

(11) Número de Publicação: PT 947531 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C08G018/80 A

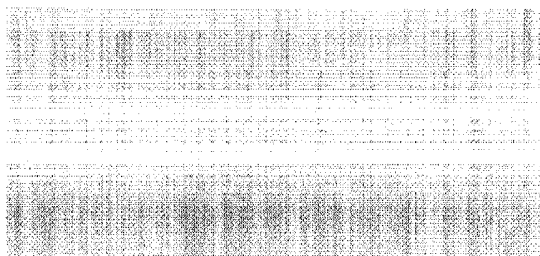
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1999.03.15	(73) Titular(es): BAYER AG - 51368 LEVERKUSEN (72) Inventor(es): EBERHARD KONIG, DR. CLAUS KOBUSCH WOLFRAM KUTTNER	DE
(30) Prioridade: 1998.03.26 DE 19813352		
(43) Data de publicação do pedido: 1999.10.06		
(45) Data e BPI da concessão: 2001.07.11	(74) Mandatário(s): ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS RUA VITOR CORDON, Nº 14 - 3º 1200 LISBOA	DE DE DE PT

(54) Epígrafe: POLI-ISOCIANATOS BLOQUEADOS POR ÉSTER MALEICO ESTABILIZADOS COM FORMALDEÍDO CONTRA ENVELHECIMENTO TÉRMICO

(57) Resumo:

POLI-ISOCIANATOS BLOQUEADOS POR ÉSTER MALEICO ESTABILIZADOS COM FORMALDEÍDO CONTRA ENVELHECIMENTO TÉRMICO



DESCRIÇÃO

" POLI-ISOCIANATOS BLOQUEADOS POR ÉSTER MALEICO ESTABILIZADOS COM FORMALDEÍDO CONTRA ENVELHECIMENTO TÉRMICO "

A invenção refere-se a poli-isocianatos bloqueados por éster maleico, que são estabilizados com formaldeído contra envelhecimento térmico. Ésteres maleicos são conhecidos desde há muito como agente bloqueantes de isocianatos (Liebigs An. Chem. 562 (1949) pág. 205 e seguintes). Uma nova variante especial deste tipo de bloqueamento é por exemplo descrito em EP-A 600 314. As vantagens de reticuladores de poli-isocianatos bloqueados com ésteres CH-acídicos consistem em que com eles são alcançadas temperaturas de reticulação de aproximadamente 100°C e que este agente bloqueador é facilmente manuseável na produção industrial.

Poli-isocianatos bloqueados com temperaturas de reticulação baixas de aproximadamente 100°C consistem então uma alternativa técnica atraente a resinas-melamina-formaldeído, quando estas não têm tendência para o envelhecimento, que é provocado pelo agente bloqueador.

É conhecido, que vernizes que endurecem-PUR-de um componente, nos quais poli-isocianatos, que estão bloqueados com éster maleico e/ou éster acetacético, na utilização, especialmente sob condições de sobre-aquecimento, tendem a forte envelhecimento. Da DE-A 19 637 334 é conhecido, que através da adição de hidrazidas e de aminas HALS não substituídas no átomo N a poli-isocianatos bloqueados se pode evitar a tendência a envelhecimento. No entanto estes isocianatos bloqueados não são então

utilizáveis em todas as áreas de envernizamento de carros.

Objectivo da invenção é pôr à disposição poli-isocianatos, que são bloqueados com ésteres CH-acídicos, que não demonstrem envelhecimento térmico.

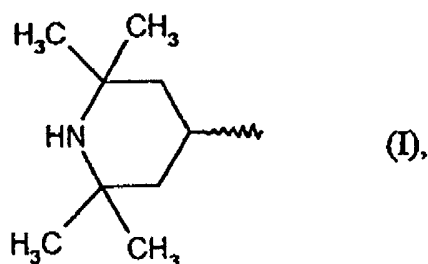
Objectivo da invenção são poli-isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos, cujos grupos isocianatos estão bloqueados com ésteres CH-acídicos e que apresentam um conteúdo de grupos isocianatos bloqueados (calculados como NCO) de no total 5 a 20, preferencialmente 7 a 15 % peso, caracterizado por, os poli-isocianatos bloqueados demonstrarem também um conteúdo, relativo ao sólido, nos seguintes compostos estabilizadas:

- A) 0,1 a 5,0 % peso formaldeído e eventualmente
- B) até 10,0 % peso de (uma mistura de) estabilizadores de 1:10 a 10:1 de compostos contendo:
 - B1) aminas HALS, cujos azotos piperidinílicos não estão substituídos e
 - B2) grupos hidrazidas.

Objectivo da invenção é também um processo para produção de poli-isocianatos bloqueados estabilizados segundo a invenção que têm

- a) 100 % em equivalente de componentes poli-isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos,
- b) 85 a 100 % em equivalentes de um agente bloqueante seleccionado do grupo de ésteres CH-acídicos,

- c) 0 a 15 % em equivalentes de compostos hidrazida integráveis,
- d) 0 a 5 % em equivalentes relativo ao poli-isocianato bloqueado, de amins com a unidade estrutural com a fórmula (I)



e

- e) 0,1 a 5,0 % peso relativo ao poli-isocianato bloqueado, de formaldeído, caracterizado por, o formaldeído ser adicionado a e) após ocorrência do bloqueamento dos componentes poli-isocianatos a).

Objectivo da invenção é finalmente a utilização de poli-isocianatos bloqueados segundo a invenção como reticuladores para compostos poli-hidroxilo orgânicos em vernizes que endurecem-PUR-1 componente, em especial para o envernizamento de Bumper, que é realizado a temperaturas de endurecimento baixas de aproximadamente 100°C.

Essencial da invenção para o reticulador poli-isocianato reivindicado é o conteúdo em formaldeído. A 100 % equivalente de poli-isocianato bloqueado são introduzidos em geral 0,05 a 0,2 mol paraformaldeído e feitos reagir. Isto são aproximadamente 0,5 a 2,0 % peso formaldeído, relativo ao poli-isocianato bloqueado. Preferencial é um conteúdo de formaldeído de 0,8 a 1,2 % peso, relativo ao poli-isocianato bloqueado.

O processo segundo a invenção é realizado da seguinte forma:

Os componentes poli-isocianato são postos juntamente com pouco solvente, por exemplo acetato de 1-metoxi-2-propilo, a aproximadamente 50°C, o éster CH-acídico, por exemplo éster maleico, é adicionado como mistura com a base, aproximadamente 2 % de uma solução de metilato de a 30 % e convertido a temperatura elevada de 60 a 90°C até todos os grupos NCO reagirem, ou seja serem bloqueados. Numa variante do processo, no qual deve ser integrado adicionalmente um estabilizador disponível através de grupos hidrazida através de grupos OH, procede-se de forma a que por exemplo 90 % em equivalentes dos componenetes poli-isocianato são bloqueados com ésteres CH-acídicos e os restantes 10 % em equivalentes de NCO reagem com os grupos OH do estabilizador hidrazida. Não havendo mais grupos NCO presentes, então é adicionado paraformaldeído, diluído em por exemplo isobutanol e uma pequena quantidade de uma base (aproximadamente 3 % relativo ao paraformaldeído), a 40 a 50°C aos poli-isocianatos bloqueados. Agita-se aproximadamente 30 minutos a 40°C e ajusta-se com aproximadamente 3 g dibutilfosfato a um valor de pH de aproximadamente 7,5 a 7,0. A esta solução podem ser adicionados adicionalmente também outros estabilizadores, por exemplo diferentes aminas HALS.

Os poli-isocianatos bloqueados e estabilizados segundo a invenção constituem soluções claras, levemente amarelas com boa estabilidade. O formaldeído essencial à invenção para estes poli-isocianatos encontra-se em forma ligada à molécula reticular. Analiticamente só podem ser medidas 0,001 % de formaldeído livre.

Nos poli-isocianatos que estão na origem dos poli-isocianatos bloqueados segundo a invenção tratam-se de vernizes poli-isocianatos conhecidos com grupos ligados de isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos e um conteúdo de isocianato de 7 a 30, preferencialmente 12 a 25 % peso.

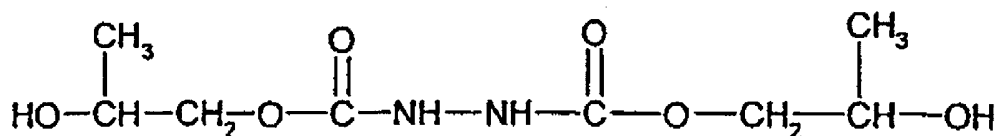
Em consideração estão os vernizes poli-isocianatos que apresentam os grupos em si conhecidos biuréticos, isocianurato e/ou uretodiona numa base de 1,6-di-isocianato-hexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclo-hexano (IPDI) e/ou bis-(4-isocianatociclo-hexil)-metano (H_{12} MDI ou seja Desmodur W / Bayer AG). Além disso podem ser utilizados como componentes poli-isocianato de partida, os vernizes poli-isocianato que contêm trimeros assimétricos, ou seja grupos de aminooxadiazina para além de grupos isocianurato e que foram preparados a partir de 1,6-di-isocianato-hexano, como descrito, por exemplo, em EP-A 798 299.

Especialmente preferidos como componentes poli-isocianato são no entanto poli-isocianatos mistos apresentando grupos isocianurato de predominantemente Desmodur W e pequenas porções de IPDI e HDI, por exemplo trimeros mistos de Desmodur W, IPDI e HDI em proporção em peso de 7:2:1.

Como componente bloqueador podemos incluir ésteres CH-acídicos, por exemplo éster dietílico de ácido maleico ou éster etílico de ácido acetacético e/ou os seus derivados metílicos, isopropílicos, isobutílicos ou terc.-butílicos. Preferidos são éster dietílico de ácido maleico ou éster etílico de ácido acetacético.

Como componente bloqueador é utilizado formaldeído, preferencialmente sob a forma de paraformaldeído.

Como componentes bloqueadores adicionais são utilizados estabilizadores conhecidos da DE-A 19 637 334. Preferidos são neste contexto hidrazidas bem acessíveis obteníveis através da adição de hidrato de hidrazina a 2 mol carbonato de propileno com a fórmula



(Peso molecular 236)

e a amina HALS não substituída no átomo N Tinuvin 770 DF® (Firma Novartis). Dos estabilizadores nomeados em primeiro lugar são utilizados aqui preferencialmente 3 a 6 % peso, dos nomeados posteriormente preferencialmente 0,5 a 1,5 % peso, respectivamente relativo ao poli-isocianato bloqueado.

Como solventes podem ser utilizados solventes inertes em relação a grupos NCO conhecidos na química dos poliuretanos, por exemplo acetato de 1-metoxi-2-propilo, Solventnaphta 100 ou acetato de butilo. Se os grupos NCO estão bloqueados, então também se utiliza preferencialmente álcoois, por exemplo isobutanol, para permitir uma esterificação com os resíduos alcóois do agente bloqueador.

A vantagem do reticulador poli-isocianato segundo a invenção, ou seja a estabilidade distintamente melhorada contra envelhecimento térmico, é demonstrada com base nos seguintes exemplos.

Exemplos

Exemplo 1 (segundo a invenção)

Este poli-isocianato bloqueado é estabilizado com 0,9 % formaldeído, relativo ao conteúdo em sólidos do poli-isocianato bloqueado e com dois outros 2 estabilizadores (comparar com DE-A 19 637 334) parcialmente

integrado ou seja misturado na solução poli-isocianato bloqueado, isto é 4,2 % de um estabilizador hidrazida e 1,0 % de uma amina HALS.

A) Produção do componente poli-isocianato

Preparação:

700,0 g (5,34 Val)	Desmodur W (Bayer AG)
200,0 g (1,80 Val)	1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclo-hexano (IPDI)
100,0 g (1,19 Val)	1,6 di-isocianato-hexano (HDI)
1000,0 g (8,33 Val)	mistura de di-isocianato, conteúdo NCO: Ber. 34,98%
-(2,92 Val)	70 % trimerização da metade dos grupos NCO presentes com aproximadamente 2,5 g solução Triton-B a 5 % em n-butanol
1000,0 g (5,41 Val)	conteúdo NCO: Gef. 22,7 %
250,0 g	acetato de metoxipropilo
1250,0 g (5,36 Val)	conteúdo NCO: Gef. 18,0 %
	Solução a 80 % de mistura de poli-isocianato contendo grupos isocianurato

Procedimento:

A mistura di-isocianato A é desgaseificada a temperatura ambiente sob agitação e vácuo (separação do dióxido de carbono dissolvido ligeiramente ácido), “arejado” com azoto e aquecido a aproximadamente 70°C. Vai-se adicionando, finamente doseado, da solução catalisadora em cima mencionada até que a reacção de trimerização comece exotermicamente. Aqui mantêm-se através de adições suplementares ocasionais de catalisador a conversão entre 80 a

86°C, até que após aproximadamente 1,5 horas o conteúdo NCO diminuiu até ao valor calculado de 22,7 %. Agora dilui-se com acetato de metoxipropilo e obtém-se uma solução amarelada, levemente turva de um verniz poli-isocianato trimerizado misturado com uma viscosidade (23°C) de aproximadamente 1000 mPa.s, um conteúdo de NCO de aproximadamente 18,0 % e um equivalente de NCO de aproximadamente 233,0 g.

B) Produção do poli-isocianato bloqueado e estabilizado

Preparação:

233,0 g (1,0 Val)	solução de poli-isocianato segundo 1A)
148,0 g (0,925 mol)	éster dietílico de ácido maleico, catalisado com 3 g solução de metilato de Na em metanol
14,2 g (0,12 Val)	o aducto hidrazina descrito no texto a partir de 1 mol de hidrato de hidrazina e 2 mol de carbonato propileno com peso molecular de 236
3,5 g	Tiuvín 770 DF (Novartis AG)
71,8 g	acetato de metoxipropilo
3,0 g (0,1 mol)	paraformaldeído, dissolvido na quantidade mencionada em seguida e 0,1 g solução Na-metilato (30 %)
118,4 g	isobutanol
3,0 g	dibutilfosfato
594,9 g (0,925 Val)	grupos NCO bloqueados

Conteúdo em sólidos:	Ber. 60%
conteúdo de NCO bloqueado	6,5%
Viscosidade (23°C):	aprox. 900 mPa.s
Aparência:	clara, Hazen 55
Equivalentes NCO (bloqueados)	645 g

Procedimento:

A solução poli-isocianato segundo etapa 1 A) é aquecida sob agitação a aproximadamente 50°C. Adiciona-se em porções a mistura de éster dietílico de ácido maleico e solução de metilato de Na. A reacção de bloqueamento é inicialmente exotérmica. Dosea-se a adicção de tal forma, que a temperatura aumente até 70°C, depois agita-se ainda durante 3 horas a aproximadamente 70°C, até que o conteúdo de NCO diminua a aproximadamente 0,85 %, calculado são 0,82 %. Depois adiciona-se o aducto hidrazina de uma vez e mistura-se 10 horas a 80°C, até que mais nenhum conteúdo de NCO seja detectável espectroscopi de IV. Deixa-se arrefecer até aproximadamente 50°C e adiciona-se a solução transparente das quantidades mencionadas anteriormente de paraformaldeído, isobutanol e solução metilato de Na e mistura-se 30 minutos a aproximadamente 40°C. De seguida é convertida com a quantidade mencionada anteriormente de ácido dibutilfosfórico. Resulta um valor de pH de 7,6.

Obtém-se uma solução transparente (número de cor Hazen aproximadamente 55) com uma viscosidade (23°C) de aproximadamente 900 mPa.s, com um conteúdo de corpo sólido calculado de 60 % e um equivalente de NCO calculado (bloqueado) de aproximadamente 645 g.

Exemplo 2 (exemplo de comparação)

Este poli-isocianato bloqueado diferencia-se do segundo a invenção (exemplo 1) apenas pela falta de paraformaldeído. O seu equivalente de NCO (bloqueado) compreende 640 g.

Exemplo 3 (exemplo de utilização, segundo a invenção)

Este exemplo demonstra a produção de vernizes transparentes através de reticuladores poli-isocianatos segundo os exemplos 1 e 2 assim como a diferença no envelhecimento térmico.

Receita de verniz transparente (partes peso)	1	2
Desmophen A 665, 65 % Lff em butilacetato / xilol, Bayer AG, copolimerizado hidroxifuncional, 1 Val OH=567 g	82,61	82,61
Óleo Baysilon OL 17, 10 % Lff em xilol, Bayer AG DBTL, 10 % Lff em acetato de metoxipropilo (MPa) Chemische Werke München	1,10	1,10
Tinuvin 1130, 10 % em MPa	5,48	5,48
Tinuvin 292, 10 % em MPa, ambas de Novartis AG	10,96	10,96
MPa	10,96	10,96
Acetato de butilo	22,81	22,16
Reticulador segundo Exemplo 2, 1 Val NCO bl. = 640 g	22,81	22,76
Reticulador segundo Exemplo 1, 1 Val NCO bl. = 645 g	93,25	-
	-	93,97
Partes peso., reticulação, NCO bloq. : OH = 1:1	250,00	250,00

Com um haltere de verniz usual no comércio é depositado numa placa de vidro um filme molhado de aproximadamente 90 µm e após arrejamento de 1 minuto / 23°C endurecido num forno de ar 30 minutos a 100°C e analisa-se o valor b (envelhecimento) dos vernizes segundo o método CieLab. Depois as mesmas placas são queimadas 30 minutos a 160°C e os valores b correspondentes são medidos novamente com o método CieLab. A diferença dos valores b, ou seja

o valor Δb para os vernizes 1 e 2 são os seguintes, em que como se sabe um valor Δb mais elevado corresponde a um maior envelhecimento:

Verniz	1 (Comparação)	2 (segundo a invenção)
Valor Δb obtido segundo o método		
CieLab entre 30'/100°C e 30'/160°C	2,6	0,5

Distingue-se que o verniz 2 com um reticulador poli-isocianato estabilizado com formaldeído apresenta um valor Δb distintamente menor de apenas 0,5.

O verniz 2 com o reticulador segundo a invenção (exemplo 1) reúne em si as seguintes vantagens:

- temperatura de endurecimento baixa de 30 minutos / 100°C
- boa resistência ao queimar, valor Δb apenas 0,5
- boas propriedades técnicas do verniz (não foram especificadas em pormenor).

Lisboa, 13 de Julho de 2001

Alberto Canelas

ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Poli-isocianatos alifáticos e / ou cicloalifáticos, cujos grupos isocianatos estão bloqueados com ésteres CH-acídicos e que apresentam um conteúdo de grupos isocianatos bloqueados (calculado como NCO) de no total 5 a 20, preferencialmente 7 a 15 % peso, caracterizados por os poli-isocianatos bloqueados apresentarem além disso um conteúdo, relativo aos sólidos, dos seguintes compostos estabilizadores:

A) 0,1 a 5,0 % peso formaldeído e eventualmente

B) até 10,0 % peso de (uma mistura de) estabilizadores de 1:10 a 10:1 em compostos contendo:

B1) aminas HALS, cujos azotos piperidinílicos não estão substituídos e

B2) grupos hidrazidas.

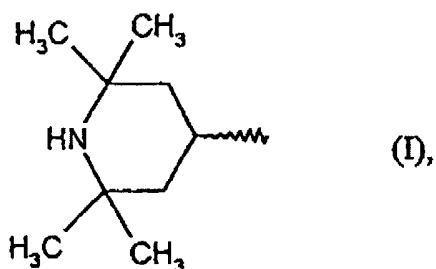
2. Processo para preparação dos poli-isocianatos bloqueados estabilizados de acordo com reivindicação 1 a partir de

a) 100 % equivalente em componentes poli-isocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos,

b) 85 a 100 % equivalente de um agente bloqueante do grupo dos ésteres CH-acídicos,

c) 0 a 15 % equivalente de ligações hidrazidas integráveis,

- d) 0 a 5 % equivalente relativo ao poli-isocianato bloqueado, de aminas com a unidade estrutural com a fórmula (I)



e

- e) 0,1 a 5,0 % peso relativo ao poli-isocianato bloqueado, de formaldeído, caracterizado por, o formaldeído ser adicionado a e) após ocorrência do bloqueamento dos componentes poli-isocianatos a).

3. Utilização dos isocianatos bloqueados segundo reivindicação 1 na preparação de revestimentos.

Lisboa, 13 de Julho de 2001

ALBERTO CANELAS
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA