



(11) Número de Publicação: **PT 1629023 E**

(51) Classificação Internacional:

C08G 18/78 (2006.01) **C08G 18/80** (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01) **C09D 175/00** (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2004.05.12**

(30) Prioridade(s): **2003.05.21 DE 1032291**

(43) Data de publicação do pedido: **2006.03.01**

(45) Data e BPI da concessão: **2006.11.23**
002/2007

(73) Titular(es):

BAYER MATERIALSCIENCE AG
51368 LEVERKUSEN

DE

(72) Inventor(es):

REINHARD HALPAAP
BEATE BAUMBACH
CHRISTIAN FÜSSEL
CHRISTOPH THIEBES
FRANK RICHTER

DE

DE

DE

DE

DE

(74) Mandatário:

MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA
RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS ESTANTES A SOLIDIFICAÇÃO**

(57) Resumo:

RESUMO

"POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS ESTÁVEIS À SOLIDIFICAÇÃO"

A presente invenção refere-se a novos poliisocianatos bloqueados, estáveis à armazenagem, a um processo para a sua preparação, e à sua utilização para a preparação de revestimentos.

DESCRIÇÃO

"POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS ESTÁVEIS À SOLIDIFICAÇÃO"

A presente invenção refere-se a novos poliisocianatos bloqueados, estáveis à armazenagem, a um processo para a sua preparação, e à sua utilização para a preparação de revestimentos.

O bloqueio dos poli-isocianatos é conhecido genericamente de há longo tempo, entre outros para a preparação de componentes reticuladores para sistemas de revestimento de poliuretanos de um componente, por exemplo, para o primeiro envernizamento de automóveis, o envernizamento de plásticos e o "*coil-coating*" [revestimento de bobines]. A utilização, por exemplo, de 1,2,4-triazol, diisopropilamina ou de malonatos de dietilo para o bloqueio dos poliisocianatos conduz a sistemas de revestimento com uma temperatura de reticulação especialmente baixa. Isto é importante sob um ponto de vista económico, mas também para o envernizamento de substratos sensíveis ao calor, como os plásticos ("*Polyurethane für Lacke und Beschichtungen*", Vincentz Verlag, Hannover, 1999).

No entanto, as soluções orgânicas de poliisocianatos bloqueados, sobretudo com 1,2,4-triazol, diisopropilamina ou malonato de dietilo, não são, estáveis à armazenagem por vários meses, visto que apresentam uma tendência muito acentuada para a solidificação, por exemplo, por cristalização do poliisocianato nelas contido. Esta tendência é especialmente pronunciada para poliisocianatos com estrutura de isocianurato à base de diisocianatos alifáticos. Por esta razão não são apropriados para a

utilização em sistemas de revestimento de PUR de 1 componente, contendo solventes.

Em casos especiais, podem ser obtidos poliisocianatos bloqueados, cujas soluções em solventes orgânicos não têm tendência para a solidificação, por exemplo, por cristalização, através da utilização de dois ou mais meios de bloqueio diferentes (o chamado bloqueio misto) (ver, por exemplo, as Patentes EP-A 0 600 314, EP-A 0 654 490). Em relação à utilização de um único agente de bloqueio, o bloqueio misto representa sempre, no entanto, um custo acrescido na preparação dos poliisocianatos bloqueados. Além disso, as propriedades do verniz podem ser influenciadas de forma especialmente prejudicial pela mistura dos agentes de bloqueio libertada, pelo que os poliisocianatos bloqueados com misturas não são utilizáveis com carácter generalizado.

De harmonia com a doutrina do Documento DE-A 197 38 497, os poliisocianatos bloqueados, cujas soluções orgânicas são estáveis contra a solidificação, por exemplo, por cristalização, podem ser obtidos por reacção de misturas de diisocianatos cicloalifáticos e alifáticos com aminas secundárias, e em seguida a reacção parcial de alguns grupos NCO com compostos de hidrazida com funcionalidade hidroxil. No entanto, as camadas dos vernizes preparados a partir destes poliisocianatos possuem um perfil de propriedades nitidamente distinto do daqueles que têm por base unicamente diisocianatos alifáticos ou cicloalifáticos, pelo que não são utilizáveis com carácter generalizado.

O Documento DE-A 100 60 327 revela poliisocianatos estáveis à solidificação, nos quais uma parte dos grupos isocianato foram submetidos a reacção com 3-aminopropil-

tri-alcoxi-silanos. No entanto, neste caso há o inconveniente de os grupos isocianato assim modificados não estarem disponíveis para uma reacção de reticulação, com a formação de grupos uretano, o que tem uma influência negativa sobre as propriedades dos revestimentos, como por exemplo, a sua estabilidade perante solventes e agentes químicos. Para além disso, nestes poliisocianatos modificados com silanos surgem incompatibilidades com determinados ligantes de vernizes.

Por conseguinte, o problema da presente invenção era colocar à disposição novos poliisocianatos bloqueados, cujas soluções orgânicas sejam estáveis por longos períodos de tempo e que, mesmo após alguns meses, não tenham tendência para a solidificação, por exemplo, por cristalização.

Foi possível, agora, descobrir-se que os poliisocianatos que tenham sido modificados pela inserção intencional de estruturas biureto contendo grupos alquilamino, após o bloqueio das funções NCO livres, são estáveis à armazenagem na forma das suas soluções orgânicas e já não têm tendência para a solidificação, por exemplo, por cristalização.

O objecto da invenção são poliisocianatos à base de diisocianatos alifáticos e/ou cicloalifáticos,

- cujos grupos isocianato estão bloqueados, em pelo menos 95% molar, com pelo menos um agente de bloqueio, e que
- possuem um teor de grupos NCO bloqueados e livres (calculados como NCO, peso molecular = 42) de 4,0 a 21,0% em peso,

caracterizados pelo facto de estes poliisocianatos conterem como constituintes de grupos biureto 1 a 20% em peso de grupos alquilamino de fórmula R^1R^2N , na qual R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam radicais C_1 - C_{12} -alquilo alifáticos ou cicloalifáticos.

Um outro objecto da invenção é um processo para a preparação dos poliisocianatos de acordo com a invenção, no qual

A) num primeiro passo

a) se faz reagir pelo menos um poliisocianato com um teor de NCO (calculado como NCO; peso molecular = 42) de 8,0 até 28,0% em peso e com uma funcionalidade média de $NCO \geq 2$, com

b) pelo menos uma alquilamina de fórmula R^1R^2NH , na qual R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam radicais C_1 - C_{12} -alquilo alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos, de tal forma que 2 a 96% molar dos grupos NCO de a) sejam levados a reagir a grupos ureia, e

B) estes grupos ureia são ainda levados a reagir, em seguida, total ou parcialmente, com outros grupos NCO de a),

c) eventualmente na presença de um catalisador, com a obtenção de grupos biureto, e

C) em seguida se bloqueiam os grupos NCO que eventualmente permaneceram livres, até pelo menos 95% molar, com

d) um agente de bloqueio.

Podem ser utilizados como poliisocianatos do componente a), isoladamente ou em quaisquer misturas entre si, todos os poliisocianatos possuindo grupos uretodiona, isocianurato, alofanato, biureto, iminooxadiazinodiona e/ou oxadiazinotriona à base de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos ou aralifáticos, possuindo os referidos poliisocianatos, de preferência, um teor residual de diisocianatos monoméricos de menos de 0,5% em peso. Neste caso não é significativo o facto de os diisocianatos ou triisocianatos monoméricos de origem terem sido obtidos de harmonia com processos que empregam fosgeno ou isentos de fosgeno.

Como diisocianatos apropriados indicam-se, por exemplo, os seguintes: 1,4-diisocianato-butano, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ou 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- e 1,4-diisocianato-ciclohexano, 2,6- e 2,4-diisocianato-1-metil-ciclohexano, 1,3- e 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de iso-forona, IPDI), 2,4'- e 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianato-metilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- e 1,4-bis-(2-isocianato-propa-2-il)-benzeno (TMXDI).

São preferidos os poliisocianatos a) com estrutura de isocianurato e/ou com estrutura de iminooxadiazinodiona à base de diisocianato de hexametileno (HDI).

Podem ser utilizadas como alquilaminas b) aminas secundárias de fórmula R^1R^2NH , nas quais R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam radicais C_1 - C_{12} -alquilo alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos, ou radicais aralquilo.

São especialmente preferidas a diisopropilamina, N,N-t-butilbenzilamina, diciclohexilamina, ou as misturas destes compostos, sendo muito especialmente preferida a diisopropil-amina.

Como agentes de bloqueio d) podem ser utilizadas todas as substâncias utilizadas em b), assim como 1,2,4-triazol, acetoacetatos de alquilo e malonatos de dialquilo, ou quaisquer misturas destes compostos. É especialmente preferida a utilização de diisopropilamina, 1,2,4-triazol, acetoacetatos de alquilo e malonatos de dialquilo, ou as misturas destes compostos. É muito especialmente preferida a utilização de diisopropilamina.

Uma forma preferida de realização é a utilização da mesma alquilamina como meio de formação de biureto no componente b) e agente de bloqueio no componente d), especialmente a utilização da diisopropilamina para ambos os fins. É possível, em conformidade com esta forma de realização preferida, adicionar-se inicialmente uma grande quantidade do componente b) ao poliisocianato a) e fazê-lo reagir à ureia, uma vez que isso é necessário para se alcançar o teor de grupos dialquil-amino mencionado em c), e fazerem-se reagir em seguida, apenas parcialmente, os grupos ureia resultantes ao biureto. Em qualquer dos casos, fazem-se reagir aos grupos ureia de preferência apenas até 50% de equivalentes, especialmente de preferência apenas

até 30% de equivalentes dos grupos NCO existentes antes da formação de biureto.

No processo de acordo com a invenção os componentes de partida a) e b) são levados a reagir entre si a temperaturas de 0 até 180 °C, de preferência de 20 a 150 °C, de forma que primeiro reajam todos os grupos amino do componente b), com formação de ureia por reacção com grupos NCO, e, em seguida, estes grupos ureia primariamente formados reajam ainda, pelo menos parcialmente, a grupos biureto, eventualmente na presença de um catalisador c).

Numa forma preferida de realização, a reacção do poliisocianato a) com o agente de formação de biureto b) é realizada de tal forma que a reacção à ureia tenha lugar a 0 até 100°C, de preferência a 20 até 80 °C, e em seguida os grupos ureia primariamente formados reajam ainda com grupos isocianato livres a 100 até 180 °C, de preferência a 120 até 150 °C. A marcha da reacção pode ser seguida, no processo de acordo com a invenção, por exemplo, por determinação do teor de NCO por titulimetria.

É possível a utilização de um catalisador c) para se acelerar a reacção de formação do biureto. Prestam-se, por exemplo, ácidos, de preferência derivados de ácido acético α, α, α -substituídos, e especialmente de preferência o ácido hidroxipiválico e o ácido piválico.

A quantidade do catalisador c) eventualmente utilizado é de 0,0001 até 5% em peso, de preferência de 0,05 até 1% em peso, referidos ao peso total dos parceiros de reacção a) e b).

Depois de se alcançar o teor de NCO pretendido, a reacção ao biureto é interrompida. Isto pode ser realizado, por exemplo, por arrefecimento da mistura reactiva até á temperatura ambiente.

A seguir à reacção para a formação de biureto realiza-se a reacção com o agente de bloqueio d) para a obtenção dos poliisocianatos bloqueados de acordo com a invenção.

A reacção de bloqueio é realizada de acordo com o processo conhecido dos peritos na técnica, por reacção directa dos grupos NCO livres remanescentes com o agente de bloqueio d) em proporções molares de 0,95 a 1,5, de preferência de 0,98 a 1,05, especialmente de 1:1.

Se forem utilizadas substâncias diferentes como componentes b) e d), é então igualmente possível fazer reagir com o agente de bloqueio d) uma parte dos grupos NCO existentes, mesmo antes do termo da reacção de formação de biureto. Independentemente da via de trabalho, nos poliisocianatos de acordo com a invenção os grupos NCO encontram-se presentes na forma bloqueada em pelo menos 95% molar, de preferência em pelo menos 98% molar, especialmente de preferência em pelo menos 99,5% molar.

O processo de acordo com a invenção pode eventualmente ser realizado num solvente apropriado, inerte perante os grupos isocianato. São apropriados como solventes, por exemplo, os solventes correntes para vernizes, como por exemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, N-metilpirrolidona, clorobenzeno. São também apropriadas as misturas que contenham, sobretudo, hidrocarbonetos aromáticos superiores substituídos, como as

que existem no comércio sob as designações de Solventnaphtha[®], Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar[®], Cyclo Sol[®], Tolu Sol[®], Shellsol[®] (todas da Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha). No entanto, a adição do solvente também pode ser realizada a seguir à preparação dos poliisocianatos bloqueados de acordo com a invenção, por exemplo, para a redução da viscosidade. Neste caso também podem ser utilizados álcoois, como por exemplo, álcool isobutílico, visto que os grupos NCO existentes se encontram então completamente reagidos com os grupos reactivos aos isocianatos dos componentes b) e d).

Os solventes preferidos são a acetona, acetato de butilo, 2-butanona, 2-acetato de 1-metoxipropilo, xileno, tolueno, álcool isobutílico, e as misturas que contêm, sobretudo, hidrocarbonetos aromáticos superiores substituídos, como as que existem no comércio, por exemplo, sob as designações de Solventnaphtha[®], Solvesso[®] (Exxon Chemicals, Houston, USA), Cypar[®], Cyclo Sol[®], Tolu Sol[®], Shellsol[®] (todas da Shell Chemicals, Eschborn, Alemanha).

Numa forma preferida de realização, o solvente só é adicionado no termo da reacção de formação de biureto (passo B)).

As composições de acordo com a invenção podem ser utilizadas como constituintes de vernizes ou para a preparação de materiais de poliuretano. Em especial, podem ser utilizadas como componentes reticuladores em vernizes de um componente para aplicação a quente, especialmente para o envernizamento de plásticos, o envernizamento de base de automóveis ou para "*coil-coating*".

Um outro objecto da invenção são sistemas de um componente para aplicação a quente, contendo

- I) um ou mais poliisocianatos bloqueados do tipo de acordo com a invenção
- II) um ou mais compostos reactivos perante grupos NCO, com uma funcionalidade média referida a estes grupos de $> 1,5$
- III) eventualmente solventes
- IV) eventualmente substâncias auxiliares e/ou aditivos.

Para a preparação dos vernizes de um componente para a aplicação a quente, os poliisocianatos bloqueados de acordo com a invenção do componente I) são misturados com os aglutinantes de vernizes do componente II), conhecidos na tecnologia dos vernizes, eventualmente com a incorporação conjunta de outros constituintes, como solventes e/ou substâncias auxiliares e/ou aditivos, como plastificantes, agentes auxiliares de processamento, pigmentos, cargas, ou com os catalisadores que acelerem a reacção. Deverá ter-se em atenção que na mistura se trabalha a uma temperatura inferior à temperatura à qual os grupos NCO bloqueados podem reagir com os restantes constituintes. A mistura tem lugar, de preferência, a temperaturas entre 15 e 100 °C.

Os compostos utilizados como aglutinantes de verniz nos vernizes de um componente para aplicação a quente, que são reticulados com as composições de acordo com a invenção, contêm em média, por molécula, pelo menos 1,5 e de preferência pelo menos 2 grupos reactivos com grupos NCO, como por exemplo, os grupos hidroxilo, mercapto, amino eventualmente substituído ou ácido carboxílico.

Quanto aos aglutinantes de vernizes utilizados, trata-se de preferência de compostos dihidroxilados e polihidroxilados, como polihidroxi-poliésteres, polihidroxi-poliéteres ou outros polímeros possuindo grupos hidroxilo, por exemplo, os polihidroxi-poliacrilatos conhecidos por si, com um índice de hidroxilo de 20 a 200 mg KOH/g, de preferência de 50 a 130 mg KOH/g, referidos a 100% do produto, ou polihidroxicarbonatos ou polihidroxiuretanos.

Os exemplos de poliéster-polióis apropriados são especialmente os produtos de reacção, conhecidos por si na química dos poliuretanos, de álcoois polifuncionais, por exemplo, de alcanopolióis, como neopentilglicol, etilenglicol, 1,2- e/ou 1,3-propanodiol, 1,2 e/ou 1,3 e/ou 1,4-butanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrite, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, com quantidades em excesso de ácidos policarboxílicos ou anidridos de ácidos poli-carboxílicos, especialmente ácidos dicarboxílicos ou anidridos de ácidos dicarboxílicos. Os ácidos policarboxílicos ou os anidridos de ácidos policarboxílicos apropriados são, por exemplo, o ácido subérico, ácido oxálico, ácido succínico, ácido itacónico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, os seus aductos de Diels-Alder com ciclopentadienos, ácido fumárico ou dímeros ou trímeros de ácidos gordos, assim como os anidridos dos ácidos mencionados. Como é evidente, na preparação dos poliéster-polióis podem ser utilizadas quaisquer misturas dos álcoois polifuncionais indicados a título de exemplos, ou quaisquer misturas dos ácidos ou dos anidridos de ácido indicados a título de exemplos. Os poliéster-polióis possuem, por exemplo, um peso molecular médio em número

(M_n) de 500 a 10 000 g/mole, de preferência de 800 até 5000 g/mole, especialmente de preferência de 1000 até 3000 g/mole.

A preparação dos poliéster-polióis é realizada de acordo com processos conhecidos, que se encontram descritos, por exemplo, em Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, páginas 1 a 47. Uma modificação hidrófila, eventualmente necessária, destes compostos de polihidroxilo é realizada de acordo com processos conhecidos por si, que estão descritos, por exemplo, nas Patentes EP-A 157 291 ou EP-A 427 028.

Os poliéter-polióis apropriados são os produtos de etoxilação e/ou de propoxilação, conhecidos por si da química dos poliuretanos, de moléculas de partida bivalentes a tetraivalentes apropriadas, como por exemplo, água, etileno-glicol, propanodiol, trimetilolpropano, glicerina e/ou penta-eritrite.

Quanto aos polihidroxil-poliacrilatos, trata-se de polímeros mistos de estireno com ésteres simples do ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico, conhecidos por si, sendo empregues simultaneamente ésteres de hidroxialquilo, como por exemplo, os ésteres de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de 2-, 3- ou 4-hidroxibutilo destes ácidos, com a finalidade de introdução de grupos hidroxilo.

Podem ser também preparados vernizes de poliuretano de um componente, contendo água, dispersando-se em água os poli-isocianatos bloqueados de acordo com a invenção, eventualmente contendo solventes, conjuntamente com um polímero contendo grupos hidroxilo, modificado hidrofílicamente. Os polímeros contendo grupos hidroxilo,

modificados hidrofílicamente, podem conter como grupos hidrofílicos grupos aniônicos, catiónicos e não iônicos, por exemplo, grupos sulfonato, carboxilato e poliéter.

Os vernizes de poliuretano de um componente, obtidos em ligação com dióis e polióis, prestam-se especialmente para a preparação de revestimentos de alta qualidade. A proporção equivalente de grupos NCO reactivos para grupos NCO bloqueados e não bloqueados situa-se, neste caso, de preferência, de 0,5 a 3, especialmente de preferência de 0,90 a 1,50, e muito especialmente de preferência de 1,00 a 1,25.

Adicionalmente aos poliisocianatos de acordo com a invenção, podem ser eventualmente utilizados como outros componentes reticuladores outros compostos reactivos perante os compostos do componente II). São, por exemplo, compostos contendo grupos epóxido e/ou resinas aminoplásticas. Como resinas aminoplásticas são de considerar os produtos de condensação de melamina e formaldeído, ou de ureia e formaldeído, conhecidos na tecnologia dos vernizes. São apropriados todos os condensados de melamina-formaldeído tradicionais, transformados ou não em éteres com monoálcoois saturados com 1 a 4 átomos de carbono. No caso da utilização conjunta de outros componentes reticuladores, a quantidade do aglutinante com grupos NCO reactivos tem que ser adaptada em conformidade.

As substâncias auxiliares ou aditivos opcionais são, por exemplo, antioxidantes como 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, absorventes de raios UV do tipo do 2-hidroxifenil-benzotriazol ou agentes de protecção contra

a luz, do tipo dos compostos de HALS substituídos ou insubstituídos no átomo de azoto, como Tinuvin® 292 e Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemanha), ou outros estabilizadores comerciais correntes, que estão descritos, por exemplo, em "Lichtschutz-mittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) e "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlim, 1997, Apêndice 3, págs. 181-213), ou quaisquer misturas destes compostos. Além disso, também podem ser utilizados estabilizadores contendo grupos hidrazida e/ou com grupos funcionais hidroxí, como o produto de adição de hidrazina com carbonato de propileno, descrito na Patente EP-A 0 829 500.

A utilização preferida é em vernizes com solventes. Como é evidente, também é possível a utilização em vernizes aquosos, ou, também menos preferida, em vernizes em pó.

Estes vernizes podem ser empregues para o revestimento de diversos substratos, especialmente para o revestimento de metais e plásticos. Os substratos podem ter sido já revestidos com outras camadas de verniz, de forma que, através do revestimento com o verniz que contém a composição de acordo com a invenção, seja aplicada uma outra camada de verniz.

Os poliisocianatos bloqueados de acordo com a invenção podem ser utilizados para a preparação de vernizes para a aplicação a quente, por exemplo, para o envernizamento industrial e para o envernizamento de veículos automóveis. Para este efeito, os revestimentos de acordo com a invenção podem ser aplicados por meio de raclas, imersão, aplicação à pistola, como com ar comprimido ou sem ar, assim como por aplicação electrostática, por exemplo, por aplicação em campânula de alta rotação.

Os substratos a revestir podem ter sido já revestidos com outras camadas de verniz, de forma que, através do revestimento com o verniz que contém a composição de acordo com a invenção, seja aplicada uma outra camada de verniz. A espessura de camada da película de verniz pode situar-se, neste caso, por exemplo, em 10 a 120 μm . O endurecimento da película seca pode ser realizado por calcinação em gamas de temperaturas de 90 a 160 $^{\circ}\text{C}$, de preferência de 110 a 140 $^{\circ}\text{C}$. Os poliisocianatos bloqueados de acordo com a invenção podem ser utilizados para a preparação de vernizes para aplicação a quente para o revestimento contínuo, estando as temperaturas máximas de calcinação, conhecidas dos peritos na técnica como Peak Metal Temperatures (PMT) [temperatura de pico do metal], compreendidas entre 130 e 300 $^{\circ}\text{C}$, de preferência entre 190 e 260 $^{\circ}\text{C}$, e podendo ser alcançadas espessuras de camada da película seca de, por exemplo, 3 a 40 μm .

Exemplos

Nos exemplos que se seguem, desde que não seja indicado nada em contrário, todos os valores de percentagem se referem ao peso.

Quanto ao teor de sólidos e teor de BNCO, trata-se de grandezas calculadas, que são calculadas da seguinte forma:

teor de sólidos em % = [(peso total - peso total do solvente) dividido pelo peso total] multiplicado por 100

teor de BNCO em % = [(val de grupos NCO bloqueados multiplicado por 42) dividido pelo peso total] multiplicado por 100.

A determinação do teor de NCO é realizada por titulação, de acordo com a Norma DIN 53 185.

O termo da reacção de bloqueio foi detectado por medição por espectroscopia IR num espectrómetro Arid-Zone® da Firma Bomen, Québec, Canadá (oscilação de NCO 2200 a 2250 cm^{-1}).

Entendem-se por valores à temperatura ambiente 23 ± 3 °C.

Substâncias de partida:

Poliisocianato 1

Poliisocianato contendo grupos isocianurato, à base de HDI com um teor de NCO (referido a NCO, peso molecular = 42) de 21,7% em peso, com uma funcionalidade média de isocianato de 3,4 (de acordo com GPC) e com um teor de HDI monomérico de 0,1%. Viscosidade à temperatura ambiente 3000 mpas.

Poliisocianato 2

Poliisocianato contendo grupos iminooxadiazinodiona, à base de HDI com um teor de NCO (referido a NCO, peso molecular = 42) de 23,2% em peso, com uma funcionalidade média de isocianato de 3,3 (de acordo com GPC) e com um teor de HDI monomérico de 0,1%, preparado de acordo com a Patente EP-A 798299. Viscosidade à temperatura ambiente 700 mpas.

Exemplo 1 (de acordo com a invenção)

Poliisocianato contendo grupos diisopropilamina-biureto, bloqueado com diisopropilamina

193,5 g (1,00 val) do poliisocianato 1 foram misturados, sob agitação e sob azoto seco, com 50,5 g (0,5 val) de diisopropilamina, tendo-se observado uma ligeira exotermia. O preparado foi ainda aquecido a 140°C e, depois da adição de 1,00 g de ácido hidroxipiválico, foi agitado 5 horas a esta temperatura. Neste instante foi medido um teor de NCO de 5,5% em peso (correspondente a 0,32 val de NCO), e o preparado foi arrefecido até à temperatura ambiente, diluído com 75 g de isobutanol e 75 g de acetato de metoxipropilo (MPA) e em seguida foi misturado com 32,3 g de diisopropilamina. Depois do termo da reacção de bloqueio (desaparecimento da banda de NCO no espectro IR) foram obtidos 426,3 g de um produto claro incolor, com os seguintes dados característicos:

viscosidade a 23 °C: 3200 mPas

teor de grupos alquilamino $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ em grupos biureto: 4,3% (0,18 val)

teor de grupos NCO bloqueados ($M = 42$): 8,1% (0,82 val de BNCO)

teor de sólidos: 64,8%

Depois de 3 meses de armazenagem do produto à temperatura ambiente não se observou nem uma turvação da solução, nem qualquer tipo de precipitação de sólidos ou cristalização.

Exemplo 2 (de acordo com a invenção)

Poliisocianato contendo grupos diisopropilamina-biureto, bloqueado com diisopropilamina

181,0 g (1,00 val) do poliisocianato 2 foram misturados, mediante agitação e sob azoto seco, com 5,05 g (0,05 val) de diisopropilamina, tendo-se observado uma ligeira

exotermia. O preparado foi ainda aquecido a 140 °C e foi agitado 5 horas a esta temperatura. Neste instante foi medido um teor de NCO de 20,3% em peso (correspondente a 0,90 val de NCO), e o preparado foi arrefecido até à temperatura ambiente, foi diluído com 75 g de isobutanol e 75 g de acetato de metoxipropilo (MPA) e em seguida foi misturado com 90,9 g de diisopropilamina. Depois do termo da reacção de bloqueio (desaparecimento da banda de NCO no espectro IR) foram obtidos 426,95 g de um produto claro incolor, com os seguintes dados característicos:

viscosidade a 23 °C: 2590 mPas

teor de grupos alquilamino $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ em grupos biureto: 2,4% (0,1 val)

teor de grupos NCO bloqueados ($M = 42$): 8,6% (0,9 val)

teor de sólidos: 65%

Depois de 3 meses de armazenagem do produto à temperatura ambiente não se observou nem uma turvação da solução, nem qualquer tipo de precipitação de sólidos ou cristalização.

Será descrita a seguir a preparação de um produto à base do mesmo poliisocianato de partida e do mesmo agente de bloqueio, o qual não contém qualquer grupo biureto.

Exemplo 3 (de comparação)

Poliisocianato contendo grupos isocianurato, bloqueado com diisopropilamina

193,5 g do poliisocianato 1 foram diluídos com 79,3 g de acetato de metoxipropilo (MPA) e foram misturados, mediante agitação e sob azoto seco, com 101,0 g de diisopropilamina, tendo-se observado uma ligeira exotermia. Depois de

completada a adição aqueceu-se a 70 °C e, depois de 30 minutos de agitação a esta temperatura, o preparado foi arrefecido até à temperatura ambiente. Depois disto já não eram observáveis no espectro IR quaisquer grupos isocianato livres. Para terminar diluiu-se com mais 79,3 g de isobutanol e foi assim obtido um produto claro quase incolor, com os seguintes dados característicos:

viscosidade a 23 °C: 2070 mPas

teor de grupos NCO bloqueados (peso molecular = 42): 9,3%

teor de sólidos: 65%

Depois de 14 dias de armazenagem à temperatura ambiente ocorreu uma solidificação por cristalização. Depois de 18 dias de armazenagem à temperatura ambiente tinha-se formado uma massa branca sólida não transparente.

Exemplo 4 (de comparação)

Poliisocianato contendo grupos iminoxadiazinotriona, bloqueado com diisopropilamina

181,0 g do poliisocianato 2 foram diluídos com 76,0 g de acetato de metoxipropilo (MPA) e foram misturados, mediante agitação e sob azoto seco, com 101,0 g de diisopropilamina, tendo-se observado uma ligeira exotermia. Depois de completada a adição aqueceu-se a 70 °C. Depois de 30 minutos de agitação a esta temperatura, o preparado foi arrefecido até à temperatura ambiente. Após este período de tempo já não eram observáveis no espectro IR quaisquer grupos isocianato livres. Em seguida diluiu-se com mais 76,0 g de isobutanol e foi assim obtido um produto claro quase incolor, com os seguintes dados característicos:

viscosidade a 23 °C: 1560 mPas

teor de grupos NCO bloqueados (peso molecular = 42): 9,7%

teor de sólidos: 65%

Depois de 14 dias de armazenagem à temperatura ambiente ocorreu uma solidificação por cristalização. Depois de 18 dias de armazenagem à temperatura ambiente tinha-se formado uma massa branca sólida não transparente.

Exemplo 5 (de acordo com a invenção)

Poliisocianato contendo grupos diisopropilamina-biureto, bloqueado com malonato de dietilo

193,5 g (1,00 val) do poliisocianato 1 foram misturados, sob agitação e sob azoto seco, com 5,05 g (0,05 val) de diisopropilamina, tendo-se observado uma ligeira exotermia. O preparado foi ainda aquecido a 140 °C e foi agitado 2 horas a esta temperatura. Neste instante foi medido um teor de NCO de 19,0% em peso (correspondente a 0,90 val de NCO) e o preparado foi arrefecido até à temperatura ambiente e diluído com 183,3 g de acetato de butilo. Adicionaram-se 96 g de malonato de dietilo e depois adicionou-se gota a gota uma mistura de 48 g de malonato de dietilo, 0,65 g de metilato de sódio e 1,5 g de metanol de forma que, na reacção exotérmica, a temperatura não excedesse 70 °C. Depois de 120 minutos de agitação a esta temperatura o preparado foi arrefecido. Depois deste instante já não eram observáveis no espectro IR quaisquer grupos isocianato livres. Foram obtidos 526,5 g de um produto claro incolor, com os seguintes dados característicos:

viscosidade a 23 °C: 2200 mPas

teor de grupos alquilamino $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$ em grupos biureto: 1,9% (0,1 val)

teor de grupos NCO bloqueados ($M = 42$): 7,2% (0,9 val)

teor de sólidos: 65%

Será descrita a seguir a preparação de um produto à base do mesmo poliisocianato de partida e do mesmo agente de bloqueio, o qual não contém qualquer grupo biureto.

Exemplo 6 (de comparação)

Poliisocianato contendo grupos isocianurato, bloqueado com malonato de dietilo

A uma mistura de 193,5 g do poliisocianato A1), 152,5 g de acetato de butilo e 106,7 g de malonato de dietilo foi adicionada gota a gota, mediante agitação e sob azoto seco, uma mistura de 53,3 g de malonato de dietilo, 0,72 g de metilato de sódio e 1,68 g de metanol, de forma que, na reacção exotérmica, a temperatura não excedesse 70 °C. Depois de 120 minutos de agitação a esta temperatura o preparado foi arrefecido. Depois deste instante já não eram observáveis no espectro IR quaisquer grupos isocianato livres. Foi obtido um produto límpido amarelo claro, com os seguintes dados característicos:

teor de grupos NCO bloqueados (peso molecular = 42): 8,3%

funcionalidade NCO (GPC): 3,4

teor de sólidos: 70%

Depois de 24 horas de armazenagem à temperatura ambiente surgiram os primeiros sinais de uma cristalização, e após 48 horas de armazenagem à temperatura ambiente tinha-se formado uma massa sólida, amarela clara, límpida. No produto do exemplo 5, após 14 dias de armazenagem à temperatura ambiente não se verificavam ainda quaisquer sinais de uma cristalização. Deduz-se daqui nitidamente que os poli-isocianatos bloqueados de acordo com a invenção estão estabilizados contra a cristalização.

Exemplo 8

Preparação e ensaio das propriedades de vernizes à base de alguns poliisocianatos descritos nos exemplos (de acordo com a invenção e de comparação)

Com base no poliisocianato bloqueado do exemplo 1 e no poliéster-poliol com funcionalidade hidroxí Desmophen® T 1665 da Firma Bayer AG, Leverkusen, Alemanha (teor de hidroxilo, sem solvente, de acordo com a Norma DIN 53 240/2 cerca de 2,6%, a 65% em Solventnaphtha® 100/isobutanol 31,5:3,5, peso equivalente 1000), foi preparado um verniz "coil-coating". Foram ainda utilizados o pigmento branco Tronox® R-KB-4 da Firma Kerr-McGee, Krefeld-Uerdingen, Alemanha, bem como, como outros aditivos, acetobutirato de celulose CAB 531-1 da Firma Krahn Chemie, GmbH, Hamburgo, Alemanha, dilaurato de dibutil-estanho da Firma Brenntag, Mühlheim/Ruhr, Alemanha, Acronal® 4 F da Firma BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha, assim como o solvente Solvesso® 200 S da Firma Deutsche Exxon, Colónia, Alemanha.

Quadro 1: composição dos vernizes

verniz	poliisocianato		Desmophen® T 1665	relação de equival. NCO:OH
I	exemplo 1	100 g	192,9 g	1:1
II	exemplo 1	100 g	241,1 g	1:1,5
III	exemplo 3	100 g	221,4 g	1:1
IV	exemplo 3	100 g	276,8 g	1:1,5

Os vernizes foram formulados de forma que a relação de grupos hidroxilo do poliéster para os grupos NCO bloqueados do poliisocianato fosse de 1:1 ou 1:1,5, e a relação dos constituintes não voláteis do poliisocianato e do poliéster para o pigmento fosse de 1:1. Os vernizes continham, referidos à fracção dos constituintes não voláteis do poliisocianato e do poliéster, 0,3% em peso do dilaurato de

dibutil-estanho, 1,2% em peso do CAB 531-1 e 0,3% em peso de Acronal® 4 F. A viscosidade de aplicação foi ajustada para um valor de 100 s (DIN EN ISO 2431, copo com bocal de 5 mm/23 °C) por diluição com Solvesso® 200 S.

Os vernizes foram aplicados, por meio de uma racla, numa chapa de alumínio cromatada e foram calcinados a 350 °C num forno de "coil-coating" de ensaio da Firma Aalborg, pelo tempo necessário, em cada caso, para que fossem alcançadas as temperaturas Peak Metal (PMT) indicadas no quadro 2.

Quadro 2: resultados dos ensaios dos vernizes

verniz	I	II	III comparação	IV comparação
espessura de camada [µm] [ECCA T1] (*1)	20	20	20	20
brilho segundo Gardner a 20°/60° [ECCA T2] (*1)	45/78	45/75	47/69	57/74
grau de branco segundo Berger (a PMT 254 °C) (*2)	92,4	92,9	92,4	92,5
teste com MEK a PMT 199 °C, pressão cerca de 2 kg (*3)	75	60	10	4
teste com MEK a PMT 204 °C, pressão cerca de 2 kg	> 100	> 100	< 99	> 100
teste com MEK a PMT 210 °C, pressão cerca de 2 kg	> 100	> 100	> 100	> 100
teste com MEK a PMT 216 °C, pressão cerca de 2 kg	> 100	> 100	> 100	> 100
microdureza profundidade de penetração [µm]HU corr. N/mm ² (*4)	155,7	155,5	158,2	157,0
afundamento de Erichsen secção de grelha [6 mm] [ECCA-T6] (*1)	GT 0	GT 0	GT 0	GT 0

(*1) Normas de European Coil Coating Association

(*2) Medido com um aparelho de tipo Color-guide *sphere* da Firma Byk-Gardner de acordo com a Escala CIE L*a*b*

(*3) impulso duplo até ao desaparecimento da película de verniz

(*4) Medido com o Fisherscope H100 SMC da Firma Fischer

No caso dos vernizes III e IV tinha depositado um sólido ao fim de 30 dias, enquanto os vernizes I e II, contendo o poliisocianato bloqueado de acordo com a invenção do exemplo 1, mesmo após mais de 3 meses de armazenagem, não apresentavam qualquer sinal de uma cristalização.

Lisboa, 30 de Janeiro de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Poliisocianatos à base de diisocianatos alifáticos, aralifáticos e/ou cicloalifáticos,

- cujos grupos isocianato estão bloqueados, até pelo menos 95% molar, com pelo menos um agente de bloqueio, e que
- possuem um teor de grupos NCO bloqueados e livres (calculados como NCO, peso molecular = 42) de 4,0 a 21,0% em peso,

caracterizados por estes poliisocianatos conterem, como constituintes de grupos biureto, 1 a 20% em peso de grupos alquilamino de fórmula R^1R^2N , na qual R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam radicais C_1 - C_{12} -alquilo alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos.

2. Poliisocianatos de acordo com a reivindicação 1, caracterizados por os grupos alquilamino de fórmula R^1R^2N serem grupos diisopropilamino, N,N-t-butil-benzilamino e/ou diciclohexilamino.

3. Processo para a preparação dos poliisocianatos de acordo com a reivindicação 1, no qual

A) num primeiro passo

a) se faz reagir pelo menos um poliisocianato com um teor de NCO (calculado como NCO; peso molecular = 42) de 8,0 até 28,0% em peso e com uma funcionalidade média de $NCO \geq 2$, com

b) pelo menos uma alquilamina de fórmula R^1R^2NH , na qual R^1 e R^2 , independentemente um do outro,

representam radicais alifáticos, aralifáticos ou cicloalifáticos em C₁-C₁₂, de forma que 2 a 96% molar dos grupos NCO de a) sejam levados a reagir a grupos ureia, e

B) em seguida, estes grupos ureia são ainda levados a reagir, total ou parcialmente, com outros grupos NCO de a),

c) eventualmente na presença de de um catalisador, com a obtenção de grupos biureto, e

C) em seguida bloqueiam-se os grupos NCO que eventualmente permaneceram livres, até pelo menos 95% molar, com

d) um agente de bloqueio.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por serem utilizadas como alquilamina do componente b) diisopropil-amina, N,N-t-butilbenzil-amina, diciclohexil-amina e/ou as suas misturas.

5. Processo de acordo com as reivindicações 3 ou 4, caracterizado por ser utilizado como componente catalisador c) 0,05% em peso até 1% em peso de ácido hidroxipiválico ou de ácido piválico.

6. Utilização dos poliisocianatos de acordo com as reivindicações 1 ou 2 para a preparação de revestimentos ou de corpos moldados.

7. Meio de revestimento de um componente, contendo

- I) um ou mais poliisocianatos bloqueados, de acordo com as reivindicações 1 ou 2,
- II) um ou mais compostos reactivos perante grupos NCO, com uma funcionalidade média referida a estes grupos de $> 1,5$
- III) eventualmente solventes e
- IV) eventualmente substâncias auxiliares e/ou aditivos.

8. Revestimentos susceptíveis de obtenção a partir de meios de revestimento de acordo com a reivindicação 7.

9. Substratos revestidos com os revestimentos de acordo com a reivindicação 8.

Lisboa, 30 de Janeiro de 2007