

(11) *Número de Publicação:* **PT 871682 E**

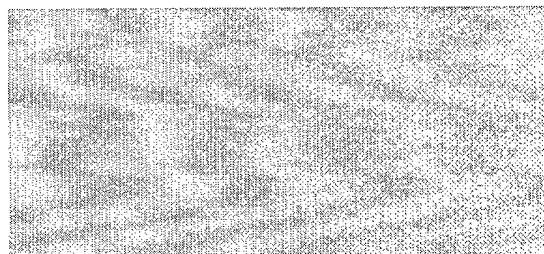
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C09D005/03 A C08K005/15 B

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1996.12.12	(73) Titular(es): AKZO NOBEL N.V. VELPERWEG 76 6824 BM ARNHEM NL
(30) Prioridade: 1996.01.02 NL 1002008	
(43) Data de publicação do pedido: 1998.10.21	(72) Inventor(es): KEIMPE JAN VAN DEN BERG KLAUS HOBEL HUIG KLINKENBERG ARIE NOOMEN MARTINUS ADRIANUS ANTHONIUS MARIA KOENRAADT NL DE NL NL NL
(45) Data e BPI da concessão: 2000.02.02	(74) Mandatário(s): ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TERMOENDURECÍVEL EM PÓ

(57) *Resumo:*





DESCRIÇÃO

“Composição de revestimento termoendurecível em pó”

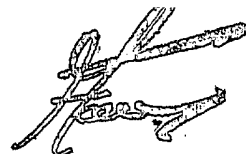
A invenção refere-se a uma composição de revestimento termoendurecível, em pó, compreendendo um polímero reactivo com epoxi para formar grupos formadores de éster e/ou de éter, um agente de reticulação pelo menos bifuncional que contém grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, aqui em seguida referidos como grupos ciclocarbonato e, opcionalmente, grupos epoxi e um catalisador.

Os revestimentos em pó possuindo a composição acima mencionada são conhecidos da JP-A-04161 465. Os agente de reticulação usados nos revestimentos em pó conhecidos são derivados de polímeros de vinilo de baixo peso molecular possuindo grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo a ele ligados covalentemente. O polímero reactivo com epoxi para formar grupos formadores de éster e/ou de éter é, da mesma forma, preferivelmente, um copolímero de vinilo contendo grupos carboxilo e/ou anidrido de ácido.

Apesar de os (co)polímeros de vinilo conhecidos darem revestimentos com uma resistência elevada, após cura, ao ataque por ácidos, tais como os presentes em chuvas ácidas, os revestimentos assim obtidos têm a desvantagem de apresentarem uma resistência claramente reduzida ao impacto.

Uma outra desvantagem dos agentes de reticulação descritos no referido fascículo de patente Japonesa é a sua distribuição de funcionalidade comparativamente vasta, resultando num número altamente variável de grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo por molécula. Além de moléculas que contém dois ou mais grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, existem moléculas que não contém nenhum ou apenas um grupo 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo. Os polímeros de vinilo sem grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo ou com apenas um grupo funcional têm um efeito adverso sobre a qualidade do revestimento.

Os revestimentos em pó conhecidos apresentam também a desvantagem de que a presença de, principalmente, polímeros de vinilo, tais como poliacrilatos, pode dar origem a problemas de compatibilidade com revestimentos em pó com base em polímeros não-vinílicos, tais como os bem conhecidos revestimentos em pó com base em poliéster com uma resina epoxi, tal como isocianurato de triglicidilo como agente de reticulação. Apesar destes polímeros não vinílicos



conhecidos produzirem geralmente revestimentos resistentes ao impacto, têm a desvantagem de, como seu agente de reticulação, se usarem quase exclusivamente resinas epoxi.

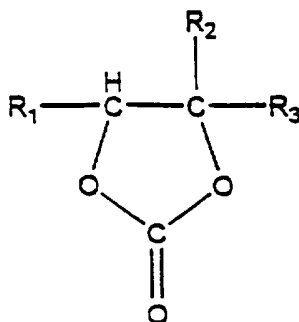
Verificou-se que a utilização de resinas epoxi, a categoria a que pertence o isocianurato de triglicidilo (TGIC) frequentemente empregue, é toxicologicamente suspeita. Há ainda uma outra desvantagem pelo facto de apenas uma porção diminuta dos compostos epoxi comercialmente disponíveis se qualificarem para utilização em revestimentos em pó, mais especificamente aqueles em forma sólida. No entanto, a maior parte dos compostos epoxi são líquidos e dão uma estabilidade de armazenagem em pó insuficiente para a utilização pretendida.

A invenção proporciona agora uma composição de revestimento em pó a qual após aplicação sobre um substrato e cura, resulta em revestimentos de elevada resistência ao impacto, que contêm um agente de reticulação que não exhibe, ou quase não exhibe, toxicidade ou mutagenicidade e, além disso não dá quaisquer problemas de armazenagem.

A invenção consiste em que, numa composição de revestimento termoendurecível em pó, do tipo conhecido mencionado no parágrafo de abertura, tanto o polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster e/ou de éter, como o agente de reticulação, são obtidos por um processo de adição não vinílica e/ou de polimerização, a quantidade de agente de reticulação calculada com base na combinação de polímero reactivo para grupos epoxi e agente de reticulação é de desde acima de 5 até 50% em peso, a quantidade de oxigénio epoxi no agente de reticulação após desbloqueamento de CO₂ corresponde a uma quantidade na gama de desde 0,4 a 20% em peso, a quantidade de catalisador é de desde 0,01 a 10% em peso, calculada com base no pó termoendurecível e o peso molecular (Mn) do agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato situa-se na gama de desde 200 a 7000.

Como regra, obtêm-se resultados satisfatórios quando o agente de reticulação tem uma funcionalidade de 2 ou superior, sendo dada preferência a uma funcionalidade na gama de 2 a 5.

A fórmula estrutural dos grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo pode ser representada como se segue:



em que R₁ tem o significado de um átomo de hidrogénio, um grupo hidrocarboneto alifático, aromático, aralifático ou cicloalifático ou grupo heterocíclico, linear ou ramificado, não substituído ou substituído com um grupo uretano, um grupo éter ou um grupo éster, possuindo 1 a 25 átomos de carbono, e R₂ e R₃ podem ser iguais ou diferentes e representam um átomo de hidrogénio ou um grupo alilo possuindo 1 a 4 átomos de carbono.

Para se obter um revestimento satisfatório as composições de revestimento em pó, de acordo com a invenção, têm que incorporar um catalisador. A quantidade de catalisador incorporado usualmente é de pelo menos 0,01 e não mais do que 10% em peso, calculada com base na mistura de partículas, reactivas umas com as outras. Quando se emprega menos do que 0,01 partes em peso de catalisador por 100 partes em peso (p/p) da mistura, o desbloqueamento tem lugar a uma temperatura tão elevada que os grupos epoxi libertados reagirão com os grupos reactivos no polímero quase imediatamente, criando o risco potencial do CO₂ formado se poder escapar apenas em parte e de o revestimento formado ter uma superfície enrugada. O emprego de mais do que 10 p/p de catalisador pode significar sacrificar a estabilidade em armazenagem do revestimento em pó. Além disso, uma quantidade tão elevada de catalisador pode afectar a qualidade final do revestimento.

Verificou-se que, em geral, se obtêm resultados óptimos quando o catalisador usado para abertura de anel para o grupo ciclocarbonato, está presente numa quantidade de 0,1 a 5 p/p por 100 p/p do pó termoendurecível.

Exemplos de catalisadores adequados para a reacção de descarboxilação, são catalisadores ácidos tais como ácido fosfónico, ácido p-toluenossulfónico e ácido dimetilsulfónico e carbonatos tais como carbonato de cálcio. No entanto, é dada preferência à utilização de sais de amónio e/ou sais de fosfónio. Como exemplos, podem ser mencionados sais de amónio quaternário tais como brometo



de tetrametilamónio, hidróxido de trimetilbenzilamónio, 2-hidroxipiridina, metóxido de trimetilbenzilamónio, cloreto de feniltrimetilamónio, brometo de feniltrimetilamónio, hidróxido de feniltrimetilamónio, iodeto de feniltrimetilamónio, tribrometo de feniltrimetilamónio, o sal de sódio de cloreto de fosfocolina, brometo de estearilamónio, iodeto de tetra-n-amilamónio, brometo de tetra-n-butilamónio, hidróxido de tetra-n-butilamónio, fosfato de tetra-n-butilamónio, tricloreto de tetra-n-decilamónio, hidróxido de tetraetilamónio, tetrafluoroborato de tetraetilamónio, brometo de acetilcolina, cloreto de alquildimetilbenzilamónio, brometo de benzilcolina, brometo de benzil-n-butilamónio, bis(tetra-n-butilamónio)dicromato e brometo de trimetilvinilamónio, sais fosfónio tais como cloreto de aliltrifenilfosfónio, cloreto de benziltrifenilfosfónio, brometo de bromometiltrifenilfosfónio, brometo de 2-dimetilaminoetiltrifenilfosfónio, brometo de etoxicarbonilfosfónio, brometo de n-heptiltrifenilfosfónio, brometo de metiltrifenilfosfónio, sulfato de tetraquis(hidroximetil)fosfónio e brometo de tetrafenilfosfónio.

Nas presentes composições de revestimento em pó, os grupos ciclocarbonato têm sempre a forma de grupos epoxi bloqueados com CO_2 (latente). Assim, após cura dos mesmos, formam-se grupos terminais, tal como se obteria se apenas fossem empregues agentes de reticulação contendo grupos epoxi. A utilização de agentes de reticulação contendo grupos epoxi em revestimentos em pó é normalmente conhecida. Os revestimentos obtidos desta forma têm geralmente excelentes propriedades. Apesar de, nas novas composições de revestimento propostas, se libertar CO_2 à medida que os grupos ciclocarbonato se decompõem, ao contrário do caso dos revestimentos em pó com isocianatos bloqueados como agente de reticulação, não há contribuição para o VOC (compostos orgânicos voláteis).

Os agentes de reticulação cujos grupos funcionais são compostos quase exclusivamente por grupos ciclocarbonato têm geralmente um ponto de fusão mais elevado do que os agentes de reticulação de composição comparável em que os grupos funcionais são compostos, quase exclusivamente, por grupos epoxi. Numa série de casos, isto abre a possibilidade de afectar as propriedades físicas, tais como o ponto de fusão, usando um agente de reticulação que tenha experimentado apenas uma substituição parcial dos grupos epoxi por grupos ciclocarbonato ou vice versa. Nesse caso, um único composto poderá conter tanto grupos ciclocarbonato como grupos epoxi. Para obter o efeito de aumento significativo do ponto de fusão, pelo menos 10% dos grupos funcionais no agente de reticulação devem ser constituídos por grupos ciclocarbonato. O remanescente



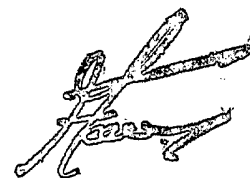
será então constituído por grupos epoxi não bloqueados. Em alternativa, pode ser empregue uma mistura de dois agentes de reticulação, sendo os grupos funcionais, num composto, constituídos quase exclusivamente por grupos ciclocarbonato, enquanto que no outro composto os grupos funcionais são constituídos quase exclusivamente por grupos epoxi. Verificou-se que, em geral, se obtêm resultados óptimos quando, pelo menos, 50% dos grupos funcionais tomam a forma de grupos ciclocarbonato e o remanescente são grupos epoxi.

A quantidade de agente de reticulação, calculada sobre a combinação de polímero reactivo para grupos epoxi e agente de reticulação, como regra, não excederá 50% em peso. A quantidade mínima a ser incorporada está usualmente acima de 5% em peso, sendo dada preferência a uma quantidade na gama de 10 a 30% em peso.

A quantidade de oxigénio de epoxi no agente de reticulação, após desbloqueamento de CO₂, corresponde geralmente a uma quantidade de pelo menos 0,4% em peso, sendo dada preferência a uma quantidade de oxigénio de epoxi de mais do que 1% em peso. Obtêm-se normalmente bons resultados usando mais do que 2% em peso de oxigénio de epoxi no agente de reticulação. Como regra, a quantidade de oxigénio de epoxi não excederá 20% em peso.

A preparação de agentes de reticulação contendo grupos ciclocarbonato é normalmente conhecida. Por exemplo, na DE-C-41 29 752, é descrito um processo para a conversão de grupos epoxi num poliepóxido com o auxílio de um 2-oxo-1,3-dioxolano de baixo peso molecular na presença de um catalisador básico, a uma temperatura na gama de 55° a 170°C e com uma razão molar de epóxido para dioxolano na gama de 10:1 a 1:20. Num método diferente, o agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato é obtido por reacção de um poliepóxido correspondente com dióxido de carbono. Num processo como descrito por Rokicki *et al.*, em J. of Appl. Pol. Sci. 41 (1990), 647-659, faz-se uso de um composto epoxi que, na presença de 1,4,7,10,13,16-hexaoxaciclo-octadecano (18-coroa-6-éter) e iodeto de potássio, é convertido no ciclocarbonato correspondente com CO₂, a uma pressão de cerca de 30 atm.

Finalmente, pode-se fazer referência a um processo tal como o revelado por Kihara *et al.*, em Macromolecules 25(1992) 4824-4825, onde o composto epoxi é convertido com CO₂ à pressão atmosférica, na presença de iodeto de sódio e opcionalmente, trifenilfosfina como catalisador. Outro processo preparativo



atractivo consiste em o agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato ser obtido por reacção de um ciclocarbonato contendo um grupo funcional com pelo menos dois grupos reactivos relativamente ao referido grupo funcional. A este respeito pode-se fazer menção a um processo em que é feito uso de um ciclocarbonato hidroxifuncional de baixo peso molecular e de pelo menos um composto difuncional contendo grupos reactivos relativamente a grupos hidroxilo. Vários compostos, pelo menos difuncionais, qualificam-se para entrar em reacção com o ciclocarbonato hidroxifuncional. Por exemplo, o ciclocarbonato hidroxifuncional pode ser condensado com um dibromoalcano ou um dicloroalcano para formar um diciclocarbonato adequado para uso directo como agente de reticulação. A substituição nucleófila de um halogeneto de alilo ou de um halogeneto de vinilbenzeno, por condensação com um ciclocarbonato hidroxifuncional resulta em ciclocarbonatos contendo grupos etilenicamente insaturados. A condensação adicional destes dois compostos chave com um silano possuindo ligações Si-H resulta em monómeros ciclocarbonato (multifuncionais) contendo silício. No entanto, é dada preferência a uma composição de revestimento em pó, na qual uma porção do pó termoendurecível é obtida por reacção de um ciclocarbonato hidroxifuncional com um poli-isocianato. Assim, o carbonato de glicerol pode ser obtido fazendo reagir glicerol com etilenocarbonato, tal como descrito em US-A-2 915 529.

O peso molecular (M_n) do agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato encontra-se na gama de 200 a 7000, preferivelmente, na gama de 300 a 2000. Obtêm-se agentes de reticulação de baixo peso molecular por reacção de um hidroxiciclocarbonato com di-, tri- ou tetraisocianatos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos, que podem ser etilenicamente insaturados ou não, tais como di-isocianato de 1,2-propileno, di-isocianato de trimetileno, di-isocianato de tetrametileno, di-isocianato de 2,3-butileno, di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de octametileno, di-isocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, di-isocianato de 2,4,4-trimetil-hexametileno, di-isocianato de dodecametileno, di-isocianato de éter ω,ω' -dipropílico, di-isocianato de 1,3-ciclopentano, di-isocianato de 1,2-ciclo-hexano, di-isocianato de 1,4-ciclo-hexano, di-isocianato de isoforona, 4-metil-1,3-di-isocianatociclo-hexano, di-isocianato de trans-vinilideno, diciclo-hexilmetano-4,4'- di-isocianato, 3,3'-dimetil-diciclo-hexilmetano-4,4'- di-isocianato, um di-isocianato de tolueno, 1,3-bis(isocianatometil)benzeno, um di-isocianato de xileno, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianatometil)benzeno, 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benzeno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil)benzeno, 4,4'-di-isocianatodifenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-di-isocianatodifenilo, 3,3'-difetil-4,4'-di-



-isocianatodifenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-di--isocianatodifenilo, 4,4'-di-isocianatodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-di--isocianatodifenilmetano, um di-isocianatonaftaleno, o aducto de 2 moléculas de um di-isocianato, por exemplo, di-isocianato de hexametileno ou di-isocianato de isoforona, para um diol tal como etilenoglicol, o aducto de 3 moléculas de di-isocianato de hexametileno para 1 molécula de água (disponível em Bayer, sob a designação comercial Desmodur N), o aducto de 1 molécula de trimetilolpropano para 3 moléculas de di-isocianato de tolueno (disponível em Bayer, sob a designação comercial Desmodur L), o aducto de 1 molécula de trimetilolpropano para 3 moléculas de di-isocianato de isoforona, compostos tais como 1,3,5-tri-isocianatobenzeno e 2,4,6-tri-isocianatotolueno e o aducto de 1 molécula de pentaeritritol para 4 moléculas de di-isocianato de tolueno. Preferivelmente, é empregue um di- ou tri-isocianato, alifático ou cicloalifático, possuindo 8-36 átomos de carbono ou um isocianurato dos di-isocianatos mencionados acima.

Os di- ou poli-isocianatos possuindo um peso molecular mais elevado, podem ser obtidos por reacção de um poli-isocianato, de peso molecular mais baixo, com um composto hidroxifuncional ou aminofuncional. Compostos aminofuncionais adequados incluem aminas alifáticas ou cicloalifáticas, possuindo pelo menos 1 e, preferivelmente 2 a 4, grupos amino primários. Exemplos de compostos amino adequados incluem etilenodiamina, propilenodiamina, etanolamina, propanolamina, butilenodiamina, pentametilenodiamina, hexametilenodiamina, decametileno- diamina, 4,7-dioxadecano-1,10-diamina, dodecametilenodiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, 7-metil-4,10-dioxatridecano-1,13-diamina, 1,2--diaminociclo-hexano, 1,4-diaminociclo-hexano, 4,4'-diaminociclo-hexilmetano, isoforonodiamina, bis-(3-metil-4-aminociclo-hexil)metano, 2,2-bis-(4-aminociclo-hexil)propano, nitrilotri(etanamina), poliéterpoliaminas, por exemplo as conhecidas sob a designação comercial Jeffamine® ex Huntsman, bis-(3-aminopropil)metilamina, 3-amino-1-(metilamino)propano, 3-amino-1-(ciclo-hexilamino)propano, N-(2-hidroxietil)etilenodiamina, e poliaminas de fórmula $H_2N-(R_2-NH)_n-R_1-NH_2$ em que o grupo R_1 e os n grupos R_2 , que podem ser iguais ou diferentes, representam um grupo alquileno possuindo 2-6, preferivelmente, 2-4, átomos de carbono e n é um número de 1-6, preferivelmente 1-3. O grupo alquileno pode também ser um grupo cicloalquileno ou um grupo alquileno possuindo um átomo de oxigénio de éter. As polialquileno-poliaminas típicas incluem dietilenotriamina, dipropilenotriamina e dibutilenotriamina. O composto amino tem preferivelmente uma natureza cicloalifática e possui 5-15 átomos de carbono, tal como isoforonodiamina, 4,4'-

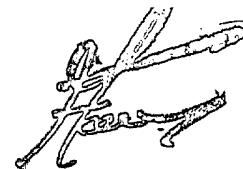


-diciclo-hexilmetanodiamina e 3,3'-dimetil-4,4'-diciclo-hexilmetanodiamina.

Os compostos hidroxifuncionais adequados incluem polióis alifáticos ou cicloalifáticos possuindo pelo menos 1, preferivelmente 2 a 4, grupos hidroxilo. Exemplos de compostos de hidroxilo adequados incluem etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, tetrametilenodiol, neopentilglicol, hexametilenodiol, ciclo-hexanodiol, bis-(4-hidroxiciclo-hexil)metano, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, tri-(2-hidroxietil)isocianurato e pentaeritritol. Polióis hidroxifuncionais adequados e outros compostos de hidroxilo adequados, tais como poliésterdióis e poliéster-polióis e poliéter-dióis e poliéter polióis, foram revelados int. al., em H. Wagner e H.F. Sarx. Lackkunstharze, 5ª ed. (Munique: Carl Hanser Verlag, 1971). Os poliésteres hidroxifuncionais adequados têm um número de hidroxilo entre 5 e 200 mg KOH/g, um número ácido < 10 mg KOH/g e uma funcionalidade média de pelo menos 2. Os poliésteres podem ser cristalinos, mas são preferidos poliésteres amorfos. Qualificam-se também para utilização, misturas de poliésteres amorfos e cristalinos. Estes podem ser obtidos da maneira convencional, por esterificação ou transesterificação, opcionalmente na presença de um catalisador, tal como óxido de dibutilestanho ou titanato de tetrabutilo, ácidos policarboxílicos, tais como ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido piromelítico, ácido trimelítico, ácido 3,6-dicloroftálico, ácido tetracloroftálico ou os seus anidridos ou equivalentes formadores de ésteres com dióis alifáticos, tais como etilenoglicol, propano-1,2-diol, butano-1,2--diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 (neopentilglicol), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, 1,4-dimetilolciclo-hexano, 2,2-[bis-(4-hidrociclo-hexil)]-propano, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, e 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)]fenilpropano, bem como quantidades mais pequenas de polióis, tais como glicerol, hexanotriol, sorbitol, pentaeritritol, trimetilolpropano e tri-(2-hidroxietil)isocianurato. Adicionalmente, podem-se incluir ácidos gordos de óleo de linhaça e de óleo de soja.

Os poliuretanos adequados são derivados de um ou mais dos di-, tri- ou tetraisocianatos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos acima mencionados, os quais podem ser etilenicamente insaturados ou não, e de um ou mais dos compostos de hidroxilo acima mencionados.

A preparação de poliuretanos possuindo grupos terminados com isocianato processa-se geralmente da seguinte forma. A razão de equivalência molar do número de grupos hidroxilo para o número de grupos isocianato é usualmente



seleccionada na gama de 0,1:1 a 2:1 a uma temperatura de reacção de 30° a 200°C, preferivelmente, desde 60° a 150°C, e a um tempo de reacção entre 5 minutos e 10 horas, preferivelmente entre 30 minutos e 5 horas. A reacção é normalmente levada a cabo na presença de um solvente tal como xileno, tolueno, tetra-hidrofurano e acetato de butilo. A preparação do agente de reticulação por reacção do hidroxiciclocarbonato com o poli-isocianato processa-se analogamente. Se se desejar, o grupo hidroxilo do hidroxiciclocarbonato pode ser substituído por outros grupos reactivos tais como halogéneo (cloro, bromo, iodo), tosilato, ou certos ésteres sulfonato. A substituição de um grupo reactivo, por exemplo um cloreto, por outro abre a possibilidade de se dar uma reacção com um grupo que não um reactivo em relação a um grupo hidroxilo. Como exemplo, pode ser mencionada a reacção de um ciclocarbonato cloreto-funcional com um composto contendo grupos hidroxilo fenólicos tais como presentes em, por exemplo, hidroquinona ou bisfenol A.

Os agentes de reticulação utilizados em composições de revestimento em pó, de acordo com a invenção, podem também ser obtidos por transesterificação de um poli(éster alquílico) com um ciclocarbonato hidroxifuncional. Poli(ésteres alquílicos) adequados podem ser obtidos pela adição nucleófila de carbaniões a compostos de carbonilo α,β -insaturados. Também são adequados poliésteres terminados em éster alquílico, derivados de qualquer um dos ácidos policarboxílicos, polióis e/ou dos seus equivalentes formadores de éster, acima mencionados. Um outro exemplo a ser mencionado é a conversão de fumarato de dietilo e de malonato de dietilo no éster tetraetílico de ácido 1,1,2,3-propanotetracarboxílico. A transesterificação com um ciclocarbonato hidroxifuncional dará então um agente de reticulação ciclocarbonato-funcional.

Em alternativa, um agente de reticulação ciclocarbonato-funcional pode ser obtido por transesterificação de um ciclocarbonato hidroxifuncional, com compostos contendo grupos aminoformaldeído, por exemplo uma resina de ureia ou resina de melamina.

Uma vasta gama de polímeros que reagem com epoxi para formar grupos formadores de éter ou formadores de éster, qualifica-se para utilização nas composições de revestimento em pó termoendurecíveis, de acordo com a invenção. Polímeros adequados podem conter, int. al., grupos carboxilo, epoxi, oxetano, hidroxilo, anidrido carboxílico, ácido fosfórico, ácido fosforoso e/ou tiol. É dada preferência a polímeros que possuam grupos livres hidroxilo, anidrido

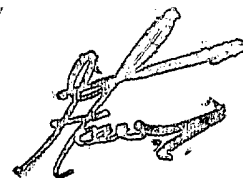


carboxílico, oxetano ou carboxilo. O polímero, nesse caso, pode ser um poliéster, um poliéter, um poliuretano ou um policarbonato, sendo dada preferência a poliésteres e poliuretanos.

O peso molecular médio em número (M_n), geralmente encontra-se na gama de 800 a 10 000, preferivelmente, na gama de 1500 a 7000. A este peso molecular, a gama de fluxo encontra-se geralmente entre 100° e 200°C. A temperatura de transição vítrea é normalmente seleccionada na gama de 20° a 120°C, mas usualmente é superior a 30°C, preferivelmente superior a 60°C.

Os poliésteres carboxilo-funcionais adequados têm um número ácido entre 5 e 100 mg KOH/g, uma temperatura de transição vítrea entre 30° e 90°C e um número de hidroxilo na gama de 0 a 10 mg KOH/g. Os poliésteres carboxilo-funcionais podem ser obtidos da maneira convencional, convertendo um ácido policarboxílico, ou seu equivalente formador de éster, essencialmente aromático, com um diol alifático ou cicloalifático, ou seu equivalente formador de éster. Exemplos de ácidos policarboxílicos são o ácido ftálico, o ácido isoftálico, o ácido tereftálico, o ácido piromelítico, o ácido trimelítico, o ácido 3,6-dicloroftálico e o ácido tetracloroftálico. É dada preferência, neste caso, a um poliéster de que 50, preferivelmente 70% em moles do componente ácido, são constituídos por ácido isoftálico e/ou ácido tereftálico. Além disso, podem estar presentes outros ácidos policarboxílicos, tais como ácido tetra-hidroftálico, ácido hexa-hidroftálico, ácido malónico, ácido hexa-hidroendometileno-tetra-hidroftálico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido gordo dimérico, ácido adípico, ácido succínico e ácido maleico numa quantidade de não mais do que 30, preferivelmente 20% em moles, da quantidade total de ácido carboxílico. Podem também incorporar-se ácidos hidroxicarboxílicos e/ou lactonas nos poliésteres. Como exemplos, podem ser mencionados o ácido 12-hidroxiesteárico, a ϵ -caprolactona e o éster de ácido hidroxipiválico de neopentilglicol. Adicionalmente, podem estar presentes pequenas quantidades de um ácido monocarboxílico, tal como o ácido benzóico, o ácido terc-butilbenzóico, o ácido hexa-hidrobenzóico e ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados.

O componente diol é essencialmente constituído por dióis alifáticos tais como etilenoglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,4-diol, butano-1,3-diol, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 (neopentilglicol), hexano-2,5-diol, hexano-1,6-diol, dietilenoglicol, 2,2-[bis(4-hidrociclo-hexil)]propano, 1,4-dimetilolciclo-hexano, dipropilenoglicol e 2,2-bis[4-(2-hidroxietoxi)]fenilpropano,



assim como, opcionalmente, pequenas quantidades de polióis possuindo uma funcionalidade >2 , tais como glicerol, hexanotriol, pentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano e tri-(2-hidroxietil)isocianurato. Em vez de polióis é possível empregar compostos epoxi. O componente álcool contém, preferivelmente, pelo menos 50% em moles de neopentilglicol.

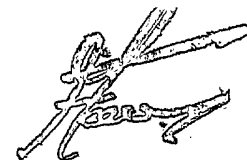
Compostos contendo grupos amino podem também ser incorporados nos poliésteres. Como exemplos, podem ser mencionados hexano-1,6-diamina, butano-1,4-diamina e ϵ -caprolactama. O composto contendo grupo amino pode substituir pelo menos parte dos polióis. O poliéster contendo grupos amida obtido desta maneira tem uma T_g aumentada e as composições de revestimento em pó contendo o referido poliéster, têm propriedades de pulverização melhoradas.

Após a preparação do poliéster carboxilo-funcional, a uma temperatura de cerca de 240°C e arrefecimento a uma temperatura de cerca de $190\text{--}200^\circ\text{C}$ é possível adicionar um catalisador de cura, o qual pode estar na forma de um lote dedicado, incluindo opcionalmente outros aditivos, ou não. Em alternativa, o catalisador pode ser adicionado à medida que o poliéster é misturado com o agente de reticulação numa extrusora, em simultâneo com pigmentos e cargas.

Os catalisadores que se qualificam, de acordo com a invenção, para a abertura do anel de compostos epoxi, formados a partir dos grupos ciclocarbonato, são idênticos aos utilizados para a cura de resinas epoxifuncionais com ácido, epoxi-epoxi e epoxi com anidrido. Contêm normalmente grupos amino terciários, grupos nucleófilos básicos e sais de amónio quaternários.

Exemplos de classes adequadas de catalisadores são N-dialquilaminapiridinas, aminas terciárias, derivados de imidazolo, guanidinas e compostos amino cíclicos. Se se desejar, os catalisadores podem ser bloqueados. Exemplos específicos de catalisadores adequados são N-dimetilaminopiridina, benzotriazol, trietilamina, trifenilamina, 4,5-difenilimidazol, 1-etilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, tetrametilguanidina, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno e 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]dec-5-eno.

Os mesmos compostos, que se qualificam para utilização para abertura de anel de grupo ciclocarbonato, podem ser empregues como sais de amónio quaternário.

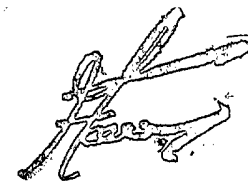


Para fazer reagir os grupos epoxi formados a partir dos grupos ciclocarbonato com um anidrido carboxílico, pode-se utilizar um catalisador azotado, do tipo acima mencionado. Para fazer reagir os grupos epoxi formados a partir dos grupos ciclocarbonato com compostos possuindo uma funcionalidade hidroxilo, pode-se empregar um ácido de Lewis forte. Adicionalmente, pode ser usado um agente de cura extra, por exemplo um anidrido carboxílico. Para fazer reagir um grupo epoxi, formado a partir de um grupo ciclocarbonato, com outro grupo epoxi assim formado, pode-se utilizar um ácido de Lewis forte, proporcionando geralmente um agente de cura adicional resultados superiores. Os agentes de cura que podem ser utilizados, em adição aos agentes de cura contendo grupos ciclocarbonato, pertencem ao grupo dos polianidridos, hidrazidas e/ou polifenóis. A quantidade de catalisador geralmente varia entre 0,01 e 10% em peso, preferivelmente entre 0,1 e 5% em peso, calculada sobre a quantidade de ligante.

Evidentemente, as presentes composições de revestimento em pó podem também conter os pigmentos, cargas, agentes niveladores e estabilizantes usuais. Pigmentos adequados incluem pigmentos orgânicos, tais como dióxido de titânio, sulfureto de zinco, óxido de ferro e óxido de crômio, bem como pigmentos orgânicos, tais como compostos azo. Exemplos de cargas adequadas incluem óxidos, silicatos, carbonatos e sulfatos metálicos.

Além disso, as composições de revestimento em pó podem incluir estabilizantes, tais como anti-oxidantes primários e secundários e estabilizantes UV, tais como quinonas, fenóis estericamente impedidos, fosfonitos, fosfitos, tioéteres e compostos HALS. Para obter revestimentos de pó, de estabilidade adequada durante a cura, os anti-oxidantes primários são adicionados numa quantidade correspondente a 0,1 a 2% em peso da composição ligante.

Exemplos de meios desgaseificantes, adequados para utilização, são a benzoína e o ciclo-hexano-dimetanol-dibenzoato. Exemplos de agentes niveladores são acrilatos de polialquilo, compostos fluorocarboneto e óleo de silicone. Outros aditivos compreendem os utilizados para otimizar as condições de pulverização, tais como aminas terciárias estericamente impedidas. O ligante carboxilo-funcional pode ser misturado com o agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato, os pigmentos e outros ingredientes, numa extrusora a uma temperatura na gama de 90° a 130°C e curado após deposição electrostática, a uma temperatura na gama de 140° a 250°C sob a influência do catalisador convencional. A composição



de revestimento em pó, de acordo com a invenção, pode também ser aplicada sobre um substrato por meio de uma pulverização electrostática ou a partir de uma dispersão aquosa, seguida de cura a uma temperatura na gama de 140° a 250°C. Durante o processo de cura o pó fundirá e fluirá então através do substrato para formar uma película ligada uniforme.

As composições de revestimento em pó de acordo com a invenção, podem ser aplicadas, quer em estado seco, quer a partir de uma dispersão aquosa, sobre uma vasta gama de substratos, tais como materiais sintéticos, madeira, metal e vidro. A invenção será mais completamente elucidada com referência aos exemplos que se seguem os quais, evidentemente, são apresentados para uma melhor compreensão da invenção e não devem ser entendidos, de forma alguma, como limitativos.

Exemplo I

Preparação de tris(2-oxo-1,3-dioxolanil-4-metil)isocianurato (TGIC-carbonato)

Numa autoclave de 3 litros equipada com um agitador, uma admissão e uma exaustão de gás, uma camisa de aquecimento e um termopar, carregaram-se 500 g de isocianurato de triglicidilo (TGIC) (Araldit PT810, ex Ciba Geigy), 1500 g de N,N-dimetilformamida (DMF) e 5 g de iodeto de tetrabutylamónio. A mistura foi aquecida, com agitação, a 50°C em 2 horas, com formação de uma mistura reaccional homogénea. Em seguida, a autoclave foi passada ("flushed") com dióxido de carbono, após o que a mistura foi aquecida a 120°C e a pressão de CO₂ aumentou para 10 bar. A autoclave foi mantida nestas condições durante 6 horas, até não haver mais absorção de CO₂. Após arrefecimento até à temperatura ambiente e alívio da pressão, a mistura reaccional líquida homogénea foi transferida para um balão de fundo redondo, após o que se removeram 3/4 da DMF sob pressão reduzida. O líquido remanescente foi precipitado por derrame sobre 3 litros de uma solução aquosa vigorosamente agitada. Após filtração, o líquido amarelo pálido foi lavado com água quente e em seguida seco in vacuo. O pó branco resultante (TGIC-carbonato) tinha as seguintes propriedades:

Índice de epóxido : 1,5 mg KOH/g

Gama de fusão : 229-239°C

Análise de infra-vermelhos: sinal de ciclocarbonato a 1810 1/cm.

Exemplo II

Preparação de uma composição de revestimento em pó com base num poliéster carboxilo-funcional e no agente de reticulação do Exemplo I

Numa extrusora, misturaram-se 498 g de um poliéster possuindo grupos terminados com carboxilo (Uralac P2220 ex DSM Resins), com um número ácido de 52 mg KOH/g, 102 do agente de reticulação do Exemplo I e 30 g de brometo de etiltrifenilfosfónio, a 110°C, com 7 g de agente nivelador (Resiflow PV 88 ex Vorlée) e 5 g de benzoína. Após arrefecimento, o extrudido foi pulverizado e crivado num crivo possuindo uma dimensão de malha de 80 μ . A Tg do pó foi de 55°C. O pó foi curado durante 10 minutos a 200°C, obtendo-se uma camada de revestimento uniforme.

Exemplo III

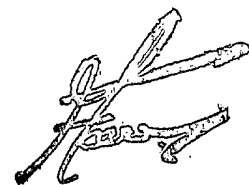
Preparação de um agente de reticulação com base em carbonato de glicerol e num composto contendo isocianato

Uma mistura formada por 366 g (1,5 equivalentes molares) do trimero de diisocianato de isoforona (Vestanat® IPDI-T1890/100%, ex Huls), 225 g de acetato de butilo e 0,75 g de dilaurato de dibutilestanho, foi aquecida a 70°C. Em seguida, adicionaram-se gota a gota à mistura reaccional, durante um período de 1 hora 177,2 g (1,5 equivalentes molares) de carbonato de glicerol (ex Huntsman). A temperatura foi então mantida a 70°C durante mais 1 hora. Após 1 hora a espectroscopia de infra-vermelho já não revelou qualquer isocianato. O solvente orgânico foi removido por destilação sob pressão reduzida. O produto era um sólido incolor que fundiu a cerca de 130-135°C.

Exemplo IV

Preparação de um poliéster carboxilo-funcional

Num vaso reaccional equipado com um agitador, um termómetro e uma unidade de destilação, carregaram-se 800 g (9,6 equivalentes molares) de ácido tereftálico, 534 g (10,2 equivalentes molares) de neopentilglicol, 16 g (0,36 equivalentes molares) de trimetilolpropano e 1,5 g de óxido de dibutilestanho.



Com agitação e passagem de azoto, a temperatura foi lentamente aumentada para 240°C, sendo a água descarregada. A reacção foi prosseguida até o poliéster ter um número ácido <10 mg KOH/g. Em seguida, num segundo passo, adicionaram-se 150 g (1,8 equivalentes molares) de ácido isoftálico, após o que o processo de esterificação continuou até se obter um polímero com um número ácido de 40 mg KOH/g. A resina resultante tinha as seguintes propriedades:

Índice de acidez 39,5 mg KOH/g

Funcionalidade 2,25

Tg 69°C

Exemplo V

Preparação de uma composição de revestimento em pó com base no poliéster carboxilo-funcional do Exemplo IV e no agente de reticulação de acordo com o Exemplo III

Numa extrusora, misturaram-se 480 g do poliéster possuindo grupos terminados com carboxilo do Exemplo IV, 120 g do agente de reticulação de acordo com o Exemplo III e 24 g de brometo de etiltrifenilfosfónio, a 110°C, com 7 g de poliacrilato como agente nivelador (Resiflow PV 88 ex Worlée) e 5 g de benzoína. Após arrefecimento, o extrudido foi pulverizado e crivado num crivo possuindo uma dimensão de malha de 80 µ. A Tg do pó foi de 60°C. O pó foi curado durante 10 minutos a 200°C, obtendo-se uma camada de revestimento uniforme, com 55 µ de espessura. A resistência ao impacto deste revestimento foi determinada de acordo com ASTM D 2794-93 e verificou-se ser maior do que 80 kg.cm.

Exemplo VI

Preparação de uma composição de revestimento em pó com base num poliéster carboxilo-funcional, num agente de reticulação contendo grupos epoxi e num agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato

Numa extrusora, misturaram-se 577 g de um poliéster contendo grupos carboxilo (Crylcoat 801 ex UCB), com um número ácido de 32 mg KOH/g, 47 g de um agente de reticulação contendo grupos epoxi (Araldite PT910 ex Ciba Geigy), 21 g do agente de reticulação do Exemplo I e 24 g de um catalisador dedicado (Crylcoat 164 ex UCB), a 110°C, com 10 g de benzoína, 8 g de agente nivelador

(Resiflow PV 88 ex Vorlée) e 287 g de pigmento tipo Kronos 2310. Após arrefecimento, o extrudido foi pulverizado e crivado num crivo possuindo uma dimensão de malha de 80 μ . A Tg do pó foi de 54°C. O pó foi curado a 200°C durante 10 minutos.

A resistência ao impacto do revestimento curado, determinada de acordo com ASTM 02794-93 foi superior a 80 kg.cm. Obteve-se um revestimento uniforme sem defeitos superficiais.

Exemplo VII

Teste de mutagenicidade

No exemplo abaixo a mutagenicidade de um agente de reticulação com base em ciclocarbonato é comparada com a mutagenicidade de TGIC. As seguintes orientações foram seguidas na comparação:

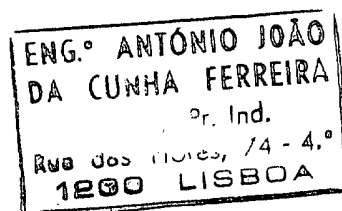
- Organisation for Economic Co-operation and development (OECD), directiva 471: "Genetic Toxicology: Salmonella typhimurium Reverse Mutation Assay", (adoptado em 26 de Maio de 1983),
- European Economic Community (EEC) Directiva 92/69/EEC. Anexo V da Directiva EEC 67/548/EEC, Parte B: Methods for the Determination of Toxicity; B.14 "Other Effects-Mutagenicity: Salmonella typhimurium-Reverse Mutation Assay" Publicação EEC nº L383 (adoptada em Dezembro de 1992).

Estudos de um certo tipo de Salmonella, levados a cabo de acordo com estas orientações, demonstraram claramente que, ao contrário de TGIC, o agente de reticulação do Exemplo I não tem quaisquer propriedades mutagénicas.

Lisboa, 26. ABR. 2000

Por AKZO NOBEL N.V.
- O AGENTE OFICIAL -


O ADJUNTO





REIVINDICAÇÕES

1 - Composição de revestimento termoendurecível em pó compreendendo um polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster e/ou formadores de éter e, pelo menos, um agente de reticulação bifuncional, que contém grupos 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo, aqui em seguida referidos como grupos ciclocarbonato, e, opcionalmente, grupos epoxi e um catalisador, caracterizada por, tanto o polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster e/ou formadores de éter, como o agente de reticulação serem obtidos por um processo de adição não vinílica e/ou de polimerização, por a quantidade de agente de reticulação, calculada com base na combinação de polímero reactivo para grupos epoxi e agente de reticulação ser de desde acima de 5 até 50% em peso, por a quantidade de oxigénio epoxi no agente de reticulação, após desbloqueamento de CO₂, corresponder a uma quantidade na gama de desde 0,4 a 20% em peso, por a quantidade de catalisador ser de desde 0,01 a 10% em peso, calculada com base no pó termoendurecível e por o peso molecular (Mn) do agente de reticulação, contendo grupos ciclocarbonato, se situar na gama de desde 200 a 7000.

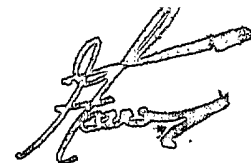
2 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o catalisador, usado para abertura do anel para o grupo ciclocarbonato, estar presente numa quantidade de 0,1 a 5 partes em peso por 100 partes em peso do pó termoendurecível.

3 - Composição de revestimento em pó,, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o agente de reticulação, contendo grupos ciclocarbonato, ser obtido por reacção de um poliepóxido correspondente com dióxido de carbono.

4 - Composição de revestimento em pó de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o agente de reticulação contendo grupos ciclocarbonato ser isocianurato de tris(2-oxo-1,3-dioxolanil-4-metilo) que é obtido por reacção de isocianurato de triglicidilo com dióxido de carbono.

5 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o agente de reticulação, contendo grupos ciclocarbonato, ser obtido por reacção de um ciclocarbonato contendo um grupo funcional com pelo menos dois grupos reactivos em relação ao referido grupo funcional.

6 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 5,



caracterizada por o agente de reticulação, contendo grupos ciclocarbonato, ser obtido por reacção de um ciclocarbonato contendo grupos OH com um poli-isocianato.

7 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada por o poli-isocianato ser o produto da reacção de um composto hidroxifuncional com um poli-isocianato de baixo peso molecular.

8 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster ou formadores de éter, compreender grupos que pertencem ao grupo dos carboxilos, anidridos e/ou hidroxilos.

9 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster ou formadores de éter ser seleccionado de entre o grupo de poliésteres e/ou poliuretanos contendo hidroxilo, carboxilo e/ou anidrido carboxílico.

10 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a temperatura de transição vítrea T_g do polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster ou formadores de éter, estar entre 20° e 120°C.

11 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada por o polímero ser um poliéster possuindo um número ácido entre 5 e 100 mg KOH/g, um número de hidroxilo entre 0 e 10 mg KOH/g e uma T_g entre 30° e 90°C.

12 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o peso molecular (M_n) do polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster ou formadores de éter se encontrar na gama de 800 a 10 000.

13 - Composição de revestimento em pó, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o peso molecular (M_n) do polímero que reage com epoxi para formar grupos formadores de éster ou formadores de éter se encontrar na gama de 1500 a 7000.

14 – Utilização de uma composição de revestimento em pó, de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores, caracterizada por aquela ser aplicada sobre um substrato por meio de pulverização electrostática, seguida de cura a uma temperatura na gama de 140° a 250°C.

15 - Utilização de uma composição de revestimento em pó de acordo com uma ou mais das reivindicações 1-13, caracterizada por aquela ser aplicada sobre um substrato a partir de uma dispersão aquosa, seguida de cura a uma temperatura na gama de 140 a 250°C.

Lisboa, 26. ABR. 2000

Por AKZO NOBEL N.V.
- O AGENTE OFICIAL -



O ADJUNTO

ENG.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Oj. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74 - 4.º
1200 LISBOA