



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

(21) **PI0710502-9 A2**

(22) Data de Depósito: 30/03/2007
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



* B R P I 0 7 1 0 5 0 2 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C09D 175/16 2006.01
C08G 18/67 2006.01
C08G 18/75 2006.01
C08G 18/08 2006.01
C08G 18/12 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL POR RADIAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO E PARA A PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO REVESTIDO**

(30) Prioridade Unionista: 14/04/2006 EP 060079217

(73) Titular(es): Cytec Surface Specialties, S.A.

(72) Inventor(es): Dirk Bontinck, Jean-Claude Van Overvelt, Michel Tielemans

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007053109 de 30/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/118781 de 25/10/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL POR RADIAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO E PARA A PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO REVESTIDO. A invenção refere-se a uma composição aquosa curável por radiação composta de um pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido da reação de um poliisocianato, opcionalmente um poliol, pelo menos um composto hidrofílico contendo pelo menos um grupo reativo capaz de reagir com os grupos isocianato, que é capaz de fazer com que o pré-polímero de poliuretano seja dispersável em meio aquoso diretamente ou após a reação com um agente neutralizante para produzir um sal, um composto metacrilado contendo pelo menos 2 grupos reativos capazes de reagirem com grupos isocianato e um composto metacrilado contendo essencialmente um grupo reativo capaz de reagir com grupos isocianato, a referida composição sendo constituída de uma quantidade de grupos metacrilados etilicamente polimerizáveis com pelo menos três meq por grama.



PI0710502-9

COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL POR RADIAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO E PARA A PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO REVESTIDO”

5 A invenção refere-se a composições aquosas de poliuretano curáveis por radiação, especialmente adequadas para a produção de revestimentos altamente resistentes a arranhões.

10 As dispersões de poliuretano curáveis por radiação são conhecidas há muito tempo para a produção de revestimentos para substratos diferentes, tais como madeira, plásticos e metal, que mostram uma boa resistência mecânica e química, assim como alguma flexibilidade.

15 As poliuretanos etilenicamente insaturadas têm sido preparadas a partir da extensão de cadeia de pré-polímeros de poliuretano etilenicamente insaturados terminados em isocianato com poliaminas. Os polímeros resultantes geralmente apresentam um peso molecular elevado e
20 contêm segmentos rígidos de uréia que usualmente resultam em dispersões com uma temperatura elevada mínima de formação de filme e portanto requerem o uso de auxiliares coalescentes. As poliuretanos etilenicamente insaturadas também podem ser feitas a partir do capeamento final de um pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato com um monômero especialmente metacrilado etilenicamente insaturado.

25 Uma desvantagem destas composições conhecidas e curáveis por radiação é a sua limitação para a produção de alta reatividade, o que faz com que as mesmas sejam menos adequadas para aplicações onde é requerida uma velocidade elevada ou uma cura com baixo consumo de energia. Elas também são menos adequadas para a preparação de revestimentos pigmentados nos quais a presença dos pigmentos reduz a penetração da luz UV e limita uma boa cura no interior. Estas composições geralmente não permitem a obtenção de revestimentos que apresentem uma dureza final, resistência a arranhões e resistência a sujeira elevadas.

Verificou-se agora dispersões de poliuretano curáveis por radiação que superam estes problemas.

Assim sendo, a presente invenção refere-se a uma composição aquosa curável por radiação que é composta de:

- 5 - pelo menos um pré-polímero de poliuretano metacrilado (A) obtido da reação pelo menos de um composto de poliisocianato (i), opcionalmente pelo menos um poliol (ii), pelo menos um composto hidrofílico (iii) contendo pelo menos um grupo reativo capaz de reagir com os grupos isocianato que é capaz de fazer com que o pré-polímero de poliuretano
- 10 que é dispersável em meio aquoso diretamente ou após a reação com um agente neutralizante produza um sal, pelo menos um composto metacrilado contendo pelo menos 2 grupos reativos capazes de reagirem com os grupos isocianato, pelo menos um composto metacrilado (v) contendo essencialmente um grupo reativo capaz de reagir com os grupos isocianato; e
- 15 - opcionalmente, pelo menos um composto etilenicamente insaturado (B), onde a referida composição é constituída de uma quantidade de grupos metacrilados e, opcionalmente, polimerizáveis, etilenicamente insaturados, com pelo menos três meq por peso total em g de (i), (ii), (iii), (v) e (B).

20 Grupos polimerizáveis etilenicamente insaturados significam designar-se na presente invenção as ligações duplas carbono-carbono as quais, sob a influência de radiação e/ou de um (foto)iniciador podem sofrer uma polimerização radical. Os grupos polimerizáveis etilenicamente insaturados geralmente são selecionados de grupos metacrílicos e alílicos, de

25 preferência, grupos metacrílicos, mais de preferência, grupos acrílicos. Na presente invenção, o termo "metacrílico" deve ser entendido como incluindo tanto compostos ou derivados acrílicos como metacrílicos, assim como misturas dos mesmos.

As composições de acordo com a invenção são caracterizadas

por um alto nível de grupos metacrilados, e opcionalmente, polimerizáveis, etilenicamente insaturados; elas contêm pelo menos 3 meq de metacrilados e, opcionalmente, grupos polimerizáveis etilenicamente insaturados por peso total em g dos compostos (i), (ii), (iii), (iv), (v) e (B).

5 A quantidade de grupos metacrilados etilenicamente insaturados usualmente é medida através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear e é expresso em meq por grama de material sólido. Uma amostra da composição é secada durante 1 dia na temperatura ambiente e 12 h a 60°C e então é dissolvida em N-metilpirrolidinona. A amostra é submetida à

10 análise ¹H-RMN para medir a concentração molar de grupos metacrilados etilenicamente insaturados utilizando-se 1,3,5-bromobenzeno como o standard interno. A comparação entre o pico atribuído a prótons aromáticos do standard interno e os picos atribuídos às duplas ligações metacriladas etilenicamente insaturadas permite o cálculo da concentração molar dos

15 grupos metacrilados etilenicamente insaturados de acordo com a formula $(A \times B)/C$ onde A é a integração das duplas ligações ¹H produzidas pela amostra, B é o número de mols do standard interno na amostra e C é a integração de ¹H produzida pelo standard interno. Alternativamente, a quantidade de grupos metacrilados etilenicamente insaturados também pode ser medida através de

20 um método de titulação, após a adição de um excesso de sulfato dibrometo de piridínio nos referidos grupos insaturados (dentro de ácido acético glacial como solvente e acetato de mercúrio como o catalisador). O referido excesso libera iodo na presença de iodeto de potássio e o iodo é então titulado com tiosulfato de sódio.

25 De preferência, a quantidade total de grupos metacrilados polimerizáveis etilenicamente insaturados é pelo menos 3,5 meq, especialmente pelo menos 4 meq de grupos metacrilados polimerizáveis etilenicamente insaturados pelo peso total dos compostos (i), (ii), (iii), (iv), (v) e (B).

De preferência, a quantidade total de grupos metacrilados polimerizáveis etilenicamente insaturados não excede a 10 meq de grupos metacrilados polimerizáveis etilenicamente insaturados pelo peso total em g dos compostos (i), (ii), (iii), (iv), (v) e (B).

5 A composição curável por radiação, de preferência, é obtida através de um processo que é composto de:

- uma primeira etapa composta da reação dos compostos (i), (iii) e (iv), e opcionalmente o composto (ii),

10 - uma segunda etapa, compreendendo a reação do produto da primeira etapa com um composto (v) de forma que seja obtido um pré-polímero de poliuretano capeado na extremidade, metacrilado;

- a dispersão em um meio aquoso do referido pré-polímero de poliuretano metacrilado capeado na extremidade, obtido após a segunda etapa,

15 - uma etapa opcional composta da reação com um agente neutralizante para converter os grupos hidrofílicos produzidos pelo composto (iii) em sais aniônicos,

20 - uma etapa opcional, onde o pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido após a segunda etapa é reagido com um extensor de cadeia (vii),

- opcionalmente, a adição de um composto etilenicamente insaturado (B).

25 Este processo pode ser executado reagindo-se um excesso estequiométrico do composto (i) com os compostos (ii), (iii) e (iv), de preferência, sob condições substancialmente anidras e em uma temperatura entre 30°C e 130°C, mais de preferência, entre 70°C e 100°C, até que a reação entre os grupos isocianato e os grupos reativos isocianato sejam substancialmente completados. O teor de isocianato pode ser seguido pela titulação com uma amina. Os reagentes geralmente são utilizados em

proporções correspondendo a uma relação equivalente entre os grupos isocianato produzidos pelo composto (i) e os grupos reativos a isocianato produzidos pelos compostos (ii), (iii) e (iv) de cerca de 1,1:1 a cerca de 2:1, de preferência, de cerca de 1,4: 1 a 1,8:1. A reação poderá ser facilitada pela
5 adição de 5 a 40%, de preferência, 15 a 25%, por peso de um solvente, para reduzir a viscosidade do pré-polímero. O solvente, de preferência, é acetona ou metiletilcetona. Durante este processo, é comum utilizar-se catalisadores para acelerar a reação dos isocianatos na direção das hidroxilas e utilizar-se inibidores para evitar a reação radical das insaturações reativas. É possível, na
10 estrutura desta invenção, utilizar-se um processo em seqüência durante o qual o composto (i) e/ou os compostos (ii), (iii) e/ou (iv) são adicionados incrementalmente em duas ou várias porções, ou com uma alimentação contínua. A razão para isto é um melhor controle na exotermia da reação, especialmente quando não está presente nenhum solvente.

15 Os compostos (ii), (iii) e (iv), de preferência, são utilizados em uma relação molar (ii):(iii):(iv) de 1:1:1 a 1:10:10, mais de preferência, de 1:1:1 a 1:5:5.

Em uma etapa subsequente, o pré-polímero de poliuretano terminado em isocianato é reagido com o composto (v), de preferência, nas
20 mesmas condições da etapa anterior. Os reagentes geralmente são utilizados em proporções correspondentes a uma relação equivalente entre os grupos isocianato produzidos pelo pré-polímero obtido na primeira etapa e os grupos reativos a isocianato produzidos pelo composto (v) de cerca de 2:1 a 1:1, de preferência, de cerca de 1,7:1 a 1,5:1. O teor de isocianato pode ser seguido
25 pela titulação com uma amina.

Em geral, o pré-polímero obtido depois da reação de (i), (ii), (iv) e (v) é dispersado em um meio aquoso, adicionando-se um pré-polímero lentamente na água ou reversivelmente, adicionando-se água no pré-polímero. Usualmente esta dispersão acontece sob mistura em alta tração. Usualmente, a

dispersão requer a neutralização preliminar dos grupos hidrofílicos produzidos pelo composto (iii), tais como os grupos de ácido carboxílico ou de ácido sulfônico em sais aniônicos. Isto geralmente é feito pela adição de um agente neutralizante orgânico ou inorgânico no pré-polímero ou na água.

5 Agentes neutralizantes adequados incluem amônia, aminas terciárias orgânicas voláteis, tais como trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina, tributilamina, N,N-dimetilciclo-hexilamina, N,N-dimetilanilina, N-metil-morfolina, N-metilpiperazina, N-metilpirrolidina e N-metil-piperidina e bases inorgânicas não voláteis compostas de cátions metálicos monovalentes, de
10 preferência, metais alcalinos, tais como lítio, sódio e potássio e anions, tais como hidróxidos, hidretos, carbonatos e bicarbonatos. São preferidos trietilamina e hidróxido de sódio.

A quantidade total destes agentes neutralizantes pode ser calculada de acordo com a quantidade total de grupos ácidos a serem
15 neutralizados. Geralmente é utilizada uma relação estequiométrica em torno de 1:1.

Em geral, as quantidades relativas dos compostos (i), (ii), (iii), (iv) e (v) são tais que é utilizado um excesso estequiométrico do composto (i) para os compostos (ii), (iii), (iv) e (v) de forma que seja obtida uma fração do
20 pré-polímero de poliuretano metacrilado isocianato funcional, que é um pré-polímero constituído ainda de grupos isocianato residuais. Esta fração de pré-polímero isocianato funcional pode então ter a cadeia estendida com um extensor de cadeia contendo hidrogênio ativo na fase aquosa, geralmente em uma temperatura entre 5 e 90°C, de preferência, de 15 a 30°C. A água pode
25 agir como um extensor de cadeia.

Opcionalmente, é adicionado um outro composto (vii) constituído de grupos amino ativos capazes de produzirem uma extensão de cadeia dos grupos finais restantes de isocianato do pré-polímero.

O extensor de cadeia usualmente é uma poliamina ou hidrazina

primária ou secundária alifática, alicíclica, aromática ou heterocíclica, solúvel em água, tendo até 60, de preferência, até 12 átomos de carbono. A quantidade total do composto (vii) usado geralmente é calculada de acordo com a quantidade de grupos isocianato residuais presentes no pré-polímero de poliuretano. A relação entre os grupos isocianato no pré-polímero e os grupos amina no extensor de cadeia (vii) durante a extensão da cadeia geralmente está na faixa de cerca de 1:0,7 a cerca de 1:1, de preferência, de cerca de 1:0,9 a cerca de 1:1 em uma base equivalente. Esta relação, mais de preferência, é de 1:1 para obter-se um polímero de poliuretano totalmente reagido sem nenhum grupo isocianato livre residual.

A poliamina usada, de preferência, tem uma funcionalidade média de 2 a 4, mais de preferência, 2 a 3. Exemplos de tais extensores de cadeia (vii) úteis aqui constituem hidrazina, etileno diamina, piperazina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexano-diamina, 1,8-octanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 2-metilpentametilenodiamina, trietileno-triamina, isoforonadiazina (ou 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclo-hexano), bis(4-aminociclo-hexil)metano, bis(4-amino-3-metilciclo-hexil)metano, polietileno aminas, polioxietileno aminas e polioxipropileno aminas (por exemplo, Jeffaminas da TEXACO), assim como misturas dos mesmos.

De preferência, não é utilizado nenhum composto extensor de cadeia (vii).

Em geral, depois da formação da dispersão do pré-polímero e quando ele contém um solvente volátil com um ponto de ebulição inferior a 100°C, a dispersão polimérica é estripada. Isto usualmente é feito sob pressão reduzida e em uma temperatura entre 20 e 90°C, de preferência, 40 a 60°C.

Composto de poliisocianato significa designar-se os compostos orgânicos que contêm pelo menos 2 grupos isocianato. O composto poliisocianato usualmente contém não mais do que três grupos isocianato. O composto poliisocianato (i) mais de preferência, é o di-

isocianato.

O composto poliisocianato geralmente é selecionado de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e/ou heterocíclicos, ou combinações dos mesmos.

5 Exemplos de poliisocianatos alifáticos e cicloalifáticos são 1,6-diisocianatoexano (HDI), 1,1'-metileno bis[4-isocianato-ciclohexano](H12MDI), 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI).

10 Poliisocianatos alifáticos contendo mais de dois grupos isocianato são, por exemplo, os derivados dos di-isocianatos mencionados acima como 1,6-diisocianatoexano biureta e isocianurato.

Exemplos de poliisocianatos aromáticos são 1,4-diisocianatobenzeno (BDI), 2,4-di-isocianatotolueno (TDI), 1,1'-metilenobis[4-isocianatobenzeno](MDI), xilileno di-isocianato (XDI), tetrametilxilileno diisocianato (TMXDI), 1,5-naftaleno di-isocianato (NDI), tolidina di-isocianato (TODI) e p-fenileno di-isocianato (PPDI). O poliisocianato, de preferência, é selecionado de poliisocianatos alifáticos e cicloalifáticos, mais de preferência, di-isocianatos. É especialmente preferido o 1,1'-metilenobis[4-isocianatociclohexano].

20 A quantidade de composto poliisocianato (i) usada para a síntese do pré-polímero de poliuretano (A) geralmente está na faixa de 10 a 60% em peso do pré-polímero de poliuretano (A), de preferência, de 20 a 50% em peso, e mais de preferência, de 30 a 40% em peso. Polioliol (ii) significa designar-se um polioliol composto pelo menos de dois grupos hidroxila. O polioliol (ii) pode ser selecionado de poliolióis de alto peso molecular tendo um peso molecular médio pelo menos de 400, poliolióis com peso molecular baixo tendo um peso molecular médio menor do que 400 ou quaisquer misturas dos mesmos. O polioliol de peso molecular elevado (ii), de preferência, tem um peso molecular médio que não excede a 5000, de

preferência não a 2000, mais de preferência, não a 1000.

Exemplos de tais polióis com peso molecular elevado são polióis de poliéster, polióis de poliéter, polióis de policarbonato, dióis de dímero graxo, polióis de polibutadieno, polióis de silicone e polióis de poliacrilato, assim como combinações dos mesmos.

Os polióis de poliéter adequados são compostos de polietileno glicóis, polipropileno glicóis e poli-tetrametileno glicóis, ou copolímeros em bloco dos mesmos.

Polióis de policarbonato adequados incluem os produtos da reação de dióis, tais como etileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenoglicol, trietileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol ou tetraetileno glicol com fosgeno, com dialquil carbonatos, tais como dimetil carbonato, com diaril carbonatos, tais como difenil carbonato com carbonatos cíclicos, tais como etileno e/ou propileno carbonato.

Dióis graxos adequados são obtidos da hidrogenação dos ácidos dímeros, de preferência, aqueles compostos de 36 átomos de carbono.

Polióis de poliacrilato adequados incluem aqueles preparados pela polimerização radical de monômeros metacrílicos e/ou metacrilamida iniciados por um iniciador térmico de radical na presença de um mercaptano hidroxilado e seguido pela transesterificação do grupo final com um diol de cadeia curta, como 1,4-butanodiol.

São preferidos os polióis de poliéster, poliéter e policarbonato.

Os polióis de poliéster são especialmente preferidos, especialmente os produtos de reação terminados em hidroxila de álcoois poliídricos, de preferência, diídricos com ácidos policarboxílicos, de preferência, dicarboxílicos ou seus anidridos correspondentes, assim como aqueles obtidos da polimerização com abertura de anel de lactonas. Os ácidos policarboxílicos que poderiam ser utilizados para a formação destes polióis de

poliéster poderiam ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos e/ou heterocíclicos e eles poderiam ser substituídos, saturados ou insaturados. Exemplos de ácidos dicarboxílicos são ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodicarboxílico, ácido hexaidroftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido orto-ftálico, ácido tetracloroftálico, ácido 1,5-naftaleno-dicarboxílico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido tetraidroftálico, ácido trimelítico, ácido trimésico e ácido piromelítico, ou misturas dos mesmos. O polioliol de poliéster poderá também conter um componente de secagem ao ar como uma ácido alifático insaturado de cadeia longa, especialmente um dímero de ácido graxo.

Os álcoois poliídricos que, de preferência, são utilizados para a preparação dos polióis de poliéster incluem etileno glicol, propileno glicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butano diol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexano diol, neopentil glicol, dietileno glicol, dipropileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, dibutileno glicol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,4-ciclo-hexano dimetanol, derivados de óxido de etileno ou derivados de óxido de propileno de bisfenol A ou bisfenol A hidrogenado. Polióis, tais como glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, di-trimetilol etano, di-trimetilol propano e pentaeritritol também podem ser utilizados.

São especialmente preferidos os polióis de poliéster feitos pela policondensação de neopentilglicol e ácido adípico e/ou ácido isoftálico.

A quantidade total de polioliol (ii) do pré-polímero de poliuretano (A), de preferência, é de 2 a 50% em peso do pré-polímero de poliuretano (A), mais de preferência, de 3 a 30% em peso, mais de preferência, de 5 a 15% em peso.

Exemplos de polióis de baixo peso molecular são etileno glicol, dietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, neopentil glicol, 1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-

butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 2-etil-1,6-hexanodiol, ciclo-hexano dimetanol, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol e di-pentaeritritol.

5 De acordo com uma realização específica da invenção, é utilizado um polioliol de alto peso molecular na preparação do pré-polímero (A). De acordo com outra realização específica da invenção, é utilizada uma mistura de polióis com alto peso molecular e polióis com baixo peso molecular.

10 O composto hidrofílico (iii) geralmente é um polioliol composto de um grupo funcional que pode apresentar uma natureza hidrofílica iônica ou não iônica. De preferência, ele é um polioliol contendo um ou mais grupos de sal aniônicos, tais como grupos de sais de carboxilato e sulfonato ou grupos ácidos que podem ser convertidos em um grupo de sal aniônico, como grupos
15 de ácido carboxílico ou de ácido sulfônico. São preferidos os ácidos hidroxicarboxílicos representados pela fórmula geral $(HO)_xR(COOH)_y$, onde R representa um resíduo de hidrocarbonetos linear ou ramificado tendo 1 a 12 átomos de carbono, e x e y independentemente são números inteiros de 1 a 3. Exemplos destes ácidos hidroxicarboxílicos incluem ácido cítrico, ácido
20 málico, ácido láctico e ácido tartárico. Os ácidos hidroxicarboxílicos mais preferidos são os ácidos α,α -dimetilolalcanóicos, onde $x = 2$ e $y = 1$ na fórmula geral acima, como por exemplo, ácido 2,2-dimetilolpropiónico e ácido 2,2-dimetilolbutanóico.

A quantidade de composto hidrofílico (iii) geralmente é de 1 a
25 25% em peso do pré-polímero de poliuretano (A), de preferência, de 4 a 10% em peso.

Composto metacrilado (iv) contendo pelo menos dois grupos reativos capazes de reagirem com grupos isocianato e pelo menos um grupo metacrilado, significa designar-se na presente invenção os compostos

constituídos pelo menos de uma função metacrilada como um grupo acrílico ou metacrílico e pelo menos duas funções nucleofílicas capazes de reagirem com isocianato, de preferência, funções hidroxila.

5 São preferidos os compostos di-hidróxi metacrilóila e os compostos di-hidróxi polimetacrilóila.

Os compostos (iv) contendo duas funções hidroxila e pelo menos duas funções metacrilato são preferidos. Os acrilatos são especialmente preferidos.

10 Compostos especialmente preferidos (iv) são aqueles obtidos da reação de compostos diglicídila com o ácido metacrílico.

Os compostos diglicídil alifáticos derivados de alfa, ômega dióis tendo 4 a 12 átomos de carbono ou de polioxialquileno dióis, especialmente polietileno glicol, polipropileno glicol ou misturas dos mesmos que contém grupos oxialquileno, podem ser utilizados. É dada preferência, por exemplo, a 1,4-butanodiol diglicídil éter, 1,6-hexanodiol diglicídil éter, ciclo-hexanodimetanol diglicídil éter, polietileno glicol diglicídil éter, polipropileno glicol diglicídil éter, bisfenol A hidrogenado diglicídil éter e bisfenol F hidrogenado diglicídil éter e seus equivalentes etoxilados e/ou propoxilados. É também possível utilizar-se diglicídil ésteres, tais como diglicídil hexaidroftalato. Os compostos diglicídil aromáticos derivados de bisfenol A e bisfenol F são preferidos. São especialmente preferidos o bisfenol A diglicídil éter, bisfenol F diglicídil éter e seus equivalentes etoxilados e/ou propoxilados. É também possível utilizar-se diglicídil ésteres, tais como diglicídil ftalato, N,N-diglicídil anilina, N,N-diglicídil-4-glicidiloxianilina. É especialmente preferido o diacrilato éster do bisfenol A diglicídil éter.

15
20
25

Os compostos (iv) obtidos da esterificação parcial de polióis poliídricos com o ácido metacrílico e tendo uma funcionalidade hidroxila a média residual pelo menos de 2,0 na molécula, também podem ser utilizados.

Neste contexto, é também possível utilizar-se os produtos da reação de tais polióis com o óxido de etileno e/ou o óxido de propileno ou misturas dos mesmos, ou produtos da reação de tais polióis com lactonas, que são adicionados a estes polióis em uma reação de abertura de anel. Exemplos de lactonas adequadas são butirolactona γ e, especialmente δ -valerlactona e ϵ -caprolactona. São preferidos aqueles polióis alcoxilados não tendo mais do que dois grupos alcoila por funcionalidade hidroxila e os polióis modificados por ϵ -caprolactona. É conhecido por aqueles adestrados na arte que a metacrilção de polióis, tais como glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilol-propano ou di-pentaeritritol prossegue para uma mistura de mono-, di-, tri-, tetra-, penta- e hexametacrilato e que uma forma possível para caracterizar a mistura é medir o seu valor da hidroxila. Exemplos são glicerol mono-metacrilato, trimetilol-propano mono- metacrilato, pentaeritritol-metacrilato, di-trimetilol-propano di-metacrilato, di-pentaeritritol tetra-metacrilato e seus equivalentes polietoxilados e/ou polipropoxilados.

Os compostos (iv) obtidos da hidrólise de compostos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos contendo uma funcionalidade epóxi juntamente com pelo menos uma funcionalidade metacrílica também podem ser utilizados. São especialmente adequados os produtos resultantes da hidrólise de glicidil metacrilato, i.e. 1,2-di-hidróxi-3-metacrilóil-propano.

A quantidade de composto (iv) geralmente é de 5 a 30% em peso do pré-polímero de poliuretano (A), de preferência, de 10 a 20% em peso.

Composto metacrilado (v) contendo essencialmente um grupo reativo capaz de reagir com grupos isocianato significa designar-se na presente invenção os compostos compreendendo pelo menos uma função insaturada como um grupo acrílico ou metacrílico e uma função nucleofílica capaz de reagir com isocianato, de preferência, um grupo hidroxila. São preferidos os compostos metacrilóil mono- e hidroxila, mais especialmente os

compostos poli metacrilato mono-hidroxi. São especialmente preferidos os acrilatos.

Compostos úteis (v) incluem os produtos de esterificação de polióis alifáticos e/ou aromáticos com ácido metacrílico tendo uma funcionalidade residual média de hidroxi em torno de 1. Os produtos de esterificação parcial de ácido metacrílico com polióis tri-, tetra-, penta- ou hexaídricos ou misturas dos mesmos são preferidos. Neste contexto, é também possível utilizar-se produtos da reação de tais polióis como óxido de etileno e/ou óxido de propileno ou misturas dos mesmos, ou produtos da reação de tais polióis com lactonas, que são adicionados a estes polióis em uma reação de abertura de anel. Exemplos de lactonas adequadas são butirólactona γ , e especialmente, δ -valerólactona e ϵ -caprolactona. Estes polióis modificados ou não modificados são parcialmente esterificados com ácido acrílico, ácido metacrílico ou misturas dos mesmos, até que seja alcançada a funcionalidade hidroxi residual desejada.

Os compostos (v) obtidos da reação de ácido metacrílico com compostos alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos contendo uma funcionalidade epóxi juntamente com pelo menos uma funcionalidade metacrílica também podem ser utilizados.

Outros compostos adequados são os ésteres metacrílicos, como polióis lineares e ramificados nos quais pelo menos uma funcionalidade hidroxi permanece livre, como nos hidroxiálquil metacrilatos tendo 1 a 20 átomos de carbono no grupo álquila. As moléculas preferidas desta categoria são hidróxi- etil metacrilato, hidróxi- propil metacrilato, e hidróxi- butil metacrilato. São especialmente preferidos os compostos constituídos pelo menos de duas funções metacrílicas, como glicerol diacrilato, trimetilolpropano diacrilato, glicerol diacrilato, pentaeritritol triacrilato, di-trimetilolpropano triacrilato, di-pentaeritritol pentacrilato e seus equivalentes polietoxilados e/ou polipropoxilados.

A quantidade do composto (v) geralmente é de 10 a 60% em peso do pré-polímero de poliuretano (A), de preferência, de 30 a 50% em peso.

5 De preferência, a quantidade total de grupos metacrilados do pré-polímero (A) é pelo menos 3,0 meq, especialmente pelo menos 3,5 meq de grupos metacrilados pelo peso total em g dos compostos (i), (ii), (iii), (iv) e (v).

10 De preferência, a quantidade total de grupos metacrilados não excede a 10 meq de grupos metacrilados por peso total dos compostos (i), (ii), (iii), (iv) e (v).

A composição de acordo com a invenção, de preferência, é composta pelo menos de um composto etilenicamente insaturado (B), que é um composto constituído pelo menos de uma função insaturada como um grupo acrílico, metacrílico ou alílico, mais especialmente, um composto
15 contendo (poli)(meta)acrilato. São preferidos os acrilatos.

O composto etilenicamente insaturado (B) pode ser selecionado dos compostos metacrilados (iv) e (v) conforme descrito aqui acima ou pode ser um composto etilenicamente insaturado que não contém nenhuma funcionalidade e que é capaz de reagir com um grupo isocianato.

20 O composto (B), de preferência, é selecionado de compostos metacrilados (v) e de compostos etilenicamente insaturados não contendo nenhuma funcionalidade que são capazes de reagir com um grupo isocianato.

Os polióis poliídricos alifáticos e aromáticos que foram totalmente esterificados com o ácido metacrílico e não contêm
25 substancialmente nenhuma funcionalidade hidroxila residual na molécula são especialmente preferidos. São adequados os produtos de esterificação de ácido metacrílico com polióis tri-, tetra-, penta- e/ou hexaídrico e misturas dos mesmos. Neste contexto, é também possível utilizar-se produtos da reação de tais polióis com o óxido de etileno e/ou óxido de propileno ou misturas dos

mesmos, ou produtos da reação de tais polióis com lactonas, que são adicionados a estes polióis em uma reação de abertura de anel. Exemplos de lactonas adequadas são butirólactona γ e, especialmente, δ -valerólactona e ϵ -caprolactona. Os compostos utilizados com preferência são os polióis alcoxilados não tendo mais do que dois grupos alcoxila por funcionalidade hidroxila e os polióis modificados por ϵ -caprolactona. Estes polióis modificados ou não modificados, de preferência, são totalmente esterificados com ácido acrílico, ácido metacrílico ou misturas dos mesmos até não haver substancialmente nenhuma funcionalidade hidroxila residual. Exemplos de compostos poliinsaturados desta categoria são trimetilol-propano triacrilato, glicerol tri-acrilato, pentaeritritol tetra-acrilato, di-trimetilolpropano tetra-acrilato, di-pentaeritritol hexa-acrilato e seus equivalentes polietoxilados e/ou polipropoxilados, assim como misturas dos mesmos. É também possível utilizar-se qualquer composto da categoria de uretano metacrilatos, epóxi metacrilatos, poliéster metacrilatos e metacrílico metacrilatos ou misturas dos mesmos.

O composto (B) também pode ser um composto etilenicamente insaturado contendo um ou mais grupos funcionais ou cadeias laterais produzindo propriedades adicionais para o polímero. Os compostos siliconizados e/ou fluorados etilenicamente insaturados, tais como os produtos comercializados com os nomes IRR 154 e ADDITOL® HGX83 são especialmente adequados.

A quantidade de composto etilenicamente insaturado (B) usada geralmente é entre 5 e 50% em peso, de preferência, entre 20 e 30% por peso do composto (B) em relação a quantidade total de pré-polímero (A).

A presente invenção também se refere a um processo para a preparação de composições curáveis por radiação, conforme descrito aqui acima, o referido processo sendo composto de:

- uma primeira etapa composta da reação dos compostos (i),

(iii) e (iv), e opcionalmente, o composto (ii),

- uma segunda etapa, composta da reação do produto da primeira etapa com um composto (v) de forma que seja obtido o pré-polímero de poliuretano metacrilado ou capeado na extremidade;

5 - a dispersão em um meio aquoso do referido pré-polímero de poliuretano metacrilado e capeado na extremidade obtido após a segunda etapa,

- uma etapa opcional composta da reação com um agente de neutralização para converter os grupos hidrofílicos produzidos pelo composto
10 (iii) em sais aniônicos,

- uma etapa opcional onde o pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido após a segunda etapa é reagido com um extensor de cadeia
(vii),

- uma etapa opcional composta da adição de um composto
15 etilenicamente insaturado (B).

Se é utilizado um extensor de cadeia (vii), este, de preferência, é adicionado durante ou após a dispersão do pré-polímero de poliuretano metacrilado capeado na extremidade em um meio aquoso. A adição do composto etilenicamente insaturado (B) pode ser feita após a segunda etapa
20 de reação. Quando o composto etilenicamente insaturado (B) é um composto que não contém nenhum grupo funcional que seja capaz de reagir com os grupos isocianato, o composto pode ser adicionado antes ou durante a segunda etapa de reação.

De acordo com uma realização preferida da invenção, o
25 composto (B) é adicionado na mistura da reação juntamente com o composto (v).

De acordo com outra realização preferida da invenção, parte do composto (B) é adicionada na mistura da reação juntamente com o composto (v) e outra parte do composto (B) é adicionada na mistura da reação

depois da segunda etapa. Neste caso, podem ser utilizados o mesmo ou compostos diferentes (B).

5 Alem do composto (B) ou em substituição ao composto (B), também podem ser adicionados compostos não etilicamente insaturados (C) antes, durante ou após a segunda etapa da reação. Estes compostos (C) de preferência, são selecionados de poliacrilatos siliconizados e/ou hidroxilados, tais como Siclean® 3700. A quantidade de composto (C) geralmente é entre 0 e 30% em peso, de preferência, entre 0 e 10% em peso do composto (C) em relação a quantidade total do pré-polímero (A) e opcionalmente do composto
10 (B).

A composição e o processo de acordo com a presente invenção são vantajosos pelo fato deles poderem ser capazes de produzirem dispersões com baixo teor de orgânicos voláteis (VOCs), um alto teor de sólidos, uma baixa viscosidade, um tamanho de partícula pequeno, uma estabilidade
15 excelente e uma baixa temperatura de formação de filme. Como o aspecto "amistoso ambientalmente" de um produto está se tornando um valor adicionado essencial atualmente no mercado, a eliminação de solventes está reduzindo o teor de orgânicos voláteis (VOC) e a eliminação de amins reduz a percepção de odor na área revestida e também danos possíveis subsequentes
20 à saúde. A redução de irritações na pele e nos olhos melhora a manipulação segura do produto e não impõe o uso de rótulos especiais (Xi) fazendo com que o produto seja mais atraente para o usuário.

As dispersões aquosas da invenção geralmente têm um teor total de sólidos de cerca de 30 a 50% em peso, de preferência, de cerca de 35
25 a 40% em peso; uma viscosidade medida a 25°C de 20 a 5000 mPa. s, de preferência, 25 a 200 mPa. s, um valor de pH de 7 a 11, de preferência, de 7 a 8,5, um tamanho médio de partícula em torno de 10 a 1000 nm, de preferência, 50 a 150 nm. A temperatura de formação de filme, de preferência, varia de 0 a 20°C, mais de preferência, de 0 a 5°C.

As composições de acordo com a presente invenção são capazes de fornecerem revestimentos sem nenhuma pegajosidade, mesmo antes da cura por radiação.

5 As composições curáveis por radiação de acordo com a presente invenção, de preferência, são curáveis através de radiação ultravioleta, geralmente na presença de um foto iniciador. Elas também podem ser curadas através de irradiação por feixe de elétrons, permitindo o uso de composições isentas de foto-iniciador. As composições de acordo com a invenção estão apresentando uma cura extremamente rápida.

10 As composições de acordo com a invenção mostram uma reatividade maior, permitindo uma velocidade de linha maior ou menos energia radioativa para a cura e uma produtividade aumentada. As composições de acordo com a invenção permitem a obtenção de revestimentos, os quais após a cura por radiação, mostram uma resistência
15 química excelente contra a água, solventes e sujeira, uma resistência mecânica superior contra arranhões e abrasão, ao mesmo tempo sendo ainda relativamente flexíveis na temperatura ambiente ou em baixa temperatura. Estes revestimentos também apresentam uma boa adesão em substratos porosos e não porosos. As propriedades óticas são responsáveis pela boa
20 transparência e pelo grande brilho.

Os revestimentos obtidos das composições de acordo com a invenção resultam em propriedades mecânicas seletivas (mais duros e mais macios) e polaridade poliméricas (mais hidrofílicos ou hidrofóbicos) que permitem cobrir várias áreas diferentes de aplicação, como por exemplo,
25 revestimento para madeira, plástico, vidro, metal e concreto. As composições de acordo com a invenção são também adequadas para a produção de tintas e vernizes. A presente invenção, portanto, também se refere ao uso das composições para a produção de tintas, vernizes ou revestimentos e a um processo para a produção de tintas, vernizes ou revestimentos onde é utilizada

uma composição conforme descrito aqui acima. A presente invenção também se refere a um processo para a preparação de um artigo revestido, composto de uma etapa onde o artigo é revestido com uma composição curável por radiação de acordo com a invenção.

5 As composições de acordo com a invenção são especialmente adequadas para a produção de revestimentos para mobília de madeira e pisos plásticos elásticos. As composições de acordo com a invenção são também especialmente adequadas para o revestimento de artigos plásticos, especialmente objetos em três dimensões feitos de polietileno, polipropileno,
10 policarbonato, opcionalmente previamente revestidos com outros revestimentos, como poliuretanos.

As composições de acordo com a invenção poderão portanto também conter aditivos diferentes, como biocidas, estabilizantes, espessantes, agentes coalescentes, agentes anti-espumantes, agentes umidificantes, ceras e
15 cargas.

Os exemplos que se seguem ilustram a invenção, sem limitá-la.

Exemplo 1:

Um reator de vidro de parede dupla equipado com um agitador mecânico, um termopar, um condensador de vapor e um funil de alimentação
20 foi carregado com 45,3 g de um poliol de poliéster tendo um peso molecular médio de 670, um número de hidroxila de 167 mg de KOH/g obtido da policondensação de neopentil glicol e uma mistura de ácido adípico e ácido isoftálico em uma relação em peso de 1:1, 69,2 g do subproduto de ácido acrílico de bisfenol A diglicidil éter (BPAAA), 34,3 g de ácido dimetilol propiônico (DMPA), 231,3 g de 1,1'-metileno bis (4- isocianato ciclohexano)(H12MDI), 279 g de acetona, 3,1 g de TINUVIN 622 e 0,6 g de dibutilestanholaurato como uma solução a 10% em acetona. A mistura da
25 reação foi aquecida até 60°C sob agitação e foi mantida em refluxo até que o

teor de isocianato alcançou um valor de 1,09 meq/g. Então 0,4 g de 4-metóxi fenol dissolvido em 207,1 g de DTMPTA, um produto composto de uma mistura de di-trimetilol-propano triacrilato e di-trimetilol-propano tetraacrilato tendo um número de hidroxila de 137 mg de KOH/g foi adicionado lentamente ao reator e a mistura da reação foi mantida em refluxo até o teor de isocianato alcançar um valor de 0,19 meq/g. Então foram adicionadas 209 g de EBECRYL® 1290, um uretano acrilato alifático hexa-funcional, na mistura da reação e agitada até ser obtida uma mistura homogênea. Esta mistura foi então resfriada até 45°C e foram adicionadas 25,8 g de trietilamina sob agitação. A mistura resultante foi então adicionada lentamente a 1268 g de água na temperatura ambiente sob agitação em alta tração até que foi obtida uma dispersão estável. A acetona foi estripada sob vapor em uma temperatura de 50°C até que o seu nível medido por cromatografia gasosa ficou abaixo de 0,15%. A dispersão polimérica foi então resfriada abaixo de 30°C e foram adicionadas 2,3 g de um biocida (Acticide® MBS). A dispersão foi filtrada em uma peneira de 100 microns e o seu teor de sólidos foi ajustado para 40% através da adição de água. O teor seco foi medido pelo método gravimétrico.

A viscosidade da dispersão era de 33 mPa. s (medida a 25°C com um viscosímetro Brookfield RVT utilizando-se um fuso número 1 a 50 rpm).

O tamanho médio de partícula da dispersão polimérica aquosa era de 94 nm (medido por dispersão de luz de leiser utilizando-se um analisador de partículas Malvern Autosizer).

O teor de sólidos na dispersão, que é a quantidade de resíduos da dispersão polimérica filtrada sobre uma peneira de 50 microns, era inferior a 100 mg/l.

A temperatura mínima de formação de filme (MFFT) da dispersão medida em uma placa metálica aquecida por gradiente era de 0°C.

A estabilidade coloidal foi avaliada observando-se a decantação e/ou separação de fase em uma amostra de 200 g colocada em um forno a 60°C; não foi observada deterioração do produto antes de 10 dias. As propriedades da dispersão são apresentadas na tabela 2 aqui abaixo.

5 A composição foi então formulada como 1,5% de um foto-iniciador (Additol® BCPK) e a viscosidade foi ajustada até cerca de 1500 mPa.s (Brookfield) utilizando-se Additol® VXW 6360:água (1:1) até um máximo de 2%, e avaliada como a sua reatividade, resistência a arranhões, resistência à sujeira, pureza, flexibilidade e adesão, conforme especificado
10 aqui abaixo.

Reatividade: O método cobre a dose mínima de UV que é necessária para reticular totalmente um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em um substrato não poroso (papel branco, Silico Ultraflat). O revestimento foi secado durante 1 minuto a 120°C e então foi curado
15 embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80/cm em velocidades diferentes da esteira transportadora. A dose mínima é definida pela velocidade da esteira transportadora (m/min) que permite uma resistência a solvente igual ou superior a 50 esfregadelas duplas de acetona. As esfregadelas são feitas com um cotonete saturado com acetona; uma esfregadela dupla é igual a um
20 deslocamento para a frente e para trás na superfície revestida. O número relatado é o número de esfregadelas duplas requerida para romper o revestimento.

Resistência a arranhões: O método cobre a resistência a arranhões de um revestimento com 36 microns aplicado de forma úmida em
25 um substrato não poroso (papel branco, Silico Ultraflat). O revestimento foi secado durante 10 minutos a 35°C e então foi curado duas vezes embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm em uma velocidade de 5 m/min. Os arranhões foram avaliados na temperatura ambiente utilizando-se um pedaço de palha de aço fixado em um martelo de 800 g esfregado na superfície

revestida com um movimento para frente e para trás. O número registrado é o número de esfregadelas simples requerido para danificar a superfície e produzir uma perda visível de brilho devido à abrasão.

Resistência a manchas: O método cobre a resistência química de um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em um substrato não poroso (branco, espessura de 5 mm, PVC). O revestimento foi secado durante 1 minuto a 120°C e então foi curado embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm a 5 m/min. A resistência era avaliada colocando-se uma substância de teste no revestimento, coberta com um vidro de microscópio e deixada durante 4 h. As substâncias de teste usadas são “tear, black polish, black alcohol pencil”, corante BB750 em água, corante 380 em espírito branco e corante 146 em espírito branco. As manchas são lavadas com um par de esfregadelas utilizando-se um tecido saturado com isopropanol. As manchas restantes são avaliadas visualmente utilizando-se uma escala de 1 - 5, 5 = o melhor. Espera-se que um valor elevado (5) forneça a melhor proteção contra quaisquer respingos de produto doméstico.

Dureza: O método cobre a dureza da superfície de um revestimento de 120 microns aplicado de forma úmida em vidro. O revestimento foi secado durante 5 minutos a 40°C, e então 5 minutos a 80°C e finalmente foi curado 3 vezes embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm em uma velocidade correspondendo a reatividade. As amostras revestidas são estabilizadas durante 24 h em uma sala com ar-condicionado (20°C, 50% de umidade) e é determinada uma dureza por pendulo (Persoz) sobre três locais da superfície. É calculado o valor médio.

Dureza Pencil: Dureza Pencil (ASTM D- 3363). O método cobre a dureza de um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em folhas de policarbonato. Ele é utilizado na indústria para determinar a dureza dos revestimentos contra arranhões. O revestimento foi secado durante 10 minutos a 40°C e foi curado duas vezes embaixo de uma lâmpada UV H

(Hg) de 80 w/cm em uma velocidade de duas vezes 5 m/min. As amostras revestidas são estabilizadas durante 24 h em uma sala com ar-condicionado (20°C, 50% de umidade). A dureza Pencil é determinada esfregando-se a superfície do revestimento com o pencil utilizando-se uma determinada força e com um determinado ângulo. A dureza é avaliada de macia para mais dura em uma escala de 2B - B - HB - F - H - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H. Espera-se que um nível elevado de dureza produza uma proteção mecânica ótima do revestimento.

Flexibilidade: O método cobre a flexibilidade de um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em um substrato não poroso (branco, espessura de 5 mm, PVC). O revestimento foi secado durante 1 minuto a 120°C e então foi curado embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm a 5 m/min. A flexibilidade do PVC revestido pode ser avaliada na temperatura ambiente depois de dobrar a 90° e então a 180°. Os defeitos (rachaduras, perda de adesão) são registrados em uma escala de 1 - 5, 5 = o melhor. As atribuições são 1 = defeitos severos a 90°; 2 = defeitos moderados a 90°; 3 = defeitos severos a 180°; 4 = defeitos moderados a 180°; 5 = nenhum defeito a 180°. Espera-se que um valor elevado (5) não gere nenhum problema na manipulação de substratos flexíveis e é um pré-requisito para uma estabilidade boa de temperatura & dimensional em substratos rígidos.

Ponto de água: O método cobre a resistência à água de um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em um substrato não poroso (branco, espessura de 5 mm, PVC). O revestimento foi secado durante 1 minuto a 120°C e então foi curado embaixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm a 5 m/min. A resistência é avaliada através de corte cruzado da superfície revestida com uma faca e colocando-se uma gota de água no meio durante um período de 1 hora na temperatura ambiente. A água é removida utilizando-se um tecido seco. A degradação da superfície é avaliada visualmente em relação ao branqueamento ou degradação utilizando-se uma

escala de 1 - 5, 5 = o melhor. Espera-se um valor elevado (5) para produzir a melhor proteção contra respingos de água.

Adesão: O método cobre a adesão de um revestimento de 36 microns aplicado de forma úmida em um substrato não poroso (branco, espessura de 5 mm, PVC). O revestimento foi secado durante 1 minuto a 120°C e então foi curado em- baixo de uma lâmpada UV (Hg) de 80 w/cm a 5 m/min. foram feitos 5 cortes de aproximadamente 1 cm, com espaçamentos de aproximadamente 1 mm no revestimento utilizando-se uma faca, seguido por cinco cortes semelhantes na direção transversal. Foi medida a adesão utilizando-se uma fita adesiva prensada firmemente no revestimento cortado transversalmente e removida rapidamente; os danos na área da superfície cortada transversalmente do revestimento devido à perda de adesão são expressos em uma escala de 1 - 5, 5 = o melhor. É necessária uma adesão elevada (5) para se assegurar uma ligação permanente forte entre o revestimento e o substrato.

Os resultados obtidos são representados na tabela 3 aqui abaixo.

Exemplos 2 a 5, 7 a 16 e exemplo comparativo 6R;

Nos exemplos 2 a 5 e 7 a 16 foi repetido o processo descrito no exemplo 1, exceto que foram utilizadas quantidades diferentes e constituintes diferentes conforme especificado na tabela 1 aqui abaixo. A não ser que seja especificado de outra forma, as quantidades dos compostos diferentes são expressas em gramas.

Nos exemplos 2 a 5, 6R e 7 a 16, foi omitido o uretano acrilato hexafuncional EB® 1290.

No exemplo 4, DPHA, foi utilizada uma mistura de dipentaeritritol hidróxi penta-acrilato e dipentaeritritol hexa-acrilato, tendo um número de hidroxila de 67 mg de KOH/g, ao invés do DTMPA.

No exemplo 5, DPHA, foi utilizada uma mistura de

dipentaeritritol hidróxi penta-acrilato e dipentaeritritol hexa-acrilato, tendo um número de hidroxila de 67 mg de KOH/g, ao invés de DTMPTA e DPFA foi também usado no lugar de EB® 1290.

5 No exemplo comparativo 6R, não foi utilizado nenhum composto (iv): o subproduto de ácido acrílico de bisfenol A diglicidil éter (BPAAA) foi substituído por 15,4 g de etileno glicol.

10 No exemplo 7, PCDL T4691 (Asahi Kasei), um policarbonato de butanodiol:hexanodiol (9:1) com peso molecular médio de 1000 e tendo um número médio de hidroxila de 110 mg de KOH/g, foi utilizado no lugar do diol de poliéster.

No exemplo 8, o ácido dimetilol propiônico (DMPA) foi substituído por ácido dimetilol butanóico (DMBA). A neutralização com trietilamina acontece estequiométrica- mente com base nos mols de ácido carboxílico.

15 No exemplo 9, o diol de poliéster é substituído estequiometricamente por um excesso do subproduto de ácido acrílico do bisfenol A diglicidil éter (BPAAA).

No exemplo 10, o polioliol de poliéster é substituído por 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol.

20 No exemplo 11, o polioliol de poliéster é substituído estequiometricamente pelo PRIPOL® 2033 (UNICHEMA) que é um diol dímero de ácido graxo composto com 36 átomos de carbono e tendo um peso molecular médio de aproximadamente 600 Daltons e um valor de hidroxila de 196 - 206 mg de KOH/g.

25 No exemplo 12, o diisocianato (H12MDI) é substituído por uma mistura de 199 g de H12MDI e 15,4 g de DESMODUR® N3300 (isocianurato HDI) em uma relação molar de 95:5.

No exemplo 13, a neutralização foi feita com 32,1 g de amônia (110 % em mols em comparação com ácido carboxílico) na fase aquosa ao

invés de trietilamina (100% em mols em comparação com ácido carboxílico) no pré-polímero.

No exemplo 14, 24,8 g de IRR 154, que é acrilato de uretano, com base em óleo de silicone, foram adicionadas em um nível de 5% com base no peso total do pré-polímero, ao invés de EBECRYL® 1290.

No exemplo 15, 0,6 g de ADDITOL® HGX83, que é um acrilato fluorado, foi adicionado em um nível de 0,1%, com base no peso total do pré-polímero ao invés de EBECRYL® 1290.

No exemplo 16, 6,01 g de SILCLEAN® 3700, que é um poliacrilato hidroxila funcional modificado por silicone com peso molecular médio de 15.000 Daltons fornecido como solução a 25% em acetato de metóxi propila, foi adicionado em um nível de 7% com base no peso total do pré-polímero ao invés do EBECRYL® 1290.

As propriedades das composições são representadas nas tabelas 2 e 3.

Tabela 1

Exemplo	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Isocianato	231,3	283,4	289,0	192,7	192,7	340,0	198,9	210,2	217,7	260,4	225,6	199,0+	385,4	122,4	157,5	208,5
Poliol	45,3	99,3	56,6	37,8	37,8	119,2	62,7-	41,2	-	-46,4	19,5-	40,9	75,5	24,0	30,8	40,8
EG	-	-	-	-	-	15,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMPA	34,3	42,0	42,8	28,6	28,6	50,4	29,5	-	32,2	31,5	33,4	31,0	57,1	18,1	23,3	30,9
DMBA	-	-	-	-	-	-	-	34,4	-	-	-	-	-	-	-	-
BPAAA	109,2	100,3	136,5	91,0	91,0	-	93,9	99,2	135,1	46,7	106,5	98,7	182,0	57,8	74,3	98,4
DTMPTA	207,1	258,8	275,9	-	-	312,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DPHA	-	-	-	319,0	373,3	-	422,6	411,4	448,8	504,9	475,0	426,4	782,0	248,4	319,5	401,0
DPHA	-	-	-	-	241,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acetona	279	261	267	223	332	280,0	269	265	278	297	287	270	494	165	202	280
Dibutilestanho	0,6	0,7	0,7	0,5	0,5	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0	0,3	0,4	0,5
laurato	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tinuvin 622	3,1	3,9	4,0	3,3	3,6	4,2	4,0	4,2	4,2	4,4	4,3	4,1	7,4	2,4	3,0	3,9
4-metóxi fenol	0,4	0,5	0,5	0,4	0,4	0,5	0,9	0,9	0,9	1,1	1,0	1,0	1,8	0,6	0,7	0,7
Trietilamina	25,8	31,6	32,2	21,5	21,5	38,0	22,4	26,1	24,4	23,8	25,3	23,5	-	13,8	17,7	23,4
Biocida	2,3	2,3	2,3	2,8	2,8	2,4	2,3	2,3	2,4	2,5	2,4	2,4	4,3	1,4	1,7	2,4
Água deionizada	1268	1476	1508	1802	1802	1577	1514	1493	1562	1666	1611	1521	2778	928	1136	1573

Tabela 2

Exemplo	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Teor de sólidos (%)	40	35	35	35	35	35	35	35	35	35,2	34,6	34,1	35,1	35,1	35,2	34,7
pH	7,1	7,6	7,2	7,1	7,7	7,5	7,4	7,4	7,1	6,9	7,0	6,7	6,9	7,3	7,1	7,3
Viscosidade (mPa.s)	33	27	23	25	12	50	26	28	23	17	19	21	27	18	23	23
Tamanho de partícula (nm)	94	65	63	60	271	50	91	63	60	188	131	72	118	186	58	111
Acetona (%)	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,1	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Resíduos (mg/l)	<100	<100	<100	<100	<10	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100
MFFT (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Estabilidade a 60°C (d)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	7	5	>10	>10
Acrilatos (meq/g)	3,9	3,1	3,3	5,1	6,5	2,8	5,5	5,5	5,8	5,7	5,8	5,6	5,6	5,4	5,6	5,1

Tabela 3

Exemplo	1	2	3	4	5	6R	7	8	9	10	11	16
Reatividade (m/min)	40	20	20	45	55	15	45	45	50	45	50	45
Dureza (s)	274	318	331	308	330	207	322	328	325	327	314	348
Dureza Pencil				3-4H			3-4H	4H	4-5H	3H	4H	3-4H
Arranhões	20	10	15	30	50	5	30	25	45	20	35	15
(esfregadelas)												
Manchas (0 - 5)	4,91	4,88	4,91	5,00	5,00	4,33	5	5	5	4,95	5	5
Flexibilidade (0 - 5)	2	4	5	3	4	5	5	5	5	5	5	5
Ponto de água (0 - 5)				4			4	5	5	5	5	5
Adesão (0 - 5)	4,5	5	2	5	5	4	4	3	5	5	5	5

A comparação dos exemplos 1 a 5 e 7 a 12 com o exemplo comparativo 6R mostra os melhores desempenhos dos revestimentos obtidos com as composições de acordo com a invenção. Especialmente, a comparação do exemplo 2 com o exemplo comparativo 6R obtido exatamente com os mesmos constituintes, exceto para o composto (iv), mostra o benefício das composições de acordo com a invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa curável por radiação, caracterizada pelo fato de compreender:

- pelo menos um pré-polímero de poliuretano metacrilado (A)

5 obtido da reação de:

- pelo menos um composto de poliisocianato (i),

- opcionalmente, pelo menos um poliol (ii),

10 - pelo menos um composto hidrofílico (iii) contendo pelo menos um grupo reativo capaz de reagir com grupos isocianato e que é capaz de fazer com que o pré-polímero de poliuretano seja dispersável em meio aquoso diretamente ou após a reação com um agente neutralizante para produzir um sal,

- pelo menos um composto metacrilado (iv) contendo pelo menos dois grupos reativos capazes de reagirem com grupos isocianato,

15 - pelo menos um composto metacrilado (v) contendo essencialmente um grupo reativo capaz de reagir com grupos isocianato; e

- opcionalmente, pelo menos um composto etilenicamente insaturado (B), onde a referida composição é composta de uma quantidade total de grupos metacrilados, polimerizáveis, etilenicamente insaturados, de
20 pelo menos 3 meq pelo peso total em g de (i), (ii), (iii), (iv), (v) e (B).

2. Composição curável por radiação de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser obtida através de um processo compreendendo:

25 - uma primeira etapa composta da reação dos compostos (i), (iii) e (iv), e opcionalmente o composto (ii),

- uma segunda etapa, composta da reação do produto da primeira etapa com um composto (v) de forma que seja obtido o pré-polímero de poliuretano metacrilado capeado na extremidade;

- a dispersão em um meio aquoso do referido pré-polímero de

poliuretano metacrilado capeado na extremidade obtido após a segunda etapa,

- uma etapa opcional composta da reação com um agente neutralizante para converter os grupos hidrofílicos produzidos pelo composto (iii) em sais aniônicos,

5 - uma etapa opcional, onde o pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido depois da segunda etapa é reagido com um extensor de cadeia (vii),

- opcionalmente, a adição de um composto etilenicamente insaturado (B).

10 3. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 2, caracterizada pelo fato do poliisocianato (i) ser selecionado de poliisocianatos alifáticos e cicloalifáticos.

15 4. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 e 3, caracterizada pelo fato de que o polioliol (ii) é um polioliol de poliéster tendo um peso molecular médio pelo menos de 400.

20 5. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato do composto hidrofílico (iii) ser selecionado de ácidos hidroxicarboxílicos representados pela fórmula geral $(HO)_xR(COOH)_y$, onde R representa um resíduo de hidrocarboneto linear ou ramificado, tendo 1 a 12 átomos de carbono, e x e y são independentemente números inteiros de 1 a 3.

6. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato do composto metacrilado (iv) ser selecionado dos produtos da reação dos compostos diglicidil com ácido metacrílico.

25 7. Composição curável por radiação de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato do composto metacrilado (iv) ser o diacrilato éster de bisfenol A diglicidil éter.

8. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato do composto metacrilado (v)

ser selecionado de produtos de esterificação de polióis alifáticos e/ou aromáticos com ácido metacrílico tendo uma funcionalidade hidroxila média residual em torno de 1.

5 9. Composição curável por radiação de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de compreender um composto etilenicamente insaturado (B) ser selecionado de produtos de esterificação do ácido metacrílico com polióis tri-, tetra-, penta e/ou hexaídricos e suas misturas.

10 10. Processo para a preparação de composições curáveis por radiação como definidas em qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de compreender:

- uma primeira etapa composta da reação dos compostos (i), (iii) e (iv), e opcionalmente o composto (ii),

15 - uma segunda etapa, composta da reação do produto da primeira etapa com um composto (v) de forma que seja obtido o pré-polímero de poliuretano metacrilado capeado na extremidade.

- a dispersão em um meio aquoso do referido pré-polímero de poliuretano metacrilado capeado na extremidade obtido após a segunda etapa.

20 - uma etapa opcional composta da reação com um agente neutralizante para converter os grupos hidrofílicos produzidos pelo composto (iii) em sais aniônicos,

- uma etapa opcional, onde o pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido após a segunda etapa é reagido com um extensor de cadeia (vii),

25 - uma etapa opcional compreendendo a adição de um composto etilenicamente insaturado (B).

11. Processo para a preparação de um artigo revestido, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa onde o artigo é revestido com uma composição curável por radiação como definida em qualquer das reivindicações 1 a 9.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO AQUOSA CURÁVEL POR RADIAÇÃO, E, PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES CURÁVEIS POR RADIAÇÃO E PARA A PREPARAÇÃO DE UM ARTIGO REVESTIDO”

5 A invenção refere-se a uma composição aquosa curável por radiação composta de um pré-polímero de poliuretano metacrilado obtido da reação de um poliisocianato, opcionalmente um poliol, pelo menos um composto hidrofílico contendo pelo menos um grupo reativo capaz de reagir com os grupos isocianato, que é capaz de fazer com que o pré-polímero de
10 poliuretano seja dispersável em meio aquoso diretamente ou após a reação com um agente neutralizante para produzir um sal, um composto metacrilado contendo pelo menos 2 grupos reativos capazes de reagirem com grupos isocianato e um composto metacrilado contendo essencialmente um grupo reativo capaz de reagir com grupos isocianato, a referida composição sendo
15 constituída de uma quantidade de grupos metacrilados etilenicamente polimerizáveis com pelo menos três meq por grama.