



(19)

INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) Número de Publicação: **PT 96717 B**

(51) Classificação Internacional: (Ed. 7)
C09D007/02 A C08L075/02 B

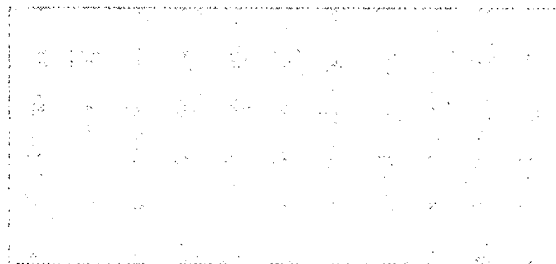
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

<p>(22) Data de depósito: 1991.02.08</p> <p>(30) Prioridade: 1990.02.10 DE 4004060</p> <p>(43) Data de publicação do pedido: 1991.10.31</p> <p>(45) Data e BPI da concessão: 03/01 2001.03.13</p>	<p>(73) Titular(es): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT BRUNINGSTRASSE, 64 D-6230 FRANKFURT/MAIN 80 DE</p> <p>(72) Inventor(es): GERHARD BRINDOPKE DE CHRISTOPH JUST DE UWE KUBILLUS DE HELMUT PLUM DE</p> <p>(74) Mandatário(s): ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT</p>
---	---

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA EVITAR A SEDIMENTAÇÃO DE PIGMENTOS EM MISTURAS LÍQUIDAS ENDURECÍVEIS MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE ANTI-SEDIMENTAÇÃO QUE POSSUI GRUPOS UREIA

(57) Resumo:

SEDIMENTAÇÃO; PIGMENTOS; ANTI-SEDIMENTAÇÃO; GRUPOS UREIA;
MISTURAS LÍQUIDAS





Modalidade e n.º (11)		T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
96.717 W				
Requerente (71): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal da Alemanha				
Inventores (72): GERHARD BRINDÖPKE, CHRISTOPH JUST, UWE KUBILLUS e HELMUT PLUM				
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)	
Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido		
10.02.1990	DE	P 40 04 060.7		
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA EVITAR A SEDI-MENTAÇÃO DE PIGMENTOS EM MISTURAS LÍQUIDAS ENDURECÍVEIS MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE UM AGENTE ANTI-SEDIMENTAÇÃO QUE POSSUI GRUPOS UREIA"				
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)				
<p>A invenção refere-se à utilização de um composto (A) que possui grupos ureia como agentes de anti-sedimentação em misturas líquidas, endurecíveis e que contêm pigmentos para evitar a sedimentação dos pigmentos.</p> <p>A invenção refere-se ainda também a determinadas misturas líquidas endurecíveis que contêm estes agentes de anti-sedimentação.</p> <p>O processo é caracterizado pelo facto de se incorporar o composto que possui grupos ureia (A) como agente anti-sedimenta-</p>				



CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	-----	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

ção nas referidas misturas que contêm os pigmentos (D).

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

(Dr. Jorge Garin)

4.

"Processo para evitar a sedimentação de pigmentos em
misturas líquidas endurecíveis mediante utilização
de um agente anti-sedimentação que possui grupos ureia"

DESCRIÇÃO

A utilização de poli-ureias como agentes anti-separação (os assim chamados "agentes de controlo do assentamento") em sistemas de tintas de pequena viscosidade é conhecida (veja-se a memória descritiva publicada para inspecção pública da patente de invenção alemã DE 2 360 019 e as memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 192 304, EP 260 430 e EP 300 388). O objectivo da adição destas substâncias consiste em evitar o escorregamento da tinta de pequena viscosidade em superfícies verticais.

Além destas substâncias, tornou-se recentemente conhecida uma série de sistemas de tintas de dois componentes isentos de cianato, que são reticulados por meio de uma reacção de adição de compostos contendo átomos de hidrogénio ácidos com agentes ligantes que contêm ligações duplas (compare-se com as memórias descritivas publicadas para inspecção pública dos pedidos de patente de invenção alemã DE 3 541 410, DE 3 710 341 e DE 3 733 182, assim como as memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 160 824, EP 161 697 e EP 203 296). Em vários casos, estes sistemas necessitam de uma catálise, realizada por

compostos mais ou menos fortemente básicos. Porque eles se reticulam sem utilização de isocianatos livres, eles caracterizam-se por uma elevada aceitabilidade em relação ao utilizador e por uma boa falta de acção poluente para o meio ambiente.

Se estes sistemas isentos de isocianatos contiverem pigmentos, depois da adição do endurecedor e/ou do catalisador, verifica-se frequentemente a aglomeração do pigmento com formação de grande quantidade de sedimento. Este efeito é indesejável e origina uma muito fraca qualidade da película de tinta.

De acordo com o estado actual da técnica, evita-se a formação a formação desses sedimentos por utilização dos chamados "agentes anti-sedimentação". No caso dos agentes anti-sedimentação correntes, trata-se de substâncias o mais diversas quimicamente possível. Assim, por exemplo, utilizam-se sílicas pirogénicas, silicatos de alumínio modificados, óleo de rícino hidrogenado ou compostos poliméricos com estruturas de amida (veja-se, por exemplo, Glasurit-Handbuch; Lacke und Farben; C.R. Vincentz-Verlag, 11^a Edição, 1984, página 114). Estes compostos, no entanto, não são suficientemente activos nos mencionados sistemas de componentes isentos de isocianato para muitas combinações de pigmentos.

Portanto, constitui um objectivo da presente invenção proporcionar substâncias que evitem consideravelmente esta sedimentação dos pigmentos em tinta ainda reactiva mas ainda não aplicada e não influenciem as boas propriedades técnicas de utilização.

Este objectivo é surpreendentemente alcançado empregando compostos com grupos ureia como agentes de anti-sedimentação.

Por consequência, a invenção refere-se à utilização de um composto (A) que possui grupos ureia como agente de anti-sedi-

mentação, para evitar a sedimentação dos pigmentos em misturas líquidas endurecíveis e que contêm pigmentos.

A invenção refere-se, além disso, a determinadas misturas líquidas endurecíveis que contêm estes agentes de anti-sedimentação.

Os compostos utilizados como agentes de anti-sedimentação (A) de acordo com a presente invenção são em si conhecidos e, por exemplo, são descritos nas memórias descritivas publicadas para inspeção pública dos pedidos de patente de invenção alemãs DE 2 360 019 e DE 2 751 761, bem como nas memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 192 304, EP 260 430 e EP 300 388. Eles preparam-se por reacção de um composto (a) que contém pelo menos um grupo amina primária ou secundária com um composto (b) que contém pelo menos um grupo isocianato, bem como, eventualmente, outros compostos monofuncionais (c). Possuem pelo menos um, de preferência um a cinco grupos ureia, na molécula e, em geral, têm um peso equivalente de ureia médio compreendido entre 50 e 1 000, de preferência entre 100 e 500 (= quantidade expressa em gramas que contém um grupo de ureia, determinada por cálculo). De preferência, o composto (A) é dificilmente solúvel nos dissolventes utilizados ou no sistema dissolvente/composto B.

Numa forma de realização vantajosa da preparação do agente de anti-sedimentação (A), faz-se reagir uma mono-amina (a) com um poli-isocianato (b) ou com um mono-isocianato (b).

Numa outra forma de realização, pode também fazer-se reagir a mono-amina (a) com uma mistura de um mono-isocianato (b) e de um poli-isocianato (b).

De acordo ainda com uma outra forma de realização, faz-se

reagir uma mistura que consiste numa mono-amina (a) e num composto de poli-amina (a) com um mono-isocianato e/ou um poli-isocianato (b).

Finalmente, pode também fazer-se reagir a poliamina e/ou a mono-amina (a) numa mistura com o composto monofuncional (c) com o poli-isocianato (b).

Como componentes de amina (a) para a preparação de (A), interessam, por exemplo, mono-aminas. Como mono-aminas, são especialmente apropriadas mono-aminas alifáticas primárias ou secundárias de cadeia linear ou ramificada, com grupos saturados ou não saturados, por exemplo, alcenilaminas ou alquilaminas. Além disso, são ainda apropriadas aminas e hidroxí-aminas ciclo-alifáticas ou aralifáticas. Por exemplo, como mono-aminas apropriadas, podem mencionar-se etilamina, n-propilamina, isopropilamina, n-butilamina, sec.-butilamina, tércio-butilamina, n-pentilamina, n-hexilamina, alfa-metil-butilamina, N-etil-propilamina, beta-etil-butilamina, N-metil-butilamina, benzilamina e ciclo-hexilamina. São hidroxí-aminas apropriadas as mono-hidroxí-aminas, como 2-amino-etanol, 2-aminopropanol, 3-aminopropanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-3-pentanol e poli-hidroxí-mono-aminas, como 2-amino-2-metil, 1,3-propanodiol e 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol. De preferência, utilizam-se monoaminas alifáticas e aralifáticas com um até vinte, de preferência com um até dez átomos de carbono alifáticos, como benzilamina, fenil-etilamina, hexilamina, furfurilamina, propilamina e tércio-butilamina. Podem utilizar-se misturas de uma ou mais mono-aminas e de uma ou mais mono-hidroxí-aminas e/ou poli-hidroxí-mono-aminas.

As poliaminas que também são possíveis como componentes

(a), em especial as diaminas, contêm pelo menos dois grupos de amina primária e/ou secundária. Além disso, podem também conter ainda outros substituintes, desde que estes não dificultem a reação com os componentes de isocianato (b). São exemplos de poli-aminas (b) deste tipo: etilenodiamina, 1,2-diaminobutano, 1,3-diaminopropano, 1,3-diaminobutano, 1,4-diaminobutano, 1-amino-3-metilaminopropano, 2-metil-pentametilenodiamina, pentametilenodiamina, hexametilenodiamina, trimetil-hexametilenodiamina, neopentildiamina, octametilenodiamina, diaminas ciclo-alifáticas como 1,2-ciclo-hexanodiamina, 1,3-ciclo-hexano-diamina ou 1,4-ciclo-hexano-diamina; 4,4'-metileno-bis-ciclo-hexilamina, isoforona-diamina, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclo-hexilmetano, xilileno-diamina, dietilenotriamina. São especialmente preferidas isoforona, diamina, hexametilenodiamina, m-xililenodiamina e trimetil-hexametilenodiamina. Podem também utilizar-se misturas deste tipo. Também se podem utilizar polioxi-alquilenaminas com pelo menos um grupo oxi-alquileno, bem como com pelo menos dois grupos amino, de preferência primários, para esta finalidade, como polioxipropileno-di-aminas ou polioxipropileno-triaminas alifáticas, assim como éter-diaminas, por exemplo 1,7-diamino-4-oxa-heptano, 1,7-diamino-3,5-dioxa-heptano ou 1,10-diamino-4,7-dioxa-decano.

Os mono-isocianatos que podem ser utilizados como componente (b) para a preparação do agente anti-sedimentação (A) são mono-isocianatos alifáticos, aromáticos e/ou ciclo-alifáticos. Os mono-isocianatos alifáticos podem ter, por exemplo, até vinte e cinco átomos de carbono. Não só neste caso mas também no caso dos mono-isocianatos aromáticos ou ciclo-alifáticos, são especialmente preferidos os compostos que podem obter-se tecnicamente de maneira

simples e de baixo preço. São exemplos destes compostos os isocianatos de alquilo, como isocianato de etilo, isocianato de propilo, isocianato de n-butilo, isocianato de t-tercio-butilo, isocianato de estearilo, e/ou os isocianatos aromáticos, como isocianato de fenilo, isocianato de 1-naftilo, isocianato de toluilo, ou também os isocianatos ciclo-alifáticos, como isocianato de ciclo-hexilo.

Como componente (b) para a preparação de (A) interessam também poli-isocianatos, em especial di-isocianatos, tais como poli-isocianatos alifáticos, ciclo-alifáticos, aralifáticos, aromáticos e heterocíclicos. São exemplos destes poli-isocianatos que podem ser utilizados de acordo com a presente invenção di-isocianato de tetrametileno, di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, di-isocianato de 1,12-dodecano, 1,3-di-isocianato de ciclo-hexano e 1,4-di-isocianato de ciclo-hexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclo-hexano (= di-isocianato de isoforona, IPDI), per-hidro-2,4'- e/ou per-hidro-4,4'-difetil-metano-di-isocianato, di-isocianato de 1,3-fenileno e di-isocianato de 1,4-fenileno, di-isocianato de 2,4-toluileno e di-isocianato de 2,6-toluileno, difetil-metano-2,4'- e/ou -4,4'-di-isocianato, 3,2'- e/ou 3,4'-di-isocianato-4-metil-difetil-metano, naftileno-1,5-di-isocianato, trifetil-metano-4,4'-tri-isocianato ou misturas destes compostos.

Além destes isocianatos simples, são também apropriados os que contêm hetero-átomos no radical que liga os grupos isocianato. São exemplos destes grupos os poli-isocianatos que possuem grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretano,

grupos de ureia acilados e grupos biureto. Além disso, pode também empregar-se os poli-isocianatos conhecidos que são principalmente utilizados na preparação de tintas, por exemplo tris-(6-isocianato-hexil)-biureto ou -isocianurato, bem como poli-isocianatos de baixa massa molecular que possuem grupos uretano como se podem obter por reacção de IPDI empregada em excesso com álcoois poli-funcionais simples com a massa molecular compreendida entre 62 e 300, especialmente com trimetilol-propano. Evidentemente, também se podem empregar quaisquer misturas dos poli-isocianatos mencionados antes na preparação dos produtos de acordo com a presente invenção.

Como componente (c), podem mencionar-se por exemplo mono-álcoois, como etanol, propanol, butanol, butil-glicol, álcool benzílico.

Se tanto os componentes (a) como também os componentes (b) forem multifuncionais (bifuncionais), aconselha-se a utilização simultânea de um composto monofuncional (a) e/ou (c) para evitar a gelificação.

Para a preparação de (A), é especialmente preferida a reacção de uma mono-amina (a) com um di-isocianato (b).

O componente (a) (mono-amina e/ou poli-amina) faz-se reagir com o componente (b) (mono-isocianato e/ou poli-isocianato), bem como eventualmente (c), em proporções de quantidades tais que, por cada grupo isocianato, esteja presente pelo menos um grupo que reaja com ele, em especial o grupo amino. Preferem-se os produtos da reacção em que 5 a 100, em especial 80 a 100% em equivalentes do grupo amino da mono-amina ou da poli-amina se fazem reagir com os grupos isocianato do mono-isocianato ou do poli-isocianato.

Um agente anti-sedimentação (A) de acordo com a presente invenção pode preparar-se separadamente e, em seguida, preferivelmente adicionar-se o composto (B) que contém a ligação dupla ou, eventualmente, também a mistura endurecível líquida acabada.

Uma variante vantajosa consiste em preparar in situ o composto (A) na presença de (B). Neste caso, surpreendentemente, não se detectam reacções secundárias visíveis entre o componente de amina (a) e as ligações duplas activadas de (B). Os componentes (a) e (b) para a preparação in situ de (A) são feitos reagir numa proporção entre um para outro tal que o produto obtido seja praticamente isento de grupos isocianato e amino. Uma variante vantajosa consiste em fazer reagir a amina com dióxido de carbono antes da reacção com o isocianato para suprimir completamente a reacção secundária dos grupos amino com as ligações activadas e conseguir uma melhor distribuição de ureia no agente ligante. Na fase seguinte, faz-se reagir a amina assim bloqueada com o isocianato.

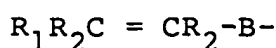
De acordo com a presente invenção, os agente de anti-sedimentação (A) são utilizados numa quantidade vantajosamente compreendida entre 1 e 30% em peso, de preferência entre 1 e 15% em peso em relação ao composto (B).

Como compostos (B) que contêm pelo menos duas ligações duplas activadas livres, são apropriados os compostos conhecidos para o efeito, como se descreve por exemplo nas memórias descritivas publicadas para inspecção pública da patente de invenção alemã DE 3 710 431 bem como nas memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 160 824 (85/F 036 J), 224 158 (85/F 257) e 310 011 (87/F 295), que se incorporam na presente



memória descritiva como referência. Neste contexto, como ligação dupla activada, deve entender-se uma ligação dupla cuja reactividade é especialmente aumentada por pelo menos um grupo electro-negativo que se encontra na posição alfa em relação ao átomo de carbono, especialmente em relação às reacções de adição.

Preferivelmente, os compostos (B) contêm pelo menos dois grupos de fórmula geral (I)



na qual

o símbolo R_1 representa um átomo de hidrogénio ou um radical hidrocarbonado, de preferência um radical alquilo com um a doze, de preferência com um a quatro átomos de carbono, como o grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo ou tércio-butilo; os símbolos R_2 , que são iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um radical hidrocarbonado, de preferência um radical alquilo com um a dez, de preferência com um a quatro átomos de carbono; um grupo éster de fórmula geral CO_2R_3 ; um grupo de uma das fórmulas $-CN-$, $-NO_2-$, $-CONHR_3-$, $CONR_3R_3$ ou $-COR_3$, em que o símbolo R_3 representa um átomo de hidrogénio, de preferência um radical alquilo com um a doze, de preferência com um a seis átomos de carbono, que pode também ser interrompido por um átomo de oxigénio ou por um radical N-alquilo; e

o símbolo B representa um grupo com uma das fórmulas $B = C, C-O, C-N,$

$$\begin{array}{ccc} O & O & O \\ || & || & || \\ C & C & C \end{array}$$

em que os dois grupos mencionados em último lugar podem ser ligados ao grupo CR_2 por meio do átomo de carbono.

Preferivelmente, no grupo R_1R_2C mencionado antes, os sím-

bolos R_1 e R_2 representam respectivamente átomos de hidrogênio.

São especialmente preferidos como compostos (B) os produtos da reação de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico com resinas de acrilato ou de epóxido que contêm grupos epóxido, assim como de ésteres destes ácidos com poliésteres que contêm grupos OH, poli-óxidos, polióis, poli-uretanos ou poli-amidas.

O peso equivalente de C=C do componente (B) fica compreendido, em geral, entre 85 e 2 000, de preferência entre 180 e 1 500 e a massa molecular \bar{M}_w está compreendida, em geral, entre 170 e 60 000, de preferência entre 500 e 40 000.

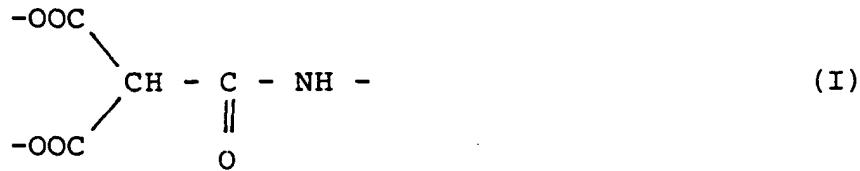
As misturas endurecíveis de acordo com a presente invenção contêm também, de preferência, um agente de reticulação (C), que possui pelo menos dois átomos de hidrogênio activos, em especial grupos CH activos. No entanto, em princípio, os compostos (B) podem também ser endurecidos de outra maneira, como, por exemplo, por endurecimento com irradiação e por processos semelhantes.

Os agentes endurecedores apropriados (C) são, por exemplo, aqueles que contêm pelo menos dois grupos amino primários e/ou secundários (veja-se a memória descritiva publicada da patente de invenção europeia EP 160 824 (HOE 85/F 036 J), em que os grupos amino primários eventualmente presentes podem também ser bloqueados e, por exemplo, podem existir sob a forma de grupos cetimino (veja-se a memória descritiva publicada da patente de invenção europeia EP 203 296). Ainda é possível utilizar para esta finalidade os compostos que possuem pelo menos dois grupos aceto-acetato (veja-se a memória descritiva publicada da patente de invenção europeia EP 160 824, a memória descritiva publicada da patente de invenção alemã DE 3 710 431 e a memória descritiva da patente de

4.

invenção norte-americana US 4 408 018) ou, pelo menos, dois grupos malonato (vejam-se as memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 160 824 e EP 161 697). Além disso, para esta finalidade, podem também mencionar-se os agentes endurecedores com pelo menos dois grupos CH, em que os grupos CH são respectivamente activados por três grupos electronegativos [vejam-se as memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 224 158 (HOE 85/F 257) e 310 011 (HOE 87/F 295)].

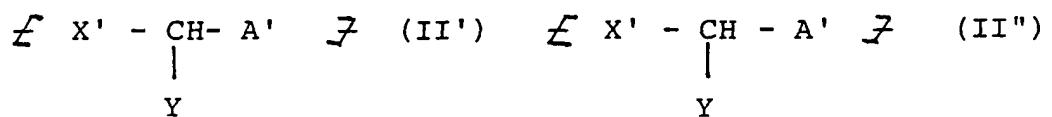
Neste caso, trata-se, por exemplo, de grupos metano-tricarboxamida de fórmula (I)



ou de grupos ou de unidades estruturais de fórmula geral (II)



ou de fórmula geral (II') ou de fórmula geral (II'')



em que

o símbolo A representa um grupos de uma das fórmulas $A = \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}$ ou $\text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{O}$,

4.

em que o grupo indicado em último lugar está ligado ao grupo CH por meio do átomo de carbono;

os símbolos X e Y são iguais ou diferentes e representam, cada um, um grupo com uma das fórmulas

O

R_4-C , CO_2R_4 , CN , NO_2 , $CONH_2$, $CONR_4H$, $CONR_4$, em que os símbolos R_4 podem ser iguais ou diferentes e representam, cada um, um radical hidrocarbonatado, de preferência um radical alquilo com um a doze átomos de carbono, que pode ainda ser interrompido por um átomo de oxigênio ou por um radical N-alquilo, com a condição de que apenas um dos dois símbolos X e Y possa representar o grupo NO_2 ;

O O

o símbolo A' representa um grupo de uma das fórmulas $A'=C$ ou $C-O$, em que o grupo mencionado em último lugar está ligado ao grupo CH por meio do átomo de carbono; e

os símbolos X' e Y' são iguais ou diferentes e representam grupos de uma das fórmulas

O O

$C-O$ ou $C-N$.

As publicações mencionadas antes, incluindo as formas de realização preferidas nelas descritas, são incorporadas na presente memória descritiva como referência.

As quantidades de (B) e de (C) foram pelo menos escolhidas de tal maneira que a proporção de equivalentes do grupo H activo (átomo de hidrogênio activo) para ligação dupla activada seja, na maior parte dos casos, compreendida entre 2:1 e 1:2, de preferência entre cerca de (0,5 - 1,5) : 1 e cerca 1 : (0,5 - 1,5).

Pelos pigmentos (D) existentes na mistura endurecível, entendem-se os compostos correntes utilizados no campo das tintas

4.

em que o termo "pigmentos" também deve abranger as cargas usualmente empregadas no campo das tintas. Os pigmentos deste tipo são descritos, por exemplo, em Glasurit-Handbuch, Lacke und Farban, C.R. Vincentz-Verlag, Hannover (1984), 11^a Edição, páginas 97-111. Podem mencionar-se os seguintes exemplos: dióxido de titânio, talco, mica, caulino, greda, pó de quartzo, pó de amianto, pó de ardósia, -diversas sílicas, silicatos, branco fixo, etc.

A quantidade de pigmento existente na mistura endurecível está compreendida, em geral, entre 30 e 90% em peso, de preferência entre 50 e 90% em peso, calculados em relação a (B), em que os teores mais elevados interessam, sobretudo, para sistemas de cargas. Neste caso, os problemas de sedimentação também são correntemente os mais importantes.

Como agente diluente, as misturas endurecíveis de acordo com a presente invenção contêm os dissolventes correntemente utilizados no sector das tintas. Como exemplos, podem mencionar-se hidrocarbonetos halogenados, éteres, como éter dietílico, dimetoxi-diglicol, 1,2-dimetoxi-etano, tetra-hidrofurano ou dioxano; cetonas, como, por exemplo, metil-etil-cetona, acetona, ciclohexanona e semelhantes; álcoois, como metanol, etanol, propanol, butanol e álcool benzílico; hidrocarbonetos (ciclo)-alifáticos e/ou aromáticos, como hexano, heptano, ciclo-hexano, benzeno, tolueno, os vários xilenos, bem como dissolventes aromáticos com um intervalo de temperatura de ebulição de 150 a 180°C (fracções de petróleo de elevado ponto de ebulição, como Solvesso[®]). Os dissolventes podem ser utilizados individualmente ou em mistura.

Os aditivos (E) que eventualmente se encontram ainda presentes na mistura endurecível são igualmente os aditivos correntes



utilizados no campo das tintas, como por exemplo catalisadores, agentes anti-oxidantes, agentes estabilizadores à radiação ultra-violeta, agentes que melhoram o escoamento ou agentes espessantes, agentes anti-espumificantes e/ou agentes molhantes, diluentes reactivos, agentes endurecedores adicionais e compostos endurecíveis adicionais e semelhantes. Estes aditivos podem ser adicionados à mistura eventualmente só imediatamente antes do processamento.

Como catalisadores, interessam os compostos conhecidos para a adição de Michael, em especial bases de Lewis ou bases de Bronstedt. Catalisadores apropriados são mencionados, por exemplo, nas memórias descritivas publicadas nas patentes de invenção europeias EP 224 158 e 310 011, as quais se incorporam na presente memória descritiva como referência.

A preparação da mistura endurecível e a sua utilização para a produção de artigos moldados e, especialmente, de revestimentos ou de revestimentos intermédios, é conhecida no estado da técnica anterior como se reconhece, por exemplo, por meio das memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias mencionadas antes.

As misturas endurecíveis de acordo com a presente invenção são especialmente apropriadas como tintas com cargas. Além disso, podem também ser utilizadas como tintas de cobertura pigmentadas.

Os Exemplos seguintes esclarecem a presente invenção.

Na presente memória descritiva, o símbolo % significa respectivamente percentagem em peso e o símbolo T representa respectivamente partes em peso.

EXEMPLOS

1. Preparação do Componente (B) Contendo Ligações Duplas

Numa balão de quatro litros de capacidade, de três tubuladuras, equipado com agitador, funil de carga e condensador de refluxo, aqueceram-se a refluxo 300 partes de xileno e 0,75 parte de perbenzoato de *t*érccio-butilo.

Durante seis horas, adicionou-se gota a gota, sob agitação, uma mistura de monômeros que consiste em 450 partes de metacrilato de glicidilo, 300 partes de estireno, 15 partes de perbenzoato de butilo e 15 partes de alfa-metil-estireno dimérico. Em seguida, deixou-se continuar a polimerizar durante mais duas horas e diluiu-se depois com 150 partes de xileno. Depois de se arrefecer até 100°C, adicionaram-se 5 partes de 1,6-di-*t*érccio-butil-4-metil-fenol e 0,3 parte de 2-etil-hexanoato de crômio (III). Em seguida, adicionaram-se doseadamente durante uma hora 220 partes de ácido acrílico, enquanto se fazia passar uma corrente de ar através da mistura. Em seguida, continuou-se a agitar a 110°C até se obter um índice de ácido 0,8 e diluiu-se em seguida com acetato de butilo até se obter um teor de sólidos igual a 50%. Este procedimento originou uma solução de resina transparente com um peso equivalente de C=C igual a 680 g/mole.

2. Misturas de (A) e (B)

a) Numa balão de dois litros, com três tubuladuras, equipado

com agitador e termômetro para medir a temperatura interna, arrefeceram-se 500 partes de solução de resina proveniente do Exemplo 1 até à temperatura ambiente e, sob agitação, adicionaram-se 13,9 partes de benzilamina. Em seguida, adicionaram-se gota a gota, durante quinze minutos, 10,9 partes de hexametileno-di-isocianato sob posterior agitação e sob arrefecimento. Depois agitou-se durante ainda mais dez minutos e diluiu-se com 25 partes de acetato de butilo.

Obteve-se assim uma solução de resina turva branca com um peso equivalente de C=C igual a 760 gramas/mole e um teor de ureia (massa molecular = 60) igual a 1,4%.

b) Repetiu-se o ensaio 2 a), com a diferença de no entanto se terem empregado 5,5 partes de hexametileno-di-isocianato e 7,0 partes de benzilamina. Após diluição com 13 partes de acetato de butilo, obteve-se uma solução de resina turva branca, com um peso equivalente de C=C igual a 730 gramas/mole e com um teor de ureia igual a 0,75%.

c) Repetiu-se o ensaio 2 a), muito embora no entanto se tenham utilizado 13 partes de hexilamina, 11,2 partes de [®]Desmodur T 80 (mistura a 80:20 de 2,4-toluileno-di-isocianato e 2,6-toluileno-di-isocianato) e 25 partes de acetato de butilo. Peso equivalente de C=C igual a 760 gramas/mole; teor de ureia : 1,4%.

d) Dissolveram-se 25,3 partes de hexilamina em 250 partes de tolueno e, à temperatura ambiente, adicionaram-se gota a gota sob intensa agitação, 21 partes de di-isocianato de hexametileno. Separou-se por filtração com aspiração o precipitado formado e secou-se a 50°C sob vazio.

Rendimento = 43,6 partes; ponto de fusão = 182 - 184°C.

Em seguida, misturaram-se 500 partes da solução de resina do Ensaio 1 com 26 partes do precipitado cristalino e 26 partes de acetato de butilo e triturou-se intimamente durante uma hora num moinho de pérolas.

Obteve-se assim uma solução de resina turva com um peso equivalente de C=C igual a 770 gramas/mole e com um teor de ureia igual a 1,5%.

e) Dissolveram-se 10,9 partes de hexilamina em 20 partes de acetato de butilo e, sob intensa agitação, saturou-se com dióxido de carbono à temperatura ambiente. Depois de a reacção terminar, adicionaram-se 500 partes da solução de resina proveniente do ensaio 1 e, em seguida, adicionaram-se gota a gota 90 partes de di-isocianato de hexametileno. Obteve-se uma solução de resina pura com um peso equivalente de C=C igual a 750 g/mol e um teor de ureia igual a 1,2%.

f) Repetiu-se o Ensaio 2 e), mas, no entanto, utilizaram-se 10,7 partes de hexilamina, 20 partes de acetato de butilo e 9,3 partes de 2,2-toluileno-di-isocianato.

Peso equivalente de C=C : 750 gramas/mole; teor de ureia : 1,2%.

g) Repetiu-se o Ensaio 2 e), mas no entanto empregaram-se 8,1 partes de m-xilileno-diamina, 20 partes de acetato de butilo e 11,9 partes de isocianato de butilo.

Peso equivalente de C=C : 760 gramas/mole; teor de ureia : 1,3%.

h) Repetiu-se o Ensaio 2 e), mas no entanto empregaram-se 14 partes de benzilamina, 25 partes de acetato de butilo e 11,4 partes de 2,4-toluileno-di-isocianato.

Peso equivalente de C=C:760 gramas/mole; teor de ureia : 1,4%.

3. Preparação do Componente Endurecedor (C)

Num. balão de quatro litros de três tubuladuras, aqueceram-se a 110°C , 110,6 partes de dietanolamina e 122 partes de éter dimetil-diglicólico e durante uma hora adicionaram-se 987 partes de bisfenol A-éter diglicidílico com um peso equivalente de epóxido de cerca de 875 a 1 000 (^(R) Beckopox EP 304). Em seguida, agitou-se a 110°C até que o teor de epóxido fosse $< 0,2\%$. Depois de se adicionarem 820 partes de aceto-acetato de etilo e 4 partes de dilaurato de dibutil-estanho, aqueceu-se a refluxo durante três horas e eliminaram-se os componentes voláteis por destilação à pressão atmosférica até se ter uma temperatura na parte inferior do balão igual a 140°C .

Depois de se aplicar vácuo produzido por trompa de água, destilou-se o excesso de aceto-acetato de etilo. Depois de se diluir com acetato de etilo até um teor de sólidos igual a 60%, obteve-se uma solução de resina amarela transparente com um peso equivalente de C-H igual a 800 gramas/mole.

4. Preparação da Tinta

Misturou-se o agente ligante com uma mistura de pigmentos que consistia em 100 partes de caulino, 100 partes de branco fixo, 50 partes de dióxido de titânio e 50 partes de talco, assim como com dissolvente e, eventualmente, com agente de anti-sedimentação (A) (veja-se o Quadro seguinte na presente memória descritiva). Depois de um dia, homogeneizou-se a tinta por moagem em moinho de pérolas.

Tabela

Exemplos

Exemplo: Comparação 1 Comparação 2 1 2 3 4 5 6 7 8

Tinta:

Agente ligante (B)

Ensaio 1	150								
Ensaio 2 a)		150							
Ensaio 2 b)			150						
Ensaio 2 c)				150					
Ensaio 2 d)					150				
Ensaio 2 e)						150			
Ensaio 2 f)							150		
Ensaio 2 g)								150	
Ensaio 2 h)									150

Mistura de pigmentos 1)

Acetato de butilo	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Bentone 34 2)	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Agente endurecedor (C)

Ensaio	120	120	120	120	120	120	120	120	120
Catalisador (Trifenil-fosfina)	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25	2,25
Acetato de butilo ca.	60	65	65	85	65	60	54	51	60

Resultados:

Tempo de conservação em vaso (h)	4	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{2}$	4	4
Resistência a gasolina super	i.o	i.o	i.o	i.o	i.o	i.o	i.o	i.o	i.o

Comportamento de sedimentação

Intensa sedimentação no fundo									
Sedimentação no fundo									

1) Composição indicada no texto

2) (R) Bentone 34 (suspensão a 10% em xileno) = agente de tixotropia e de espessamento à base de silicatos modificados com compostos orgânicos

1

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para evitar a sedimentação de pigmentos (D) em misturas que contêm pigmentos e que são líquidas e endurecíveis, caracterizado pelo facto de se incorporar um composto que possui grupos ureia (A) como agente anti-sedimentação, empregando-se os compostos (A) em quantidades compreendidas entre 1 e 30% em peso em relação à quantidade total de matéria sólida da mistura endurecível.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o composto (A) ser uma mono-ureia ou uma poli-ureia.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e/ou 2, caracterizado pelo facto de se preparar o composto (A) mediante reacção entre uma monoamina (A) e um diisocianato (B).

4.- Processo de acordo com pelo menos uma qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os compostos (A) conterem 1 até 5 grupos ureia por molécula.

5.- Processo de acordo com pelo menos uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de as misturas en durecíveis conterem compostos (B) que possuem pelo menos duas li gações duplas livres activadas.

6.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de os compostos (B) derivarem de polímeros do grupo das resinas acrílicas, resinas de poliéster, resinas de epóxido e resinas de poliuretanos.

7.- Processo de acordo com pelo menos uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de as msituras en durecíveis conterem também um agente de reticulação (C) com pelo menos dois grupos que contêm átomos de hidrogénio activos, de preferência dois grupos CH activos e, além disso, eventualmente aditivos correntes (E).

8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de os grupos com átomos de hidrogénio activos serem grupos acetoacetato, malonato ou CH que são activados por três grupos electronegativos.

9.- Processo de acordo com pelo menos uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de se adicionar os compostos (A) e (B) às misturas endurecíveis sob a forma de mistura.

10.- Processo para a preparação de misturas endurecíveis líquidas, caracterizado pelo facto de se misturar os compostos (A) que possuem os grupos ureia, os compostos (B) que possuem pelo menos duas ligações duplas activadas livres, pigmentos (D), eventualmente agentes reticulantes (C) com pelo menos dois átomos de hidrogénio activos e eventualmente aditivos (E) correntes, estando o peso equivalente C=C de (B) compreendido entre 85 e 1800.

11.- Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de os grupos com átomos de hidrogénio activos no agente reticulante (C) serem grupos CH que estão ligados com três grupos electronegativos.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

