painéis vulcanizaram a temperatura ambiente durante duas semanas.

Para determinar a aderência em condições húmidas e secas, os painéis revestidos localizaram-se no final num contentor ou em água, de forma que dois terços aproximadamente do revestimento ficaram submersos. Aos 30 dias, o painel retirou-se e submeteu-se imediatamente a teste. O ensaio levou-se a cabo escrevendo um "X" em ambas áreas, a húmida e a seca do painel. Utilizou-se uma faca para raspar as pontas da "X". Utilizou-se uma escala de pontuação de 1 a 10 da seguinte forma:

1 - nenhuma aderência, o revestimento desprende-se do painel

5 - aderência moderada, mesmo que o revestimento pode desprender-se do painel

7 - aderência forte, mesmo que o revestimento pode desprender-se do painel

8 - o revestimento desgarra-se quando se desprende do painel

10 - o revestimento só se desgarra do painel

Uma pontuação de 7 é aceitável, uma pontuação de 8 é um bom resultado e uma pontuação de 10 é um resultado excelente. Uma pontuação de 6 é inaceitável para a utilização como revestimento de um conduto.

Tabela 1 – De acordo com a invenção

Promotor da aderência	Quantidade (% peso)	Aderência	
		Em seco	Em húmido
Composto 1 que contém grupos alcoxisilano	1	10	10
	2	–	10
	3	10	10
	5	10	10
	10	8	9
	15	10	10
Composto 2 que contém grupos alcoxisilano	1	–	8
	2	–	9
	3	8	9
	5	9,5	9
	10	8	9
	15	10	10
Composto 3 que contém grupos alcoxisilano	5	7	8
	10	8	8
	20	8	7

Tabela 2 - Exemplos de comparação

Promotor da aderência	Quantidad e (% peso)	Aderência	
		Em seco	Em húmido
Nenhum	0	2	2
3-isocianato propiltriethoxisilano3	1	7	7
	1	8	8
	2	—	10
	3	9	8,5
Tris-[3- (trimetoxisilil)propil]isocianura to4	5	8	9
	10	7	8
	15	7	7,5
	1	10	10
3-glicidoxipropil- trimetoxisilano5	2	10	10
	1	3	3
3-mercaptopropil-trimetoxisilano6	2	3	7
	1	3	6
3-aminopropil-trimetoxisilano7	2	10	10
	1	2	2
N-(2-aminoetil)-3-aminopropil- trimetoxisilano8	2	3	5
	1	3	3
Triaminofuncionalsilano9	2	inco m	incom1 0
	1	3	3
3-ureidopropil-trialcoxisilan011	2	4	3
	1	3	3
Bis-(3- trimetoxisililpropil)amina12	2	8	6
	1	4	5
Aditivo Silquest Wet Link 78	2	8	9
3- Silquest A-1310			
4- Silquest Y-11597			
5- Silquest A-187			
6- Silquest A-189			
7-Silquest A-1110			
8 Silquest A-1120			
9-Silquest A-1130			
10-Incompatível			
11-Silquest A-1160			
12-Silquest A-1170			

Os exemplos demostram que é possível utilizar os promotores da aderência de acordo com a presente invenção para equiparar e inclusive exceder a aderência proporcionada pelos promotores da aderência de silano conhecidos, ao mesmo tempo que se reduz o custo dos aditivos.

DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

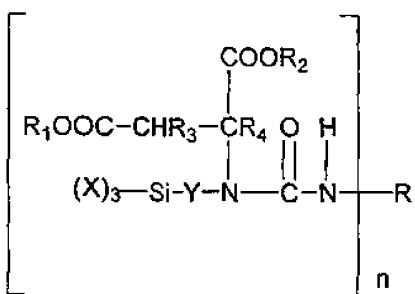
Documentos de patente referidos na descrição

- EP 0872499 A [0007]
- US 5908948 A [0008]
- US 5126170 A [0020]
- US 5236741 A [0020]
- US 5364955 A [0020]
- DE PS2616416 [0027]
- EP OS3765 A [0027]
- EP OS10589 A [0027]
- EP OS47452 A [0027]
- US PS4288586 A [0027]
- US PS4324879 A [0027]
- US 3124605 A [0027]
- US 3358010 A [0027]
- US 3644490 A [0027]
- US 3862973 A [0027]
- US 3906126 A [0027]
- US 3903127 A [0027]
- US 4051165 A [0027]
- US 4147714 A [0027]
- US 4220749 A [0027]
- US 3183112 A [0027]
- US 3769318 A [0027]
- US 4160080 A [0027]
- US 4177342 A [0027]
- US 5124427 A [0027]
- US 5208334 A [0027]
- US 5235018 A [0027]
- DE 19611849 A [0027]
- DE PS1092007 [0027]
- US PS3152162 A [0027]
- DE OS2504400 [0027]
- DE 2537685 [0027]
- DE 2552350 [0027]
- US 4701480 A [0034]
- US 546677 A [0039]

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição de revestimento de duas componentes, que compreende

- a) uma componente poli-isocianato, que compreende um prepolímero NCO preparado a partir de um poli-isocianato e um poliéster poliol,
- b) uma componente reactiva face a isocianato, que compreende um composto polihidroxilo e
- c) de 0,1 a 20% em peso, baseado no peso das componentes a) e b), de um composto que contém grupos alcoxisisilano e grupos succinil ureia que correspondem à fórmula.



em que

X representa grupos orgânicos idênticos ou diferentes aos que são inertes face a grupos isocianato abaixo de 100°C, com a condição de que pelo menos um destes grupos seja um grupo alcoxilo,

Y representa um grupo alquíleno linear ou ramificado que contém de 1 a 8 átomos de carbono,
 R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um monoisocianato ou um poli-isocianato,

R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos,

R3 e R4 são idênticos ou diferentes e representam

azoto ou grupos orgânicos que são inertes face a grupos isocianato a uma temperatura de 100°C ou menos e
n tem um valor de 1 a 6.

2. A composição da reivindicação 1, em que R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam grupos alquilo que têm de 1 a 9 átomos de carbono, R3 e R4 representam azoto e n tem um valor de 1 a 4.
3. A composição da reivindicação 1, em que a componente c) encontra-se presente numa quantidade de 0,5 a 10% em peso, baseada no peso das componentes a) e b) e R1 e R2 são idênticos ou diferentes e representam metilo, etilo ou butilo, R3 e R4 representam azoto e n tem um valor de 1 a 4.
4. A composição da reivindicação 1, em que R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um poli-isocianato monomérico ou de um aduto de poli-isocianato.
5. A composição da reivindicação 2, em que R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um poli-isocianato monomérico ou de um aduto de poli-isocianato.
6. A composição da reivindicação 3, em que R representa o resíduo obtido ao eliminar os grupos isocianato de um poli-isocianato monomérico ou de um aduto de poli-isocianato.
7. A composição da reivindicação 1, em que a componente

b) comprehende um poliéster poliol

8. Um substrato revestido com a composição de revestimento da reivindicação 1.

9. Um substrato metálico revestido com a composição de revestimento da reivindicação 1.