



(11) Número de Publicação: PT 96771 B

(51) Classificação Internacional: (Ed. 7)

C08G018/08 A C08G018/10 B
C08G018/28 B C08G018/58 B
C09D005/00 B C09D175/04 B

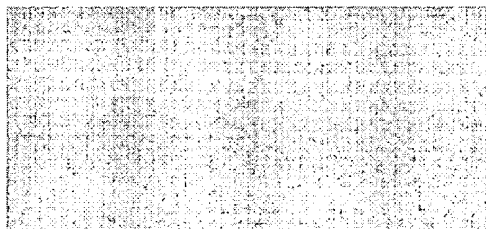
(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1991.02.14	(73) Titular(es): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT BRUNINGSTRASSE, 64 D-6230 FRANKFURT/MAIN 80 DE
(30) Prioridade: 1990.02.15 DE 4004651	
(43) Data de publicação do pedido: 1991.11.29	(72) Inventor(es): MICHAEL SCHWAB DE GERD WALZ DE GERHARD MERTEN DE
(45) Data e BPI da concessão: 02-Jan 2001.02.02	(74) Mandatário(s): ANTÓNIO LUÍS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESINAS DE POLIURETANO QUE SECAM AO AR

(57) Resumo:

RESINAS; POLIURETANO; COMPOSIÇÃO AQUOSA; REVESTIMENTO



DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.771

REQUERENTE: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede
em D-6230 Frankfurt am Main 80, República
Federal da Alemanha

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de uma composição
aquosa de resina de poliuretano"

INVENTORES: Michael Schwab,
Gerd Walz,
Gerhard Merten,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, 15 de Fevereiro de 1990,
sob o N.º.: P 40 04 651.6

5

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA
DE RESINA DE POLIURETANO"

DESCRIÇÃO

Por razões de protecção do meio ambiente contra a poluição, existe uma crescente necessidade de utilização de sistemas de revestimento à base de tintas de água. No entanto, os agentes ligantes ou as combinações de agentes ligantes aquosos à base de polímeros que secam fisicamente não puderam até agora ser introduzidos na prática por causa da resistência defeituosa à água dos revestimentos preparados a partir deles e da consequente insatisfatória protecção contra a corrosão com isso ligada.

Além disso, têm-se realizado tentativas no sentido de se utilizarem resinas alquídicas modificadas com acrilato como agentes ligantes para tintas de secagem ao ar que se podem diluir com água (veja-se, entre outras, a memória descritiva da patente de invenção norte-americana número 4 133 786 e a memória descritiva da patente de invenção britânica número 1 117 126). Igualmente, é conhecida a utilização de resinas

alquídicas modificadas com uretano que se podem diluir com água (veja-se, entre outras, as memórias descritivas publicadas para inspecção pública das patentes de invenção europeias EP 17 199 e EP 18 665 e as memórias descritivas publicadas para inspecção pública dos pedidos de patente de invenção alemã DE 1 745 343 e 2 323 546). No entanto, mesmo quando são misturados com outras resinas, os dois grupos de agentes ligantes têm inconvenientes específicos. Assim, as resinas alquídicas modificadas com acrilato conferem apenas uma protecção contra a corrosão insatisfatória por causa da reactividade reduzida dos ácidos gordos não saturados provocada pela copolimerização. Pelo contrário, as resinas alquídicas modificadas com uretano provocam problemas por causa da má molhagem dos pigmentos e/ou da insuficiente compatibilidade com agentes sicativos. Por consequência, o objectivo da presente invenção foi evitar os inconvenientes do actual estado da técnica e, especialmente, proporcionar um agente ligante ou um sistema de revestimento que se pode diluir com água, o qual, por um lado, tem as propriedades positivas das resinas de poliuretano modificadas com ácido gordo, como boa protecção contra a corrosão e excelentes propriedades mecânicas e, por outro lado, não apresentam problemas de qualquer espécie relativamente à utilização de pigmentos ou à sicatividade.

Surpreendentemente, a requerente descobriu agora que determinadas resinas de poliuretano que se podem diluir com

água e que contêm grupos que secam ao ar possuem estas propriedades. Especialmente, as misturas destas resinas de acordo com a presente invenção com resinas alquídicas modificadas com ácidos gordos, insolúveis em água, comercialmente disponíveis (que, em si mesmas, só podem ser utilizadas se contiverem agentes sicativos) secam por completo rapidamente, mesmo na ausência de agentes sicativos, e originam revestimentos com excelentes propriedades de protecção contra a corrosão.

Por consequência, a invenção refere-se a uma massa de revestimento aquosa que contém, entre outras, também uma resina de poliuretano dispersável em água contendo grupos que secam ao ar, bem como eventualmente outras resinas ligantes e aditivos convencionais (tinta), resina de poliuretano essa que se caracteriza pelo facto de conter blocos constitutivas que derivam de

- A) poli-isocianatos,
- B) polióis que contêm grupos que secam ao ar e, eventualmente,
- C) polióis que são isentos de grupos que secam ao ar,
- D) compostos que possuem pelo menos dois grupos reactivos com os grupos isocianato e pelo menos um grupo capaz de formar aniões,

- E) mono-álcoois que contêm grupos que secam ao ar, e/ou
- F) compostos que são diferentes dos compostos B), C), D) e E) e que contêm pelo menos um grupo reactivo com grupos NCO.

A presente invenção refere-se ainda a um processo para a preparação dessa massa de revestimento, assim como à sua utilização, especialmente para primários.

A resina de poliuretano utilizada de acordo com a presente invenção tem, em geral, uma massa molecular média $\bar{M}_n$ (calculada a partir da estequiometria do material de partida) compreendida entre 1 600 e 30 000, de preferência entre 1 600 e 10 000, um índice de ácido compreendido entre 10 e 80, de preferência entre 25 e 60 e um índice de hidroxilo compreendido entre 0 e 50, de preferência entre 0 e 5. O teor de ácidos gordos não saturados está, na maior parte dos casos, compreendido entre 25 e 50, de preferência entre 30 % e 40 % em peso, calculado em relação à resina de poliuretano. É dispersável em água mesmo sem a presença de um agente dispersante exterior pelo menos no meio alcalino e, frequentemente, é mesmo solúvel em água nestas condições no caso de massas moleculares pequenas. Em geral, as cadeias moleculares desta resina de poliuretano têm predominantemente uma estrutura linear, muito embora, em alguns casos, possam ter um grau de ramificação insignificante,

preferivelmente até 30 %, em especial até 10 %. O teor de gel é menor do que 5 % em peso, em geral, de preferência, menor do que 1 % em peso.

No caso dos poli-isocianatos, de preferência di-isocianatos, que correspondem aos compostos (A), trata-se de compostos conhecidos no domínio dos poliuretanos e das tintas, como di-isocianatos alifáticos, ciclo-alifáticos ou aromáticos. Estes possuem, de preferência, a fórmula geral



na qual o símbolo Q representa um radical hidrocarbonado com quatro a quarenta átomos de carbono, em especial com quatro a vinte átomos de carbono e, de preferência, um radical hidrocarbonado alifático com quatro a doze átomos de carbono, um radical hidrocarbonado ciclo-alifático com seis a quinze átomos de carbono, um radical hidrocarbonado aromático com seis a quinze átomos de carbono e um radical hidrocarbonado alifático com sete a quinze átomos de carbono. São exemplos de di-isocianatos deste tipo que são preferivelmente utilizados di-isocianatos de tetrametileno, di-isocianato de hexametileno, di-isocianato de dodecametileno, 1,4-di-isocianato de ciclo-hexano, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclo-hexano-isocianato (di-isocianato de isoforona), 4,4'-di-isocianato-diciclo-hexil-metano, (2,2-di-isocianato de 4,4'-diciclo-hexil-propano,

1,4-di-isocianato-benzeno, 2,4-di-isocianato-tolueno ou 2,6-di-isocianato-tolueno ou as misturas destes isômeros, 4,4'-di-isocianato-difenil-metano ou 2,4'-di-isocianato-difenil-metano, 2,2-(4,4'-di-isocianato-difenil)-propano, p-xilileno-di-isocianato, alfa,alfa,alfa',alfa'-tetrametil-m-xilileno-di-isocianato ou alfa,alfa,alfa',alfa'-tetrametil-m-xilileno-di-isocianato, assim como as misturas que são constituídas por estes compostos.

Juntamente com estes poli-isocianatos simples, também são apropriados os que contêm hetero-átomos no radical que liga os grupos isocianato. São exemplos destes poli-isocianatos aqueles que contêm grupos carbodiimida, grupos alofonato, grupos isocianurato, grupos uretano, grupos de ureia acrilada ou grupos de biureto. Relativamente a outros poli-isocianatos apropriados, veja-se, por exemplo, a memória descritiva publicada para inspecção pública da patente de invenção alemã DE 2 928 552. O teor de poli-isocianato (A) presente na resina de poliuretano fica em geral compreendido entre cerca de 10 % e 40 % em peso, de preferência entre 10 % e 25 % em peso, calculado em relação à resina de poliuretano.

Os polióis que contêm grupos que secam ao ar, de preferência dióis, correspondem aos componentes (B) ou os mono-álcoois eventualmente existentes que correspondem aos compostos (E) são, de preferência, produtos da reacção de poli-

-(di)-epóxidos ou mono-epóxidos com ácidos gordos não saturados, que introduzem os grupos que secam ao ar.

Como poliepóxidos, preferivelmente diepóxidos, e como mono-epóxidos, interessam, especialmente, os componentes representativos habituais utilizados no campo das resinas de tintas.

A enumeração pormenorizada dos compostos de epóxido apropriados encontra-se, por exemplo, no livro "Epoxidverbindungen und Epoxidharze" de A. M. Paquin, Springer Verlag, Berlim, 1958, Capítulo IV, e no livro de Lee Neville "Handbook of Epoxy Resins", 1967, Capítulo 2. Ainda se faz referência às memórias descritivas publicadas das patentes de invenção europeias EP 272 595 e 286 933.

Também podem utilizar-se misturas de vários compostos de epóxidos.

O peso equivalente de epóxido destes compostos de epóxido [poli-(di)-epóxidos e mono-epóxidos], vantajosamente, deve estar compreendido entre 180 e 2 000, de preferência entre 180 e 500.

Como di-epóxidos, utilizam-se, de preferência, ésteres de poliglicidilo, assim como, de preferência, éteres de poliglicidilo de polifenóis (resinas de epóxido), em especial à

base de bisfenol A. Os exemplos preferidos relativamente aos mono-epóxidos são éteres de glicidilo ou ésteres de glicidilo com quatro a vinte e quatro átomos de carbono, em especial os ésteres de glicidilo do ácido versático.

Os ácidos gordos não saturados para a introdução dos grupos que secam ao ar contêm, em geral, quatro a trinta, de preferência quinze a vinte e cinco átomos de carbono, e possuem parcialmente, de preferência, pelo menos duas ligações duplas que são isoladas ou, de preferência, conjugadas. Veja-se Wagner/Sarx, Lackkunstharze, 5ª Edição (1971), páginas 105 - 110, assim como a memória descritiva publicada para inspecção pública da patente de invenção alemã DE 1 745 343. São exemplos de ácidos gordos não saturados deste tipo o ácido palmitoleico, ácido petrossélico, ácido elaídico, ácido erúxico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico, assim como ácidos gordos de óleos naturais, tais como ácidos gordos de óleo de soja, de cártamo, de girassol, de tremçoço, de milho, de colza, de sésamo, de semente de algodão, de madeira, de rícino, de tung, de perrila, de linhaça e de sebo. Além destes, também podem utilizar-se ácidos gordos que foram obtidos por conjugação ou por isomerização.

A quantidade de componente (B) presente na resina de poliuretano está compreendida entre 20 % e 60 %, de preferência entre 25 % e 40 % em peso e a dos componentes (E), entre 0 % e

50 %, de preferência entre 20 % e 40 % em peso, respectivamente, calculados em relação à resina de poliuretano.

Os polióis que correspondem aos componentes (C) eventualmente utilizados para a formação das resinas de poliuretano são, de preferência, de baixa massa molecular e possuem, em geral, uma massa molecular, $\bar{M}_n$, compreendida entre cerca de 60 e 400, de preferência entre 60 e 200 e um índice de hidroxilo compreendido, por exemplo, entre 200 e 1 500. Eles podem conter grupos alifáticos, alicíclicos ou aromáticos. A sua quantidade está compreendida, em geral, entre 0 % e 10 %, de preferência entre 0 % e 5 % em peso, calculados em relação aos componentes de poliálcool (B) a (D). Podem mencionar-se, por exemplo, polióis com até cerca de 20 átomos de carbono por molécula, por exemplo etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,2-propandiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenoglicol, ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A [2,2-bis-(hidroxifenil)-propano], bisfenol A hidrogenado [2,2-bis-(4-hidroxí-ciclo-hexil)-propano], assim como as suas misturas; e como triálcool, trimetilol-propano.

Os compostos que são apropriados para o bloco constitutivo (D) são descritos, por exemplo, nas memórias descritivas das patentes de invenção norte-americanas US 3 412 054 e 3 640 924, assim como nas memórias descritivas publicadas para inspeção pública das patentes de invenção alemã DE 2 624 442 e

2 744 544, incorporadas na presente memória descritiva como referência. Neste caso, interessam especialmente os polióis, de preferência dióis, que contêm pelo menos um grupo carboxilo, em geral um a três grupos carboxilo por cada molécula. Como grupos apropriados para a formação de aniões, interessam também os grupos de ácido sulfônico. São exemplos de compostos deste tipo os ácidos di-hidroxi-carboxílicos, como ácido alfa,alfa-dialquilol-alcanóico, em especial o ácido alfa,alfa-dimetilol-alcanóico, como o ácido 2,2-dimetilol-acético, ácido 2,2-dimetilol-propiónico, ácido 2,2-dimetilol-butírico, ácido 2,2-dimetilol-pentanóico, ácido di-hidroxi-succínico e ainda os poli-hidroxi-ácidos, como ácido glucônico. Destes é especialmente preferido o ácido 2,2-dimetilol-propiónico. São exemplos de compostos (D) que contêm grupos amino, por exemplo, o ácido alfa,ômega-diamino-valérico, ácido 2,2-diamino-tolueno-5-sulfônico e semelhantes. Também podem empregar-se misturas destes compostos (D). A quantidade de bloco constitutivo (D) da resina de poliuretano fica compreendida, em geral, entre 2 % e 20 %, de preferência entre 4 % e 10 % em peso, em relação à resina de poliuretano.

Adicionalmente aos componentes (E) ou em vez dos componentes (E), a resina de poliuretano de acordo com a presente invenção pode ainda conter blocos constitutivos (F), que são diferentes dos componentes constitutivos (B), (C), (D) e (E) e conter pelo menos um grupo reactivo com os grupo NCO.

Eles incluem, por exemplo, compostos monofuncionais que são reactivos com os grupos NCO (isto é, que actuam como agentes de interrupção da cadeia), tais como mono-aminas, em especial mono-aminas secundárias ou mono-álcoois. São exemplos destes compostos metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxi-propilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilamino-propilamina, dietil(metil)-amino-propilamina, morfolina, piperidina ou os seus derivados apropriadamente substituídos, amido-aminas de diaminas primárias e ácidos monocarboxílicos, monocetiminas de diaminas primárias, aminas primárias/terciárias, tais como N,N-dimetilamino-propilamina, etc..

Como compostos apropriados como componentes (F), podem mencionar-se os que contêm átomos de hidrogénio activos com reactividade diferente em relação aos grupos NCO (e em geral actuam igualmente como agentes de interrupção da cadeia) tais como compostos que, além de um grupo de amina primária, contêm também grupos de amina secundária ou, além de um grupo OH, contêm também grupos COOH ou, além de um grupo de amina (primária ou secundária), possuem também grupos OH, em que estes últimos são os preferidos. São exemplos destes compostos aminas primárias/secundárias, como 3-amino-1-metilamino-propano, 3-amino-1-etilamino-propano, 3-amino-1-ciclo-hexilamino-propano, 3-amino-1-metilamino-butano; ácidos mono-hidroxi-carboxílicos,

como ácido hidroxí-acético, ácido láctico ou ácido málico e ainda alcanolaminas, como N-aminoetil-etanolamina, etanolamina, 3-amino-propanol, neopentanolamina e, de maneira especialmente preferida, dietanolamina.

Finalmente, os blocos constitutivos (F) podem também derivar dos assim chamados agentes de prolongamento da cadeia, muito embora esta variante seja menos preferida. Os compostos deste tipo apropriados são os compostos conhecidos para esta finalidade como reactivos com grupos NCO e, de preferência, compostos bifuncionais que não idênticos aos componentes (B)/(C) e, na maior parte dos casos, possuem massas moleculares médias inferiores a 400. Como exemplos, podem mencionar-se água, hidrazina, poli-(di)-aminas, como etilenodiamina, diamino-propano, hexametilenodiamina, que também podem possuir substituintes tais como grupos OH. Essas poliaminas são descritas, por exemplo, na memória descritiva aberta à inspecção pública do pedido de patente de invenção alemã DE 36 44 371.

A quantidade de componente (F) presente na resina de poliuretano fica compreendida, geralmente, entre 0 % e 10 %, de preferência entre 0 % e 5 % em peso, relativamente à resina de poliuretano.

A preparação da resina de poliuretano utilizada de acordo com a presente invenção realiza-se, de preferência, preparando, em primeiro lugar, um pré-polímero de poliuretano a partir dos poli-isocianatos de acordo com (A), dos polióis de acordo com (B) e eventualmente dos polióis, de preferência, de baixo peso molecular (C), assim como dos compostos de acordo com (D), o qual contém em média pelo menos 1,7, de preferência 2 a 2,5 grupos de isocianato livres por molécula, fazendo em seguida reagir este pré-polímero com os compostos de acordo com (E) e/ou (F) num sistema não aquoso e neutralizando em seguida a resina de poliuretano completamente reagida e transferindo-a para o sistema aquoso. Caso assim se pretenda, pode também realizar-se a reacção com (F), se este componente for um agente de prolongamento da cadeia, depois da transferência para o sistema aquoso.

Uma variante do processo de acordo com a presente invenção consiste em realizar a reacção sob a forma de um processo em vaso único, isto é, fazendo reagir conjuntamente os compostos (A) a (E) e/ou (F).

Os polióis ou dióis que contêm grupos que secam ao ar de acordo com (B) ou os mono-álcoois de acordo com (E) são obtidos por reacção dos correspondentes poli-epóxidos ou di-epóxidos ou mono-époxidos com os ácidos carboxílicos não saturados. Esta reacção realiza-se, em geral, a temperaturas compre

endidas entre 80° C e 120° C, sob uma atmosfera de gás inerte, de preferência na ausência de dissolventes.

A preparação do pré-polímero de poliuretano realiza-se então fazendo reagir os polióis (B) e os polióis (D), assim como, eventualmente, (C), com os isocianatos (A), procedendo de acordo com processos conhecidos. Nesta reacção, utiliza-se o poli-isocianato (A) em excesso em relação aos polióis (B) e (D), de modo que se obtenha como resultado um produto com grupos isocianato livres. Estes grupos isocianato encontram-se na extremidade da cadeia e/ou nas cadeias laterais, de preferência nas extremidades da cadeia. Convenientemente, a quantidade de poli-isocianato é tão grande que a proporção de equivalentes de grupos isocianato para o número total de grupos OH nos polióis (B) a (D) esteja compreendida entre 1,05 e 1,4, de preferência entre 1,1 e 1,3. As temperaturas de realização da reacção, neste caso, estão normalmente compreendidas entre 60° C e 95° C, de preferência entre 60° C e 75° C, de acordo com a reactividade do isocianato utilizado. Como regra geral, esta reacção realiza-se sem a presença de um catalisador, muito embora, de preferência, se realize na presença de dissolventes inactivos em relação aos isocianatos. Neste caso, interessam, em especial, os dissolventes compatíveis com água, como os éteres, cetonas e ésteres mencionados mais adiante, bem como N-metil-pirrolidona. De maneira conveniente, a quantidade destes dissolventes não ultrapassa 20 % em peso e, de preferência, está compreendida

entre 5 % e 15 % em peso, calculada em relação à soma da resina de poliuretano e de dissolvente. O pré-polímero ou a sua solução é em seguida feito reagir com o composto de acordo com (E) e/ou (F), estando a temperatura convenientemente compreendida dentro do mesmo intervalo que na preparação do pré-polímero até o teor de NCO no pré-polímero ter descido praticamente para o valor zero.

Para a neutralização do produto resultante que contém, de preferência, grupos COOH, são apropriadas aminas terciárias, por exemplo triálquilaminas com um a doze, de preferência com um a seis átomos de carbono em cada radical alquilo. São exemplos destas aminas trimetilamina, trietilamina, metil-dietilamina e tripropilamina. Os radicais alquilo podem também possuir, por exemplo, grupos hidroxilo, como dialquil-monoalcanolaminas, alquil-dialcanolaminas e trialcanolaminas. Como agente de neutralização, utiliza-se, de maneira especialmente preferida, amoníaco. O agente de neutralização é primeiramente empregado numa proporção molar em relação aos grupos COOH do pré-polímero, compreendida entre cerca de 0,3 : 1 e 1,3 : 1, de preferência entre cerca de 0,5 : 1 e 1 : 1.

A neutralização, que se realiza em geral entre a temperatura ambiente e 80° C, de preferência entre 40° C e 80° C, pode realizar-se de qualquer maneira, por exemplo adicionando o agente de neutralização que contém água à resina de

poliuretano ou vice-versa. No entanto, é também possível primeiro adicionar o agente de neutralização à resina de poliuretano e só depois adicionar a água.

O teor de resina de poliuretano na massa de revestimento aquosa está geralmente compreendido entre 5 % e 40 %, de preferência entre 15 % e 30 % em peso, calculados em relação à massa de revestimento total.

Além da resina de poliuretano, a massa de revestimento aquosa pode ainda conter como agente ligante até 60 %, de preferência entre 10 % e 40 % em peso, calculados em relação à resina de poliuretano, de outros materiais oligoméricos ou poliméricos compatíveis com a resina de poliuretano, tais como outras resinas solúveis em água ou dispersáveis em água e que secam ao ar ou resinas insolúveis em água que secam ao ar, tais como resinas alquídicas. Desta forma, muitas vezes pode conseguir-se uma posterior melhoria das propriedades técnicas da tinta, como dureza, brilho e resistência à corrosão.

No caso das resinas insolúveis em água, estas são preferivelmente incorporadas na resina de poliuretano antes da neutralização. Isso pode fazer-se com o auxílio de dissolventes que são em seguida novamente removidos por destilação.

A massa de revestimento aquosa de acordo com a presente invenção, cujo valor do pH está compreendido, na maior parte das vezes, entre 6,0 e 10, de preferência entre 6,8 a 8,5, pode ainda conter os aditivos das tintas usuais, tais como pigmentos e cargas, assim como agentes auxiliares de tintas, por exemplo agentes anti-sedimentação, agentes anti-espumificantes e/ou molhantes, agentes que melhoram o escoamento, agentes diluentes reactivos, agentes plastificantes, agentes sicativos (catalisadores), agentes auxiliares de dissolução, agentes espessantes, etc.. Pelo menos uma parte destes aditivos pode ser adicionada à massa de revestimento imediatamente antes do processamento. A escolha e a dosagem destas substâncias que podem ser adicionadas aos componentes individuais e/ou à mistura total, são conhecidas dos especialistas na matéria.

Como pigmentos, podem mencionar-se, por exemplo, óxidos de ferro, óxidos de chumbo, silicatos de chumbo, dióxido de titânio, sulfato de bário, óxido de zinco, sulfureto de zinco, complexos de ftalocianina, etc., e, como cargas, mica, caulino, greda, quartzo pulverizado, amianto pulverizado, ardósia pulverizada, várias sílicas, silicatos, bem como talco, incluindo o chamado microtalco, com uma finura máxima de partículas igual a dez micrómetros (veja-se a memória descritiva publicada da patente de invenção europeia EP 249 727). Estes pigmentos e/ou cargas são incorporados correntemente em quantidades compreendidas entre 10 % e 70 %, de preferência entre

30 % e 50 % em peso, calculados em relação ao teor de sólidos total da massa de revestimento.

Como catalisadores (agentes sicativos), interessam sais de cobalto, de chumbo, de manganês e de zircônio, em especial octoatos e naftenatos. Os catalisadores deste tipo são descritos, por exemplo, em Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª Edição (1983), Vol. 23, páginas 421 a 424.

Os agentes auxiliares de dissolução, por exemplo éteres como dimetil-glicol, dietil-glicol, dimetil-diglicol, dietil-diglicol, tetra-hidrofurano, cetonas, como metil-etil-cetona, acetona e ciclo-hexanona, ésteres, como acetato de butilo, acetato de metil-glicol, acetato de etil-glicol, acetato de metoxi-propilo, álcoois, como etanol, propanol e butanol, são utilizados, se realmente o forem, apenas na quantidade mínima possível por razões de protecção do meio ambiente, que, em geral, não ultrapassa 10 %, e de preferência está compreendida entre 1 % e 5 % em peso, calculados em relação à água (como agente diluente principal). A quantidade de água existente nas massas de revestimento aquosas fica compreendida, na maior parte dos casos, entre 15 % e 80 % em peso, de preferência entre 30 % 60 % em peso, calculados em relação à massa de revestimento total.

A preparação da massa de revestimento aquosa realiza-se de acordo com os métodos correntes de preparação de tintas, como é evidenciado, por exemplo, por meio das receitas das formulações indicadas mais adiante.

Prevê-se que a aplicação de massa de revestimento aquosa que se pode diluir infinitamente com água e cujo teor de sólidos totais ($125^{\circ}\text{C}/2$ horas) está geralmente compreendido entre 20 % e 70 %, de preferência entre 30 % e 50 % em peso, se faça de maneira conhecida, por exemplo por pulverização, de acordo com o processo do ar comprimido ou por meio do processo de pulverização sem ar ou electrostático. O endurecimento das camadas aplicadas faz-se em geral à temperatura ambiente, em que se atinge já ao fim de um curto intervalo de tempo, por exemplo depois de cerca de trinta minutos, uma secagem de poeira. Eventualmente, o endurecimento pode também realizar-se a temperaturas elevadas de até 120°C , de preferência compreendidas entre 50°C e 80°C .

As massas de revestimento de acordo com a presente invenção possuem uma excelente compatibilidade com os pigmentos e os revestimentos preparados com elas possuem boa protecção contra a corrosão e boas propriedades mecânicas, mesmo sem a adição de agentes sicativos. Portanto, são especialmente apropriadas sobretudo para primários, em especial para a protecção de substratos metálicos, mas também podem ser empregadas em outros tipos de revestimento.

Os Exemplos seguintes esclarecem a presente invenção.

EXEMPLOS

I Preparação dos dióis modificados com ácidos gordos (B)/procedimento geral

Di-epóxido e ácido gordo não saturado são inicialmente misturados na proporção molar de 1 : 2 e aquecidos a 120° C sob atmosfera de N₂. Agita-se a 110° - 120° C durante o tempo necessário para que o índice de ácido desça para um valor inferior a 1 e a viscosidade intrínseca tenha subido para um valor superior a 40 000. O produto bruto pode então ser posteriormente utilizado sem sofrer qualquer purificação ulterior.

II Preparação dos mono-álcoois modificados com ácido gordo (E)/procedimento geral

O mono-epóxido e o ácido gordo não saturado são inicialmente misturados na proporção molar de 1 : 1 e aquecidos a 120° C sob atmosfera de N₂.

Agita-se a 110° - 120° C durante o intervalo de tempo necessário para que o índice de ácido desça para um valor infe-



riora 1 e o valor da viscosidade intrínseca ultrapasse 40 000. O produto pode então ser posteriormente utilizado tal como se formou.

II Preparação dos agentes ligantes

EXEMPLO 1

Aquecem-se a 100° C 189,0 gramas do produto da reacção de bisfenol A/éter diglicílico com o valor da viscosidade intrínseca igual a cerca de 183 (® Beckopox EP 140) e ácido gordo de óleo de linhaça preparado de acordo com o procedimento geral I descrito antes, com 40,5 gramas de ácido dimetilol-propiónico e 80 gramas de N-metil-pirrolidona. Depois de se ter dissolvido completamente, arrefece-se a 70° C e, em seguida, adicionam-se doseadamente 95,7 gramas de di-isocianato de toluileno (mistura de isômeros), com uma velocidade tal que a temperatura não ultrapasse 75° C. Depois da transformação completa dos componentes de diol, adicionam-se 44,2 gramas do produto da reacção de éster de glicidilo do ácido versático (® Cardura E 10) e do ácido gordo de óleo de linhaça, preparado de acordo com o procedimento geral II descrito antes.

Depois de se ter completado a reacção, dispersou-se a resina a 70° C com uma solução de 161 gramas de NH₃ (a 25 %) em 720 gramas de água.

EXEMPLO 2

Aqueceram-se a 110°C 199,2 gramas do produto da reacção de Beckopox EP 140 e ácido gordo de óleo de soja com 40,2 gramas de ácido dimetilol-propiónico e 100 gramas de N-metil-pirrolidona. Depois de se ter dissolvido completamente a mistura, deixou-se arrefecer até 70°C e, em seguida, adicionaram-se doseadamente 95,7 gramas de di-isocianato de toluileno (mistura de isómeros) de tal maneira que a temperatura não ultrapassasse 75°C . Depois de a reacção dos componentes de diol estar completa, adicionaram-se 12,9 gramas de dibutil-amina. Depois de se agitar durante mais vinte minutos, dispersou-se a resina a 70°C com uma solução de 16,3 gramas de NH_3 (a 25 %) em 900 gramas de água.

EXEMPLO 3

Preparou-se uma resina de poliuretano a partir de 116,2 gramas do produto da reacção de Beckopox EP 140 e ácido gordo de óleo de linhaça, 35,1 gramas de ácido dimetilol-propiónico, 91,4 gramas de di-isocianato de toluileno (mistura de isómeros) e 128,7 gramas do produto da reacção de Cardura E 10 e ácido gordo de óleo de linhaça em 90 gramas de N-metil-pirrolidona, como se descreveu antes. Nesta resina, foram então introduzidos com agitação, a temperaturas compreendidas entre

90° C e 100° C, 90,4 gramas de resina alquídica insolúvel em água, de comprimento de cadeia de óleo curta, de secagem ao ar, à base de óleo (triglicéridos), anidrido ftálico e resinas modificadas, que possuía um índice de iodo (de acordo com a norma DIN 6162) menor do que 25 e um índice de acidez (de acordo com a norma DIN 53402) menor do que 25. Depois de se agitar a 80° C durante duas horas, dispersou-se a resina numa solução de 17,8 gramas de NH_3 (a 25 %) em 758 gramas de água.

IV Receita de mistura guia para a preparação de tinta

Dispersou-se, num moinho de pérolas, uma quantidade correspondente a 80 gramas de agente ligante (sólido) da dispersão obtida de acordo com os Exemplos referidos antes com 20 gramas de óxido de ferro, 23 gramas de fosfato de zinco, 23 gramas de talco, 14 gramas de carbonato de cálcio, 0,6 grama de agente anti-espumificante, 1,5 gramas de agente de anti-sedimentação e com uma quantidade de água desionizada tal que se obtivesse uma tinta a 50 %, em cada caso. Depois da aplicação da tinta por meio de pulverização e secagem ao ar durante catorze dias, ensaiaram-se as chapas de aço revestidas correspondentemente (veja-se o Quadro 1 seguinte).

QUADRO 1

Exemplo	1	2	3
Estabilidade (4 semanas a 50° C)	Boa	Boa	Boa
Tempo para secagem em pó	55'	35'	35'
Dureza pendular de acordo com König (DIN 53157)	24 h 7 d 14 d	82" 100" 120"	37" 88" 100"
Ensaio de exposição ao nevoeiro salino (168; espessura da pelí- cula seca 40 μ m (DIN 50021)	¹⁾ B _{m1} B _{g2} R	2,0 1,0 1,0	3,0 1,0 1,0
Ensaio de exposição a condições tropicais (500 h; espessura da película seca 40 μ m (DIN 50017)	¹⁾ B _{m1} B _{g2} R	0 0 0,5	0 0 0,5
Corte em grade (DIN 53151)	Fe Al Zn	0,5 0,5 2	0,5 0,5 3
Ensaio de amolgadura de Erichsen	8,5	7,5	8,5

B_m = Quantidade de bolhas; B_g = Grau das bolhas; R = Grau de enferrujamento

1) = Determinado de acordo com a norma DIN 53 209

2) = Determinado com a norma DIN 53210.





R E I V I N D I C A Ç Õ E S

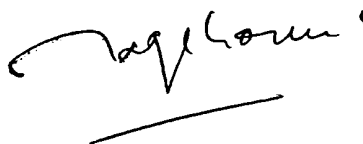
1.- Processo para a preparação de uma composição aquosa para revestimento, que contém pelo menos uma resina de poliuretano dispersável em água assim como eventualmente outras resinas ligantes e aditivos convencionais de tintas, contendo a referida resina de poliuretano como blocos constitutivos

- A) poli-isocianatos,
- B) polióis que contêm grupos que secam ao ar, eventualmente,
- C) polióis que são isentos de grupos que secam ao ar,
- D) compostos que comportam pelo menos dois grupos

- que são reactivos com grupos isocianato e pe
lo menos um grupo capaz de formar aniões,
E) monoálcoois que contêm grupos que secam ao ar
e/ou
F) compostos que são diferentes de B), C), D) e E)
e contêm pelo menos um grupo reactivo com gru-
pos NCO,

caracterizado pelo facto de, em primeiro lugar, se preparar um pré-polímero de poliuretano a partir dos poli-isocianatos de acordo com A), dos polióis de acordo com B) e eventualmente dos polióis de acordo com C) assim como dos compostos de acordo com D), o qual contém pelo menos 1,7, preferivelmente 2 a 2,5 grupos isocianato livres por molécula; em seguida, se fazer reagir este pré-polímero com os compostos de acordo com E) e/ou F) em sistema não aquoso e, em seguida, preferivelmente se neutralizar a resina de poliuretano que reagiu completamente e se transferir para o sistema aquoso, sendo possível adicionar eventualmente as outras resinas ligantes e os aditivos convencionais antes, durante ou depois da preparação da resina de poliuretano,

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE RESINA
DE POLIURETANO"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de uma composição aquosa para revestimento que contém pelo menos uma resina de poliuretano dispersável em água assim como eventualmente outras resinas ligantes e aditivos convencionais (de tinta), contendo a resina de poliuretano blocos constitutivos derivados de

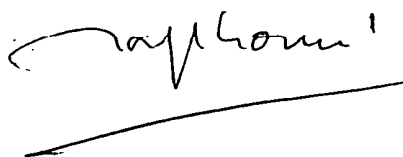
- A) poli-isocianatos,
- B) polióis que contêm grupos que secam ao ar, eventualmente,
- C) polióis que são isentos de grupos que secam ao ar,
- D) compostos que comportam pelo menos dois grupos que são reactivos com grupos isocianato e pelo menos um grupo capaz de formar aniões,
- E) monoálcoois que contêm grupos que secam ao ar e/ou
- F) compostos que são diferentes de B), C), D) e E) e

contêm pelo menos um grupo reactivo com grupos NCO.

O processo é caracterizado pelo facto de, em primeiro lugar, se preparar um pré-polímero de poliuretano a partir dos poli-isocianatos de acordo com A), dos polióis de acordo com B) e eventualmente dos polióis de acordo com C) assim como dos compostos de acordo com D), o qual contém pelo menos 1,7, preferivelmente 2 a 2,5 grupos isocianato livres por molécula; em seguida, se fazer reagir este pré-polímero com os compostos de acordo com E) e/ou F) em sistema não aquoso e, em seguida, preferivelmente se neutralizar a resina de poliuretano que reagiu completamente e se transferir para o sistema aquoso, sendo possível adicionar eventualmente as outras resinas ligantes e os aditivos convencionais antes, durante ou depois da preparação da resina de poliuretano.

Estas composições para revestimento possuem uma excelente compatibilidade com pigmentos e os revestimentos preparados a partir delas possuem uma boa protecção contra a corrosão e boas propriedades mecânicas mesmo sem agentes sicativos.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE RESINAS DE POLIURETANO QUE SECAM AO
AR"

A presente invenção diz respeito a um processo para a preparação de uma composição aquosa para revestimento que contém pelo menos uma resina de poliuretano dispersável em água contendo grupos que secam ao ar assim como eventualmente outras resinas ligantes e aditivos convencionais (de tinta), contendo a resina de poliuretano blocos constitutivos derivados de

- A) poli-isocianatos,
 - B) polióis que contêm grupos que secam ao ar, eventualmente,
 - C) polióis que são isentos de grupos que secam ao ar,
 - D) compostos que comportam pelo menos dois grupos que são reactivos com grupos isocianato e pelo menos um grupo capaz de formar aniões,
 - E) monoálcoois que contêm grupos que secam ao ar e/ou
 - F) compostos que são diferentes de B), C), D) e E) e contêm pelo menos um grupo reactivo com grupos NCO.
- O processo é caracterizado pelo facto de, em primeiro

lugar, se preparar um pré-polímero de poliuretano a partir dos poli-isocianatos de acordo com A), dos polióis de acordo com B) e eventualmente dos polióis de acordo com C) assim como dos compostos de acordo com D), o qual contém pelo menos 1,7, preferivelmente 2 a 2,5 grupos isocianato livres por molécula; em seguida, se fazer reagir este pré-polímero com os compostos de acordo com E) e/ou F) em sistema não aquoso e, em seguida, preferivelmente se neutralizar a resina de poliuretano que reagiu completamente e se transferir para o sistema aquoso, sendo possível adicionar eventualmente as outras resinas ligantes e os aditivos convencionais antes, durante ou depois da preparação da resina de poliuretano.

Estas composições para revestimento possuem uma excelente compatibilidade com pigmentos e os revestimentos preparados a partir delas possuem uma boa protecção contra a corrosão e boas propriedades mecânicas mesmo sem agentes sicativos.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Eng. Hermann