

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

(21) **PI 0622002-9 A2**

\*BRPI0622002A2\*

(22) Data de Depósito: 14/08/2006  
(43) **Data da Publicação: 20/12/2011**  
(RPI 2137)

**(51) Int.Cl.:**  
**C08G 18/28**  
**C08G 18/10**  
**C08G 18/73**  
**C08G 18/79**  
**C08G 18/78**  
**C09D 175/06**

**(54) Título:** POLI-ISOCIANATOS DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL E SEU USO EM DUAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DOIS COMPONENTES

**(73) Titular(es):** Bayer Materialscience LLC

**(72) Inventor(es):** Aaron A. Lockhart, Carol L. Kinney, James Garrett, Richard R. Roesler

**(74) Procurador(es):** Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2006031676 de 14/08/2006

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/020832de 21/02/2008

**(57) Resumo:** POLI-ISOCIANATOS DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL E SEU USO EM DUAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DOIS COMPONENTES. A presente invenção refere-se a uma mistura de poli-isocianato i) tendo um conteúdo de diisocianato monomérico de menos de 3% do peso, ii) tendo um teor de grupo uretano de mais de 50% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato, e iii) contendo grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) em uma quantidade de 0,002 a 50% do peso, sendo que as porcentagens anteriores são baseadas no teor de sólidos da mistura de poli-isocianato e sendo que os grupos siloxano são incorporados reagindo a) um grupo isocianato a partir de um aducto de poliisocianato contendo pelo menos 60% do peso baseado no peso total do aducto de poli-isocianato, de um aducto de poli-isocianato que é preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno, contém grupos isocianurato, iminooxadiazina diona e/ou uretadiona e tem uma viscosidade em 25° C e 100% de sólidos de menos de 2000 mPa.s, com b) um composto contendo um ou mais grupos hidroxila diretamente ligados a um átomo de carbono e um-ou mais grupos siloxano para formar grupos uretano. A presente invenção também se refere ao uso dessa mistura de poli-isocianato, opcionalmente na forma bloqueada, como um componente isocianato em composições de revestimento de dois componentes.



PI0622002-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**POLI-ISOCIANATOS DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL E SEU USO EM DUAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DOIS COMPONENTES**".

Campo da Invenção

5                   A presente invenção refere-se a poli-isocianatos de baixa energia superficial que contêm grupos uretano e grupos siloxano e são preparados reagindo-se certos aductos de poli-isocianato com compostos contendo grupos hidroxila e siloxano, e a seu uso em composições de revestimento de dois componentes.

10                  Descrição da Técnica Relacionada

                  As composições de revestimento de poliuretano contendo um componente poli-isocianato, ou na forma bloqueada ou desbloqueada, e um componente reagente a isocianato, geralmente um poliol de alto peso molecular, são bem conhecidos.

15                  Embora os revestimentos preparados a partir dessas composições possuam muitas propriedades valiosas, uma propriedade, em particular, que necessita ser aperfeiçoada é a qualidade da superfície. Pode ser difícil formular composições de revestimento para obter um revestimento tendo uma superfície lisa em contraste a um contendo defeitos na superfície  
20                  tais como crateras, etc.

                  Crê-se que essas dificuldades estão relacionadas à alta tensão superficial das composições de revestimento de dois componentes. Outro problema causado pela alta tensão superficial é a dificuldade em limpar os revestimentos. Sem considerar sua área de aplicação potencial, há uma alta  
25                  probabilidade de que os revestimentos sejam submetidos a manchas, grafite, etc.

                  A incorporação ou de grupos flúor ou siloxano nos poli-isocianatos através de grupos alofanato de modo a reduzir a tensão na superfície dos poli-isocianatos e a energia superficial dos revestimentos de poliuretano resultantes é descrita nas Patentes U.S. 5.541.281, 5.574.122,  
30                  5.576.411, 5.646.227, 5.691.439, e 5.747.629. Uma desvantagem dos poli-isocianatos descritos nessas patentes é que eles são preparados reagindo--

se um excesso de diisocianatos monoméricos com os compostos contendo ou grupos flúor ou siloxano. Depois que a reação é terminada, os diisocianatos monoméricos não-reagidos precisam ser removidos por um processo dispendioso de destilação de película fina.

5 De acordo com pedidos copendentes U.S Nos. Seriais 11/096.590 e 11/097.438, essas dificuldades podem ser superadas usando aductos de poli-isocianatos ao invés de diisocianatos monoméricos para preparar os poli-isocianatos de baixa energia superficial contendo grupos alofanato e ou grupos siloxano ou flúor. Ambos os pedidos copendentes e as  
10 patentes anteriormente discutidas descrevem que é necessário que as misturas de poli-isocianato contenham mais grupos alofanato do que grupos uretano para evitar obter misturas de poli-isocianato que são turvos ou contêm partículas de gei e para evitar obter revestimentos a partir dessas misturas de poli-isocianatos que têm aparência turva.

15 Consequentemente, é um objetivo da presente invenção fornecer poli-isocianatos de baixa energia superficial que contêm grupos uretano e grupos siloxano, e podem ser obtidos como uma solução clara e que podem ser usados para preparar revestimentos claros. É um objetivo adicional da presente invenção fornecer poli-isocianatos que reduziram tensão superficial e, assim, são adequados para a produção de revestimentos que têm energias superficial menores, superfícies aperfeiçoadas e limpabilidade a-  
20 perfeiçoada e que também possuem as outras propriedades valiosas dos revestimentos de poliuretano conhecidos. É um objetivo final da presente invenção fornecer poli-isocianatos que alcançam os objetivos anteriores e  
25 podem ser preparados por um processo de uretanização menos complicado.

Surpreendentemente, esses objetivos podem ser alcançados com as misturas de poli-isocianato de acordo com a presente invenção que contêm grupos uretano e grupos siloxano e que são preparadas a partir de aductos de poli-isocianato descritos a seguir.

### 30 Sumário da Invenção

A presente invenção é direcionada a uma mistura de poli-isocianato

i) tendo um teor de diisocianato monomérico de menos de 3% em peso,

ii) tendo um teor de grupo uretano de mais de 50% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato, e

5           iii) contendo grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44) em uma quantidade de 0,002 a 50% em peso,

em que as porcentagens anteriores são baseadas no teor de sólidos da mistura de poli-isocianato e em que os grupos siloxano são incorporados reagindo-se

10           a) um grupo isocianato a partir de um aducto de poli-isocianato contendo pelo menos 60% do peso baseado no peso total do aducto de poli-isocianato, de um aducto de poli-isocianato que é preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno, contém isocianurato, iminooxadiazina diona e/ou grupos uretadiona e tem uma viscosidade em 25º C e 100% de sólidos  
15 de menos de 2000 mPa.s, com

b) um composto contendo um ou mais grupos hidroxila diretamente ligados a um átomo de carbono e um ou mais grupos siloxano para formar grupos uretano.

A presente invenção também se refere ao uso dessa mistura de poli-isocianato, opcionalmente uma forma bloqueada, como um componente isocianato em composições de revestimento de dois componentes.

#### Descrição Detalhada da Invenção

De acordo com a presente invenção, as misturas de poli-isocianato são preparadas a partir de aductos de poli-isocianato de baixa viscosidade. Os aductos de poli-isocianato adequados são aqueles que con-  
25 têm pelo menos 60% do peso, preferencialmente pelo menos 80% do peso e mais preferencialmente pelo menos 90% do peso, baseado no peso total dos aductos de poli-isocianato, de aductos de poli-isocianato que são preparados a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno, contém isocianurato, iminooxadiazina diona, e/ou grupos uretadiona e têm uma viscosidade a 25º C e  
30 100% de sólidos de menos de 2000 mPa.s, preferencialmente menos de 1500 mPa.s. Os percentuais ponderados anteriores dos aductos de poli-

isocianato que contêm grupos isocianurato, iminooxadiazina diona e/ou uretadiona são baseados no peso total dos aductos de poli-isocianato contendo grupo isocianurato, os aductos de poli-isocianato contendo grupos iminooxadiazina diona e os aductos de poli-isocianato contendo grupos uretadiona.

5 O termo "aducto de poli-isocianato" refere-se à mistura de compostos obtidos quando diisocianato de 1,6-hexametileno é reagido para formar moléculas individuais, em que cada molécula contém um grupo isocianurato, um grupo iminooxadiazina diona ou um grupo uretadiona. É possível que alguns oligômeros de alto peso molecular possam conter mais do que  
10 um desses grupos. Portanto, o aducto de poli-isocianato resultante, que é feito de todas as moléculas individuais, contém grupos isocianurato, grupos iminooxadiazina e/ou grupos uretadiona.

Em uma modalidade da presente invenção, os grupos iminooxadiazina diona estão presentes em mistura com os grupos isocianurato em  
15 uma quantidade de pelo menos 10% do peso, preferencialmente pelo menos 15% do peso e mais preferencialmente pelo menos 20% do peso, baseado no peso total dos aductos de poli-isocianato contendo ou grupos iminooxadiazina diona ou isocianurato.

Em outra modalidade da presente invenção, os grupos uretadiona estão presentes em mistura com os grupos isocianurato em uma quantidade de pelo menos 30% do peso, preferencialmente pelo menos 40% do peso e mais preferencialmente pelo menos 50% do peso, baseado no peso total dos aductos de poli-isocianato contendo ou grupos uretadiona ou isocianurato.  
20

25 Os poli-isocianatos contendo grupo isocianurato de baixa viscosidade podem ser preparados trimerizando diisocianato de hexametileno até que a mistura reacional tenha um teor de NCO de 42 a 45% do peso, preferencialmente 42,5 a 44,5% do peso, subsequentemente terminando a reação e removendo o diisocianato de hexametileno não-reagido por destilação de  
30 um teor residual de menos de 0,5% do peso. Os processos adequados são descritos em DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10.589, EP-OS 47.452 e US-PS 4.324.879.

Os poli-isocianatos contendo grupo iminooxadiazina diona e opcionalmente grupo isocianurato podem ser preparados na presença de catalisadores especiais contendo flúor como descrito em DE-A 19611849.

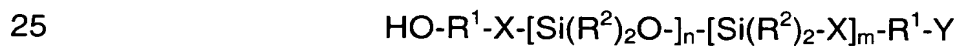
5 Os poli-isocianatos contendo grupos diisocianatos de uretadiona e opcionalmente grupo isocianurato podem ser preparados oligomerizando uma parte dos grupos isocianato de diisocianato de hexametileno na presença de um catalisador adequado, por exemplo, um catalisador trialkil fosfina.

10 Os aductos de poli-isocianato contendo grupos isocianurato, iminooxadiazina diona e/ou uretadiona preferencialmente têm uma funcionalidade de NCO média de 2 a 4, mais preferencialmente 2,2 a 3,5, e um teor de NCO de 5 a 30%, mais preferencialmente 10 a 25% e mais preferencialmente 15 a 25% do peso.

15 Outros aductos de poli-isocianato, que podem estar presentes em quantidades até 40% do peso, preferencialmente até 20% do peso e mais preferencialmente até 10% do peso, incluem aductos contendo grupos biureto, uretano ou carbodiimida.

20 Os compostos adequados contendo grupos hidroxila e grupos siloxano, que são adequados para preparar as misturas de poli-isocianato de acordo com a invenção, são aqueles contendo um ou mais (preferencialmente um ou dois e mais preferencialmente um) grupos hidroxila diretamente ligados a átomos de carbono, e um ou mais grupos siloxano, preferencialmente na forma de grupos dimetil siloxano,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ .

Exemplos desses compostos são aqueles correspondendo à fórmula



Em que

30  $\text{R}^1$  representa um radical hidrocarboneto divalente opcionalmente inertemente substituído, preferencialmente um radical alquilenos (tal como metileno, etileno, propileno ou butileno) ou um grupo polioxilalquilenos (tal como um grupo polioxi-etileno ou polioxi-propileno).

$\text{R}^2$  representa hidrogênio ou um grupo alquila, fenila ou benzila inferior opcionalmente inertemente substituído, preferencialmente metila ou

etila e mais preferencialmente metila,

X representa uma ligação entre o grupo  $R^1$  e um átomo Si, por exemplo, uma ligação covalente, -O- ou -COO-,

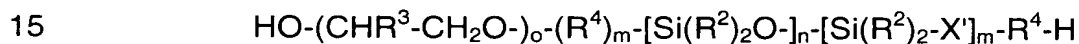
Y representa hidrogênio ou OH,

5 m é 0 ou 1 e

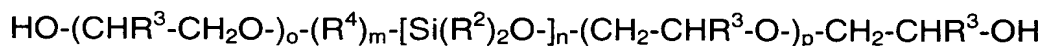
n é um número inteiro de 1 a 1000, preferencialmente 2 a 100 e mais preferencialmente 4 a 15.

Os substituintes inertes são aqueles que não interferem na reação do composto siloxano com o poli-isocianato ou com a reação de uretani-  
10 zação dos grupos isocianato. Exemplos incluem átomos de halogênio tal como flúor.

Exemplos de compostos contendo um grupo que reage a isocianato no qual  $R^1$  representa um grupo oxialquileno são compostos correspondentes à fórmula:



e exemplos de compostos contendo mais do que um grupo que reage a isocianato no qual  $R^1$  representa um grupo oxialquileno são compostos correspondentes à fórmula:



20 Em que

$R^2$ , m e n são como definidos acima,

$R^3$  representa um hidrogênio ou um grupo alquila tendo de 1 a 12 átomos de carbono, preferencialmente hidrogênio ou metila,

25  $R^4$  representa um radical hidrocarboneto divalente opcionalmente inertemente substituído, preferencialmente um radical alquileno (tal como metileno, etileno, propileno ou butileno),

$X'$  representa uma ligação entre um grupo  $R^4$  e um átomo Si, por exemplo, uma ligação covalente, -O- ou -COO-,

30 o é um número inteiro de 1 a 200, preferencialmente 2 a 50, e mais preferencialmente 4 a 25, e

p é um número inteiro de 0 a 200, preferencialmente 2 a 50, e mais preferencialmente 4 a 25.

Esses compostos de siloxano são preparados reagindo-se o siloxano apropriado com uma quantidade de óxido de alquilenos (preferencialmente óxido de etileno ou propileno) suficiente para preparar um composto tendo o teor de siloxano desejado.

5            Outros compostos contendo siloxano adequados podem ser lineares, ramificados ou cíclicos e têm um peso molecular (peso molecular médio como determinado por cromatografia de permeação de gel usando polistireno como padrão) de até 50.000, preferencialmente até 10.000, mais preferencialmente até 6.000 e mais preferencialmente até 2.000. Esses  
10 compostos geralmente têm números de OH maiores que 5, preferencialmente maiores que 25 e mais preferencialmente maiores que 35. Os compostos desse tipo são descritos em "Silicon Compounds", 5ª Edição, que está disponível a partir da Huls America, inc.

15            Para preparar as misturas de poli-isocianatos de acordo com a invenção, a razão mínima de compostos contendo siloxano para aducto de poli-isocianato é aproximadamente 0,01 milimol, preferencialmente aproximadamente 0,1 milimol e mais preferencialmente aproximadamente 1 milimol de compostos contendo siloxano para cada mol de aducto de poli-isocianatos. A quantidade máxima de compostos contendo siloxano para  
20 aducto de poli-isocianato é aproximadamente 500 milimols, preferencialmente aproximadamente 100 milimols e mais preferencialmente aproximadamente 20 milimols de compostos contendo siloxano para cada mol de aducto de poli-isocianato. A quantidade de siloxano é selecionada tal que a mistura de poli-isocianato resultante contenha um mínimo de 0,002% do peso, preferencialmente 0,02% do peso e mais preferencialmente 0,2% do peso, de  
25 grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44), baseado em sólidos, e um máximo de 50% do peso, preferencialmente 10% do peso, mais preferencialmente 7% do peso e mais preferencialmente 3% do peso de grupos siloxano, baseado nos sólidos.

30            Os métodos adequados para preparar as misturas de poli-isocianatos contendo grupos uretano são conhecidos. A reação de uretanição pode ser conduzida em uma temperatura de 40 a 140° C, preferencial-

almente 60 a 90° C e mais preferencialmente 70 a 80° C, na presença de um catalisador de uretano conhecido, tal como um sal organometálico ou uma amina terciária. A reação pode ser terminada reduzindo-se a temperatura reacional, removendo o catalisador, por exemplo, aplicando um vácuo, ou  
5 pela adição de um veneno de catalisador. Depois que a reação é terminada, não há necessidade de remover diisocianatos monoméricos não-reagidos, por exemplo, por evaporação de película fina, porque os aductos de poliisocianato tendo baixos conteúdos de diisocianato monomérico são usados como o material de partida.

10 A reação de uretanização pode ser executada na ausência ou na presença de solventes que estão inertes a grupos isocianato, preferencialmente na ausência de solventes, especialmente quando os materiais de partida líquidos são usados. Dependendo da área de aplicação dos produtos de acordo com a invenção, os solventes de ebulição baixa a média ou os sol-  
15 ventes de alta ebulição podem ser usados. Os solventes adequados incluem ésteres tais como acetato etílico ou acetato butílico, cetonas tal como acetona ou butanona, compostos aromáticos tais como tolueno ou xileno, hidrocarbonetos halogenados tais como cloreto de metileno e tricloroetileno, éteres tal como diisopropiléter, e alcanos tais como ciclohexano, éter de petróleo ou ligroína.  
20

O processo de acordo com a invenção pode acontecer ou por lotes ou continuamente, por exemplo, como descrito abaixo. O aducto de poliisocianato de partida é introduzido com a exclusão de umidade e opcionalmente com um gás inerte em um recipiente ou tubo agitado adequado e  
25 opcionalmente misturado com um solvente que é inerte a grupos isocianato tal como tolueno, acetato butílico, diisopropiléter ou ciclohexano. Os compostos anteriormente descritos contendo grupos hidroxila e siloxano podem ser introduzidos no recipiente de reação de acordo com várias modalidades. Eles podem ser misturados com os aductos de poliisocianato e introduzidos  
30 no recipiente de reação; eles podem ser separadamente adicionados ao recipiente de reação, ou antes, ou depois, preferencialmente depois, dos aductos de poliisocianato serem adicionados; ou o catalisador pode ser dissolvi-

do nesses compostos antes de introduzir a solução no recipiente de reação.

O progresso da reação é seguido determinando-se o teor de NCO por um método adequado tal como titulação, índice refrativo ou análise IR. Assim, a reação pode ser terminada no grau desejado de uretanização, preferencialmente no teor de NCO teórico.

As misturas de poli-isocianato obtidas de acordo com a presente invenção têm uma funcionalidade média de preferencialmente 1 a 6, mais preferencialmente 1,8 a 4; um teor de NCO de preferencialmente 1 a 30% do peso, mais preferencialmente 1 a 25% do peso e mais preferencialmente 5 a 25% do peso; e um teor de diisocianato monomérico de menos de 3% do peso, preferencialmente menos de 2% do peso e mais preferencialmente menos de 1% do peso. As misturas de poli-isocianato têm um teor de grupo uretano (calculado como  $N_2C_2H_4O_2$ , PM 59) de preferencialmente pelo menos 0,0005% do peso, mais preferencialmente pelo menos 0,005% do peso e mais preferencialmente pelo menos 0,3% do peso. O limite superior para o teor de grupo uretano é preferencialmente 15% do peso, preferencialmente 6% do peso e mais preferencialmente 3% do peso. As porcentagens anteriores são baseadas no teor de sólidos das misturas de poli-isocianato.

Os produtos de acordo com a presente invenção são misturas de poli-isocianato contendo grupos uretano e grupos siloxano. Os produtos podem também conter uma menor quantidade de grupos alofanato dependendo da temperatura mantida durante a reação de uretanização e do grau de consumo de grupo isocianato. É preferencial que o teor de grupo uretano é mais de 50%, mais preferencialmente mais de 70%, e mais preferencialmente mais de 90%, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato. Preferencialmente, as misturas de poli-isocianatos permanecem estáveis e homogêneas em armazenamento por 1 mês a 25° C, mais preferencialmente por 3 meses a 25° C.

Os produtos de acordo com a invenção são materiais de partida valiosos para a produção de produtos de poliadição de poli-isocianato por reação com compostos contendo pelo menos dois grupos que reagem a isocianato. Os produtos de acordo com a invenção podem também ser curados

por umidade para formar revestimentos. Os produtos preferenciais são composições de revestimento de um ou dois componentes, mais preferencialmente composições de revestimento de poliuretano. Quando os poliisocianatos são desbloqueados, composições de dois componentes são obtidas. Ao contrário, quando os poliisocianatos são bloqueados, composições de um componente são obtidas.

Antes de seu uso em composições de revestimento, as misturas de poliisocianato de acordo com a invenção podem ser misturas com outros poliisocianatos conhecidos, por exemplo, aductos de poliisocianato contendo grupos biureto, isocianurato, uretano, uréia, carbodiimida, e/ou uretadiona. A quantidade das misturas de poliisocianato de acordo com a invenção que deve ser misturada com esses outros poliisocianatos é dependente do teor de siloxano das misturas de poliisocianatos de acordo com a invenção, da aplicação pretendida das composições de revestimento resultantes e da quantidade de propriedades de baixa energia superficial que são desejadas para essa aplicação.

Para obter propriedades de baixa energia superficial, as misturas de poliisocianato resultantes deveriam conter um mínimo de 0,002% do peso, preferencialmente 0,02% do peso e mais preferencialmente 0,2% do peso de grupos siloxano (PM 44), baseado em sólidos, e um máximo de 10% do peso, preferencialmente 7% do peso e mais preferencialmente 3% do peso de grupos siloxano (PM 44), baseado em sólidos. Enquanto os teores de grupo siloxano de mais de 10% do peso são também adequados para fornecer revestimentos de baixa energia superficial, não há aperfeiçoamentos adicionais a serem obtidos usando quantidades maiores. Sabendo o teor de siloxano das misturas de poliisocianato de acordo com a invenção e o teor de siloxano desejado das misturas de poliisocianato resultantes, as quantidades relativas das misturas de poliisocianato e os outros poliisocianatos podem ser prontamente determinados.

De acordo com a presente invenção, qualquer das misturas de poliisocianato de acordo com a invenção pode ser misturas com outros poliisocianatos, já que as misturas resultantes têm o teor mínimo de siloxano

exigido para as misturas de poli-isocianato da presente invenção. Entretanto, as misturas de poli-isocianato a serem misturadas preferencialmente têm um teor de siloxano mínimo de 5% do peso, mais preferencialmente 10% do peso, e preferencialmente têm um teor de siloxano máximo de 50% do peso, mais preferencialmente 40% do peso e mais preferencialmente 30% do peso. Esses assim chamados "concentrados" podem então ser misturados com outros poli-isocianatos para formar misturas de poli-isocianato que podem ser usadas para preparar revestimento tendo características de baixa energia superficial.

Várias vantagens são obtidas preparando-se concentrados com altos teores de siloxano e subsequentemente misturando-os com poli-isocianatos não contendo siloxano. Inicialmente, é possível converter muitos produtos em poli-isocianatos de baixa energia superficial enquanto produzindo um concentrado. Formando-se tais poli-isocianatos de baixa energia superficial misturando-se poli-isocianatos comercialmente disponíveis com concentrados, não é necessário preparar separadamente cada um dos produtos em ambas as formas contendo siloxano e não contendo siloxano. Uma desvantagem possível dos altos teores de siloxano é que todos os grupos de isocianato de uma pequena parte dos aductos de poli-isocianato de partida podem ser reagidos. Essas moléculas que não contêm grupos isocianato não podem reagir no revestimento resultante e, assim, podem adversamente afetar as propriedades do revestimento final.

Os parceiros de reação preferenciais para os produtos de acordo com a invenção são os poli-hidróxi poliésteres, poli-hidróxi poliéteres, poli-hidróxi poliacrilatos, poli-hidróxi polilactonas, poli-hidróxi poliuretano, poli-hidróxi poliepóxidos e alcoóis poli-hídricos opcionalmente de baixo peso molecular conhecidos a partir da tecnologia de revestimentos de poliuretano. As poliaminas, particularmente na forma bloqueada, por exemplo, como police-timinas, oxazolidinas ou polialdiminas são também parceiros de reação adequados para os produtos de acordo com a invenção. Também adequados são derivados de ácido poliaspártico (aspartatos) contendo grupos amino secundários, que também funcionam como diluentes reativos.

Para preparar as composições de revestimento, as quantidades do componente poli-isocianato e do componente reativo a isocianato são selecionadas para fornecer razões equivalentes de grupos isocianato (se presentes na forma bloqueada ou desbloqueada) para grupos reativos a isocianato de aproximadamente 0,8 a 3, preferencialmente aproximadamente 0,9 a 1,5. As composições de revestimento podem ser curadas ou em temperatura ambiente ou em temperatura elevada.

Para acelerar o endurecimento, as composições de revestimento podem conter catalisadores de poliuretano conhecidos, por exemplo, aminas terciárias tais como trietilamina, piridina, metil piridina, benzil dimetilamina, N,N-dimetilamino ciclohexano, N-metil piperidina, pentametil dietileno triamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano e N,N'-dimetil piperazina, ou sais de metal tais como cloreto de ferro(III), cloreto de zinco, caproato de zinco-2-etila, caproato de estanho(II)-etila, dibutil dilaurato de estanho (IV) e glicolato de molibdênio.

Os produtos de acordo com a invenção são também materiais de partida valiosos para composições de revestimento de cura por umidade de um componente ou composições de revestimento de um componente, preferencialmente composições de revestimento de poliuretano, nos quais os grupos isocianato são usados em uma forma bloqueada por agentes de bloqueio conhecidos. A reação de bloqueio é executada da maneira conhecida reagindo-se os grupos isocianato com agentes de bloqueio adequados, preferencialmente em uma temperatura elevada (por exemplo, aproximadamente 40 a 160° C), e opcionalmente na presença de um catalisador adequado, por exemplo, as aminas terciárias anteriormente descritas ou sais de metal.

Os agentes de bloqueio adequados incluem monofenóis tais como fenol, os cresóis, os trimetilfenóis e os terc-butil fenóis, alcoóis terciários tais como terc-butanol, terc-amil álcool e dimetilfenil carbinol, compostos que facilmente formam enóis tais como éster acetoacético, acetil acetona e derivados de ácido malônico, por exemplo, dietiléster ácido malônico, aminas aromáticas secundárias tais como N-metil anilina, as N-metil toluidinas,

N-fenil toluidina e N-fenil xilidina, imidas tais como succinimida, lactamas tais como  $\epsilon$ -caprolactama e  $\delta$ -valerolactama, pirazóis tais como 3,5-dimetil pirazol, oximas tal como butanona oxima, metil amil cetoxima e ciclohexanoma oxima, mercaptanos tais como metil mercaptano, etil mercaptano, butil mercaptano, 2-mercaptobenzotiazol,  $\alpha$ -naftil mercaptano e dodecil mercaptano, e triazóis tal como 1H-1,2,4-triazol.

As misturas de poli-isocianato de acordo com a invenção podem também ser usadas como o componente poli-isocianato em composições de revestimento transportadas por água de dois componentes. Para ser úteis nessas composições, as misturas de poli-isocianato podem ser feitas hidrofílicas ou misturando-se emulsificantes externos ou por uma reação com compostos contendo grupos catiônico, aniônico ou não-iônico. A reação com o composto hidrofílico pode ser executada, ou antes, ou depois da reação de uretanização para incorporar o composto contendo siloxano. Os métodos para fazer os poli-isocianatos hidrofílicos são descritos no pedido copendente, Patentes U.S. N<sup>o</sup>s 5.194.487 e 5.200.489, as descrições das quais são incorporadas aqui por referência. As tensões superficiais reduzidas das misturas de poli-isocianato modificadas intensificam a dispersão de pigmento e molhagem do substrato.

As composições de revestimento podem também conter outros aditivos tais como pigmentos, corantes, carreadores, agentes de nivelamento e solventes. As composições de revestimento podem ser aplicadas ao substrato a ser revestido em solução ou a partir da fusão por métodos convencionais tais como pintura, laminação, despejamento ou aspersão.

As composições de revestimento contendo as misturas de poliisocianatos de acordo com a invenção fornecem revestimentos que têm bons tempos de secagem, aderem surpreendentemente bem a uma base metálica, e são particularmente de cor estável e com cores preservadas após o contato com a luz na presença de calor e muito resistentes à abrasão. Eles são também caracterizados por alta dureza, elasticidade, muito boa resistência a químicas, alto brilho, boa resistência ao clima, boa resistência à corrosão ambiental e boas qualidades de pigmentação. Acima de tudo, as

composições de revestimento têm uma excelente aparência superficial e excelente limpabilidade.

A invenção é adicionalmente ilustrada, mas não pretende ser limitada aos seguintes exemplos nos quais todas as partes e porcentagens são por peso, a menos que de outra forma especificado.

#### Exemplos

##### Siloxano Álcool 0411

Um polidimetilsiloxano álcool terminado em carbinol e iniciado em butil tendo um peso molecular de aproximadamente 1000 (disponível a partir da Chisso Corp. como Silaplane FM-0411).

##### Siloxano Álcool 4411

Um polidimetilsiloxano diol terminado em carbinol tendo um peso molecular de aproximadamente 1000 (disponível a partir da Chisso Corp. como Silaplane FM-4411).

##### Poli-isocianato 3400

Um poli-isocianato contendo grupo uretadiona e isocianurato preparado a partir de 1,6-hexametileno diisocianato e tendo um teor de isocianato de 21,5%, um teor de diisocianato monomérico de < 0,50%, uma viscosidade a 25° C de 200 mPa.s e uma tensão superficial de 40 dina/cm (disponível a partir da Bayer Material Science como Desmodur N 3400).

##### Poli-isocianato 3600

Um poli-isocianato contendo grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno e tendo um teor de isocianato de 22,8%, um teor de diisocianato monomérico de < 0,25%, uma viscosidade a 25° C de 1145 mPa.s e uma tensão superficial de 45 dinas/cm (disponível a partir da Bayer Material Science como Desmodur N 3600).

##### Poli-isocianato 2410

Um poli-isocianato contendo grupo isocianurato e iminoxadiazina preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno e tendo um teor de isocianato de 23,6%, um teor de diisocianato monomérico de < 0,30%, uma viscosidade a 25° C de 640 mPa.s e uma tensão superficial de 40 dinas/cm (disponível a partir da Bayer Material Science como Desmodur XP 2410).

### Poli-isocianato 3200

Um poli-isocianato contendo grupo biureto preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno e tendo um teor de isocianato de 23%, um teor de diisocianato monomérico de < 0,70%, uma viscosidade a 25° C de 1750 mPa.s e uma tensão superficial de 47 dinas/cm (disponível a partir da Bayer Material Science como Desmodur N 3200).

### Poli-isocianato 3300

Um poli-isocianato contendo grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno e tendo um teor de isocianato de 21,6%, um teor de diisocianato monomérico de < 0,3%, uma viscosidade a 25° C de 3000 mPa.s e uma tensão superficial de 46 dinas/cm (disponível a partir da Bayer Material Science como Desmodur N 3300).

### Poliol Poliéster 670

Um poliol poliéster trifuncional fornecido em 80% de sólidos em acetato n-butila e tendo um peso equivalente médio de 500 e uma viscosidade de 2550 mPa.s a 25° C (disponível a partir da Bayer Material Science LLC como Desmophen 670A80).

### Tensão superficial de amostras líquidas

Uma técnica da placa Wilhelmy (lâminas de vidro queimadas) foi usada para determinar a tensão superficial. As amostras foram analisadas com um analisador de ângulo de contato dinâmico Cahn DCA 312. Todas as amostras foram agitadas antes da análise.

### Energia superficial de amostras de película

Os ângulos de avanço de água e iodeto de metileno, solventes polares e não polares respectivamente, foram medidos usando um goniômetro Rame-Hart. As energias totais superficiais de sólidos, incluindo os componentes dispersivos e polares, foram calculadas usando os ângulos de avanço de acordo com o procedimento Owens Wendt.

### Exemplo 1 - Preparação da Mistura de Poli-isocianato 1

148,5 g (0,77 eq) de Poli-isocianato 3300 e 1,5 g (0,0015 eq) de Siloxano Álcool 0411 foram carregados em um frasco de fundo redondo de 3 gargalos de 250 ml equipado com agitação mecânica, um condensador de

água fria, manta de aquecimento, e entrada de N<sub>2</sub>. A mistura reacional foi agitada e aquecida a 80° C. Depois de cozinhar por 5 horas, o teor de NCO alcançado foi 21,56%, levemente mais alto do que o valor teórico de 21,50%. O calor foi removido e um banho de água fria/gelo foi aplicado. O produto resultante teve uma viscosidade de 2739 mPa.s a 25° C e a energia superficial do líquido foi 23,6 dinas/cm.

#### Exemplos 2-12 - Preparação de Misturas de Poli-isocianato 2-12

Outras misturas de poli-isocianato foram preparadas de um modo similar ao Exemplo 1 usando diferentes poli-isocianatos e diferentes tipos e quantidades de siloxano. O isobutanol foi usado em exemplos de comparação para mostrar que o siloxano álcool é necessário para fornecer baixa energia superficial. Os exemplos de comparação 7, 8 e 9 usam os mesmos equivalentes de álcool dos Exemplos 1, 3 e 5, respectivamente. Os detalhes dos Exemplos 1 - 12 são apresentados na tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	1 (Comp)	2 (Comp)	3	4	5	6
Poli-isocianato	3300	3300	3600	3600	3600	3600
Álcool	0411	0411	0411	0411	0411	4411
% do peso de -OH	1	2	1	2	10	1
% de Eq de -OH	0,19	0,39	0,19	0,36	1,9	0,37
% de NCO	21,56	21,21	22,31	21,99	19,82	22,52
% de SiO	0,5	1,0	0,5	1,0	4,6	0,5
Visc, cpsa25	2739	2678	1195	1280	1310	1218
Tensão superficial, dina/cm	24	24	23	23	23	25

Exemplo	7 (Comp)	8 (Comp)	9 (Comp)	10	11	12
Poli-isocianato	3300	3600	3600	3400	2410	2410
Álcool	iButanol	iButanol	iButanol	0411	0411	0411
% em peso de -OH	0,1	0,1	0,8	1	1	2
% de Eq de -OH	0,19	0,19	1,9	0,19	0,19	0,36
% de NCO	21,54	22,76	22,09	21,34	23,28	22,76

Exemplo	7 (Comp)	8 (Comp)	9 (Comp)	10	11	12
% de SiO	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0
Visc, cpsa25	3000	1242	1353	136	670	579
Tensão superficial, dina/cm	47	45	44	23	23	22

Exemplos 13 - 16 - Preparação de Composições de Revestimento de Dois Componentes

As composições de revestimento de dois componentes foram preparadas misturando as misturas de poli-isocianato apresentadas na tabela 2 com Polioli Poliéster 670 em uma relação equivalente NCO:OH de 1,05:1,00 e adicionando 0,05 g de dibutil dilaurato de estanho por cem partes de mistura de poli-isocianato/polioli. Uma barra de extração de 4 mil foi usada para extrair revestimentos em painéis de vidro. Os revestimentos foram curados durante a noite na bancada do laboratório sob condições ambientais. Os detalhes dos Exemplos 13-16 são apresentados na tabela 2.

Tabela 2

Exemplo	13 (Comp)	14	15	16
Mistura de Poli-isocianato do Exemplo	1	3	10	11
% de SiO da Mistura de Poli-isocianato	0,5	0,5	0,5	0,5
Mistura de Poli-isocianato, g	2,1	2,1	2,4	2,1
Polioli, g	5,5	5,6	5,8	5,7
Catalisador, g	0,01	0,01	0,01	0,01
Energia superficial, dina/cm	13	12	9	14
Clareza da Película	turva	clara	clara	clara

Esses exemplos demonstram que é possível preparar revestimentos claros a partir de composições de revestimento de dois componentes contendo as misturas de poli-isocianato de acordo com a invenção, que contêm grupos uretano ao contrário de grupos alofanato, já que as misturas de poli-isocianato são baseadas em aductos de poli-isocianato que são preparados a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno, contêm grupos isocia-

nurato, iminooxadiazina diona e/ou uretadiona e têm uma viscosidade em 25° C e 100% de sólidos de menos de 2000 mPa.s

Exemplos 17 - 22 - Uso de Misturas de Poli-isocianato como Concentrados

1 g de misturas de poli-isocianato apresentadas na tabela 3 foi  
 5 misturado a mão com 9 g dos poli-isocianatos não-modificados apresenta-  
 dos na tabela 3. As misturas de poli-isocianato resultantes possuíam baixos  
 valores de tensão superficial, o que demonstra que as misturas de poli-  
 isocianato de acordo com a invenção poderiam ser usadas como concentra-  
 dos para diluir poli-isocianatos não-modificados. Os detalhes são apresenta-  
 10 dos na tabela 3.

Tabela 3

Exemplo	17	18	19	20 (Comp)	21	22 (Comp)
Mistura de Poli- isocianato do Exemplo	5	5	5	9	3	8
Mistura de Poli- isocianato, g	1	1	1	1	1	1
Poli-isocianato não- modificado	3600	3200	3400	3600	3600	3600
Peso, g	9	9	9	9	9	9
% SiO da Mistura de Poli-isocianato Final	0,5	0,5	0,5	0,0	0,05	0,0
Tensão superficial, di- na/cm	22	24	23	45	24	45

Esses exemplos demonstram que as misturas de poli-isocianato  
 de acordo com a invenção podem ser diluídas com poli-isocianatos não-  
 modificados, que não continham grupos siloxano, e ainda fornecem baixa  
 15 tensão superficial. A diluição dos poli-isocianatos de comparação dos Exem-  
 plos 8 e 9 com os mesmos poli-isocianatos não-modificados não mudou a  
 alta tensão superficial.

Exemplos 23 - 28 - Preparação de Composições de Revestimento de Dois Componentes

20 Composições de revestimento de dois componentes foram pre-  
 paradas misturando-se as misturas de poli-isocianato apresentadas na tabe-

la 4 com polioli Poliéster 670 em uma relação equivalente de NCO:OH de 1,05:1,00 e adicionando-se 0,05 g de dibutil dilaurato de estanho por cem partes de mistura de poli-isocianato/polioli. Uma barra de extração de 2 mil foi usada para extrair revestimentos em painéis de poliolefina termoplástica padrão (TPO). Os revestimentos foram curados durante a noite na bancada do laboratório sob condições ambientes. Os detalhes dos Exemplos 23 - 28 são apresentados na tabela 4.

Tabela 4

Exemplo	23	24 (Comp)	25	26 (Comp)	27	28 (Comp)
Poli-isocianato do Exemplo	5	9	3	8	17	20
% SiO da Mistura de Poli-isocianato Final	4,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
Poli-isocianato, g	5	5	5	5	5	5
Catalisador, g	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Energia superficial, dina/cm	11	44	15	44	14	43

Esses exemplos demonstram que os revestimentos feitos de composições de revestimento de dois componentes contendo misturas de poli-isocianato, que foram preparadas a partir de concentrados, tinham a mesma baixa energia superficial como revestimentos feitos de composições de revestimento de dois componentes contendo misturas de poli-isocianato que foram diretamente feitas com as mesmas quantidades de grupos siloxano. Os revestimentos preparados a partir dos poli-isocianatos de comparação tiveram altas energias superficiais.

Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes anteriormente para o propósito de ilustração, entende-se que tais detalhes são unicamente para esse propósito e que variações podem ser feitas nestas pelos versados na técnica sem abandonar o espírito e escopo da invenção, exceto à medida que podem ser limitados pelas reivindicações.

## REIVINDICAÇÕES

1. Mistura de poli-isocianato,
  - i) tendo um conteúdo de diisocianato monomérico de menos de 3% do peso,
  - 5 ii) tendo um teor de grupo uretano de mais de 50% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato, e
  - iii) contendo grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) em uma quantidade de 0,002 a 50% do peso,  
em que as porcentagens anteriores são baseadas no teor de
  - 10 sólidos da mistura de poli-isocianato e sendo que os grupos siloxano são incorporados reagindo
    - a) um grupo isocianato a partir de um aducto de poli-isocianato contendo pelo menos 60% do peso baseado no peso total do aducto de poli-isocianato, de um aducto de poli-isocianato que é preparado a partir de di-
    - 15 isocianato de 1,6-hexametileno, contém grupos isocianurato, iminoxadiazina diona e/ou uretadiona e tem uma viscosidade em 25º C e 100% de sólidos de menos de 2000 mPa.s, com
    - b) um composto contendo um ou mais grupos hidroxila diretamente ligados a um átomo de carbono e um ou mais grupos siloxano para
    - 20 formar grupos uretano.
2. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 1, em que o dito composto contém um grupo hidroxila diretamente ligado a um átomo de carbono e um ou mais grupos siloxano.
3. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 1,
- 25 em que a dita mistura de poli-isocianato tem um teor de grupo uretano de mais de 70% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato.
4. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 2, em que a dita mistura de poli-isocianato tem teor de grupo uretano de mais
- 30 de 70% equivalente baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato.
5. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 1,

em que a dita mistura de poli-isocianato tem um teor de grupo uretano de mais de 90% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato.

5 6. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 2, em que a dita mistura de poli-isocianato tem um teor de grupo uretano de mais de 90% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato.

10 7. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

8. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 2, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

15 9. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 3, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

10. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 4, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

20 11. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 5, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

25 12. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 6, em que a mistura de poli-isocianato contém 0,2 a 10% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

13. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

30 14. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 2, em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

15. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 3,

em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

5 16. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 4, em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

17. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 5, em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

10 18. Mistura de poli-isocianato, de acordo com a reivindicação 6, em que a mistura de poli-isocianato contém 10 a 40% do peso baseado em sólidos de grupos siloxano.

19. Composição de revestimento de dois componentes contendo a mistura de poli-isocianato como definida na reivindicação 1, e um composto contendo grupos reativos a isocianato.

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**POLI-ISOCIANATOS DE BAIXA ENERGIA SUPERFICIAL E SEU USO EM DUAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO DE DOIS COMPONENTES**".

- 5                   A presente invenção refere-se a uma mistura de poli-isocianato i) tendo um conteúdo de diisocianato monomérico de menos de 3% do peso, ii) tendo um teor de grupo uretano de mais de 50% equivalente, baseado nos equivalentes totais de grupos uretano e alofanato, e iii) contendo grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) em uma quantidade de 0,002 a 50% do
- 10                   peso, sendo que as porcentagens anteriores são baseadas no teor de sólidos da mistura de poli-isocianato e sendo que os grupos siloxano são incorporados reagindo a) um grupo isocianato a partir de um aducto de poli-isocianato contendo pelo menos 60% do peso baseado no peso total do aducto de poli-isocianato, de um aducto de poli-isocianato que é preparado a
- 15                   partir de diisocianato de 1,6-hexametileno, contém grupos isocianurato, iminooxadiazina diona e/ou uretadiona e tem uma viscosidade em 25° C e 100% de sólidos de menos de 2000 mPa.s, com b) um composto contendo um ou mais grupos hidroxila diretamente ligados a um átomo de carbono e um ou mais grupos siloxano para formar grupos uretano. A presente inven-
- 20                   ção também se refere ao uso dessa mistura de poli-isocianato, opcionalmente na forma bloqueada, como um componente isocianato em composições de revestimento de dois componentes.