

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

(21) BR 10 2012 009648-0 A2



(22) Data de Depósito: 24/04/2012
(43) Data da Publicação: 04/06/2013
(RPI 2213)

(51) Int.Cl.:
C09D 5/16
C09D 175/04
C09D 183/04

(54) Título: COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UMIDADE DE DUAS PARTES, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRAT, PELÍCULA DE REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO ANTI-INSCRUSTAÇÃO

(30) Prioridade Unionista: 25/04/2011 US 2011/10115941.6

(73) Titular(es): Dow Global Technologies, LLC, Rohm and Haas Company

(72) Inventor(es): Christopher Tucker, Gerald Vandezande , Hongyu Chen, John Roper III, Yan Huang, Yanxiang Li, Yu Zhang (Ada)

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UMIDADE DE DUAS PARTES, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO, PELÍCULA DE REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO ANTI-INSCRUSTAÇÃO Uma composição curável por umidade de duas embalagens é provida. A composição compreende uma primeira parte compreendendo pelo menos um poliuretano terminado em silano e uma segunda parte compreende pelo menos um polissiloxano terminado em silanol; em que o poliuretano terminado em silano com base em polímero tem pelo menos um grupo terminal de fórmula geral: -A-(CH₂)_m-SIR¹_n(OR²)_{3-n}, onde A é um grupo de ligação de uretano ou aréia, R¹ é selecionado dentre grupos C₁₋₁₂ alquila, alquenila, alcóxi, aminoalquila, arila e (met) acriloxialquila, R² é cada um dos grupos C₁₋₈ alquila ou C₆-C₂₀ arila substituídos ou não substituídos, m é um número inteiro de 1 a 60 e n é um número inteiro de 0 a 1; em que o poliuretano terminado em silano é preparado usando poliôis de óleo natural e seus derivados; e em que a composição, após ser curada por umidade, forma uma superfície cujo ângulo de contato com água é maior do que 101°. A composição é apropriada para aplicações em revestimentos anti-incrustação que proporcionam energia superficial baixa e desempenho mecânico melhorado.

“COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UMIDADE DE DUAS PARTES,
MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO, PELÍCULA DE
REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO ANTI-INCUSTAÇÃO”

Antecedentes

5 Esta invenção refere-se às composições de revestimento curáveis por umidade de partes capazes de formar redes híbridas orgânicas-inorgânicas de poliuretano-polissiloxano-Si (PU-PDMS-Si) tendo melhor resistência mecânica e excelente propriedade de liberação de incrustação. As composições de revestimento são utilizáveis no campo de revestimento anti-
10 incrustação.

A bioincrustação ocorre em qualquer lugar no ambiente marinho é um problema significante para objetos marinhos artificiais. Uma abordagem para “deixar soltar” os micro-organismos de incrustação é usar revestimentos de liberação de incrustação de auto-limpeza com base em elastômeros de silicone. Os elastômeros de silicone com base em polidimetilsiloxano (PDMS) em revestimentos de liberação de incrustação tem uma elasticidade como borracha, energia superficial muita baixa e superfície lisa. Nestas superfícies a força de adesão de organismos marinhos é baixa e eles se destacam da superfície de revestimento sob o estresse de cisalhamento gerado por arrasto hidrodinâmico. No entanto, PDMS é extremamente mole, e não tem boa tolerância ao dano. Porque o componente de silicone facilmente rasga, o revestimento anti-incrustação com base em borracha de silicone requer reaplicações frequentes, que é muito minucioso, oneroso e consumidor de tempo.
15
20

25 Uma abordagem eficaz para melhorar as propriedades mecânicas de revestimento de silicone com base e PDMS é misturar PDMS com outros polímeros com melhores propriedades mecânicas, como poliuretano (PU). Os polissiloxanos e poliuretanos possuem propriedades físicas e mecânicas muito diferentes, mas altamente utilizáveis, que tem

levado ao seu uso difundido em incontáveis aplicações. Poliuretanos permanecem por virtudes de resistência mecânica, elasticidade, resistência de aderência e resistência à abrasão na combinação com polidimetilsiloxano em revestimentos de liberação de incrustação. No entanto, misturas físicas uniformes de polissiloxanos e poliuretanos são muito difíceis de serem obtidas, devido às propriedades altamente incompatíveis destas resinas e sua tendência pronunciada para sofrer separação de fases seguindo sua mistura inicial. PU terminado em silano já é conhecido na área de selantes, adesivos ou aglutinantes. Pedido de patente US 2007/0129528 A1 descreve um sistema de duas embalagens de mistura de resina de poliuretano-polissiloxano, onde a primeira parte contém uma resina de poliuretano curável por umidade sililada e um reticulante para diorganopolissiloxano terminado em silanol, a segunda parte contém diorganopolissiloxano terminado em silanol e um catalisador de condensação. A mistura resultante exibe uma aparência física uniforme, módulo de elasticidade elevado, resistência à tração elevada e termoestabilidade elevada. No entanto, os polióis descritos para serem utilizados para a preparação do PU terminado em silano são poliéster polióis, poliéster polióis, poliésteréster polióis e poliésteréter polióis. Neste sistema, produtos reticulados de pré-polímero PU sililado e polissiloxano terminado em silanol têm uma variedade de propriedades vantajosas, mas ainda têm desvantagens especialmente em durabilidade ambiental com o passar do tempo, como resistência a UV, resistência à oxidação e resistência a álcali insatisfatórias. Nota-se um desejo de superar estas desvantagens e procurar matérias primas de custo mais eficaz e ambientalmente amigáveis a fabricação dos sistemas híbridos PU-PDMS-Si que são potencialmente usados como revestimentos de liberação de incrustação.

Verificou-se surpreendentemente que óleos naturais, um recurso renovável abundante, pode ser empregado com sucesso na produção de PU através da introdução de grupos hidroxila funcionais nos produtos que

exibem excelentes propriedades mecânicas como resistência à compressão e elasticidade e também excelente durabilidade ambiental. Além disso, a natureza hidrofóbica dos polímeros produzidos a partir de poliol de óleo natural (NOP) e seus derivados ainda proporcionam excelentes propriedades 5 físicas e químicas para o sistema PU-PDMS-Si. Novas composições de revestimento curáveis por umidade derivadas do sistema PU-PDMS-Si com base em NOPs foram encontradas como tendo não apenas excelentes propriedades mecânicas, energia superficial baixa e excelentes propriedades de liberação de incrustação, mas também desempenhos de durabilidade 10 ambiental melhorados, como resistência a UV, resistência à oxidação e resistência a álcali. Estas propriedades vantajosas permitem que o sistema PU-PDMS-Si seja extremamente apropriado para a aplicação no campo de revestimentos de liberação de incrustação. O revestimento mostrou morfologia da superfície especial devido à separação de fases de PU sililado e 15 PDMS silanol. Neste sistema de revestimento, separação de microfase ocorre na superfície dos resultados de revestimento na estrutura especial da superfície. Tamanho do domínio pode ser controlado por seleção apropriada do PU sililado e polissiloxano terminado em silanol com tipo e peso molecular próprios. Os revestimentos têm estrutura de superfície bem definida 20 e foram demonstrados como inibindo o assentamento de organismos de incrustação.

Descrição da Invenção

A presente invenção é dirigida a uma composição curável por umidade de duas partes compreendendo uma primeira parte compreendendo 25 pelo menos um poliuretano terminado em silano e uma segunda parte compreendendo pelo menos um polissiloxano terminado em silanol; em que o poliuretano terminado em silano com base em polímero tem pelo menos um grupo terminal da fórmula geral: $-A-(CH_2)_m-SiR^1_n(OR^2)_{3-n}$, onde A é um grupo de ligação de uretano ou uréia, R¹ é selecionado dentre grupos C₁₋₁₂

alquila, alquenila, alcóxi, aminoalquila, arila e (met) acriloxialquila, R² é cada um dos grupos C₁₋₁₈ alquila substituída ou não substituída ou C_{6-C₂₀} arila, m é um número inteiro de 1 a 60 e n é um número inteiro de 0 a 1; em que o poliuretano terminado em silano é preparado usando polióis de óleos natural e seus derivados. Pelo menos um do polissiloxano terminado em silanol tem pelo menos um grupo Si-OH. A composição, após ser curada por umidade, forma uma superfície cujo ângulo de contato com água é maior do que 101°.

Descrição Detalhada

A presente invenção provê uma composição curável por umidade de duas partes por introduzir polióis de óleos natural e seus derivados para a preparação de uma composição de poliuretano-polissiloxano para obter uma rede híbrida orgânica-inorgânica mais estáveis mais hidrofóbica e após o processo de cura por umidade. Com tal rede, a película de revestimento obtém não apenas energia superficial inferior e melhores propriedades mecânicas, mas também excelente durabilidade e resistência a álcali, oxidação e a UV.

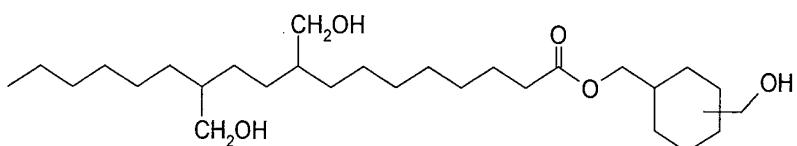
A composição curável por umidade de duas partes da presente invenção compreende uma primeira parte substancialmente não água compreendendo pelo menos um poliuretano terminado em silano. O termo “poliuretano” aqui significa uma resina em que as unidades de polímero são ligadas por ligações de uretano, isto é, -O-CO-NH-, e/ou uma ou mais ligações de uréia, isto é, -NH-CO-NH-.

O poliuretano terminado em silano pode ser preparado por reagir pelo menos um silano funcionalizado com isocianato com um ou mais polióis, ou reagir pelo menos um silano funcionalizado com isocianato com um ou mais pré-polímeros terminados em hidroxila, ou reagir pelo menos um silano funcionalizado com amino com um ou mais pré-polímero(s) terminado em isocianato. Os pré-polímeros podem ser selecionados dentre o grupo consistindo de poliuretanos, poliuréias, poliéteres, poliésteres, poli (met)

acrilatos, policarbonatos, poliestirenos, poliaminas ou poliamidas, polivinil ésteres, copolímeros de estireno/butadieno, poliolefinas, polissiloxanos, e copolímeros de polissiloxano-uréia/uretano.

O poliuretano terminado em silano da presente invenção é essencialmente preparado usando polióis de óleos natural e seus derivados. O poliol de óleo natural aqui é um poliol tendo pelo menos um ou mais grupos hidroxila por molécula, que é o produto da reação de reagentes (a) pelo menos um poliéster poliol ou poliol derivado de ácido graxo que é o produto da reação de pelo menos um iniciador e uma mistura de ácidos graxos ou derivados de ácidos graxos compreendendo pelo menos cerca de 45 por cento em peso de ácidos graxos monoinsaturados ou derivados dos mesmos, e (b) opcionalmente, pelo menos um poliol que é diferente do poliol de (a) e selecionado dentre poliéster polióis, poliéter polióis, policarbonato polióis, polióis acrílicos, polibutadieno polióis e polissiloxano polióis.

NOP é particularmente apropriado para esta aplicação devido à sua natureza hidrofóbica e boa resistência química. NOPs apropriados incluem NOPs não modificados, como, por exemplo, monômeros naturais de sementes de óleo diol; e NOPs modificados, como, por exemplo, Gen 1 NOP DWD 2080 comercialmente disponível de Dow Chemical Company, que são moléculas NOP reconstruídas com os monômeros de metil ésteres de mono-hidroxila, bi-hidroxila e tri-hidroxila saturados em uma relação em peso de aproximadamente 32%, 38%, 28% e 2%. Em outro exemplo, um Gen 4 NOP comercialmente disponível é obtido por reagir UnoxolTM diol e monômeros de diol de sementes de óleo que são separados de monômeros de semente de óleo. O Gen 4 NOP tem a seguinte estrutura com o peso equivalente de hidroxila de 170 g/mol.



Os polióis derivados de óleo natural são polióis com base em

ou derivados de recursos de cargas de alimentação renováveis, como, óleos de sementes de plantas vegetais naturais e/ou geneticamente modificadas e/ou fonte de gorduras animais. Tais óleos e/ou gorduras são geralmente compostos de triglicerídeos, isto é, ácidos graxos ligados juntos com glicerol.

5 Óleos vegetais são preferidos que têm pelo menos cerca de 70 por cento de ácidos graxos insaturados no triglicerídeo. O produto natural pode conter pelo menos cerca de 85 porcentagem em peso de ácidos graxos insaturados. Exemplos de óleos vegetais preferidos incluem, mas não são limitados para, por exemplo, os de mamona, soja, azeitona, amendoim, semente de colza, 10 milho, sésamo, algodão, canola, sassafrás, semente de linhaça, palma, semente de colza, cominho preto, semente de abóbora, semente de borragem, germe de madeira, caroço de damasco, pistache, amêndoas, nozes macadâmia, abacate, espinheiro do mar, cânhamo, avelã, primula, rosa selvagem, cardo, 15 amêndoas, girassol, óleos de sementes de jatrofa, ou uma combinação dos mesmos.

Adicionalmente, óleos obtidos a partir de organismos como algas também podem ser usados. Exemplos de produtos de origem animal incluem toicinho, sebo de boi, óleos de peixe e misturas dos mesmos. Uma combinação de vegetal e animal com base em óleos/gorduras também pode 20 ser usada.

Vários produtos químicos podem ser usados para preparar o polióis com base em óleo natural. Tais modificações de um recurso renovável incluem, mas não são limitados para, por exemplo, epoxidação, hidroxilação, ozonólise, esterificação, hidroformilação, ou alcoxilação. Tais modificações 25 são comumente conhecidas na arte.

Em uma forma de realização, o polióis com base em óleo natural são obtidos por um processo de múltiplas etapas em que os óleos/gorduras de animais ou vegetais são submetidos à transesterificação e os ésteres de ácidos graxos constituintes são recuperados. Esta etapa é seguida

por hidroformilações redutivas de ligações carbono-carbono duplas nos ésteres de ácidos graxos constituintes para formar grupos hidroximetila, e então formar um poliéster ou poliéter/poliéster por reação dos ésteres de ácidos graxos hidroximetilados com um composto iniciador apropriado. O processo em múltiplas etapas resulta na produção de um poliol com pelo menos uma porção hidrofóbica.

O iniciador para uso no processo de múltiplas etapas para a produção do polióis com base em óleo natural pode ser qualquer iniciador usado na produção de petróleo convencional com base em polióis. O iniciador

pode, por exemplo, ser selecionado dentre o grupo consistindo de 1,3

ciclohexano dimetanol; 1,4 ciclohexano dimetanol; neopentilglicol; 1,2-propileno glicol; trimetilolpropano; pentaeritritol; sorbitol; sacarose; glicerol; dietanolamina; alcanodióis como 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol; 1,4-ciclohexano diol; 2,5-hexanodiol; etileno glicol; dietileno glicol, trietileno

glicol; bis-3- aminopropil metilamina; etileno diamina; dietileno triamina;

9(1)-hidroximetiloctadecanol, 1,4-bishidroximetilciclohexano; 8,8-

bis(hidroximetil) triciclo deceno; Dimerol álcool (36 carbono diol disponível

de Henkel Corporation); bisfenol hidrogenado; 9,9(10,10)-

bishidroximetoctadecanol; 1,2,6-hexanotriol e combinações dos mesmos.

Em alternativa, o iniciador pode ser selecionado dentre o grupo consistindo de

glicerol; etileno glicol; 1,2-propileno glicol; trimetilolpropano; etileno

diamina; pentaeritritol; dietileno triamina; sorbitol; sacarose; ou qualquer do

acima mencionado onde pelo menos um do álcool ou grupos amina presentes

aí foram reagidos com óxido de etileno, óxido de propileno ou misturas dos

mesmos; e combinações dos mesmos. Em outra alternativa, o iniciador é

glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, sacarose, sorbitol, e/ou misturas dos

mesmos.

Em uma forma de realização, os iniciadores são alcoxilados com óxido de etileno ou uma mistura de óxido de etileno e pelo menos um

outro óxido de alquíleno para dar um iniciador alcoxilado com um peso molecular entre 0 e 500.

A funcionalidade hidroxila média de pelo menos um óleo natural com base em poliol está na faixa de 1 a 10; ou em alternativa, na faixa de 2 a 6.

O óleo natural com base em poliol pode ter um peso molecular médio numérico na faixa de 100 a 3.000; por exemplo, de 300 a 2.000; ou em alternativa, de 350 a 1.500.

O NOP da presente invenção pode ser uma mistura com quaisquer dos seguintes: poliéster polióis alifáticos e aromáticos incluindo caprolactona com base em poliéster polióis, qualquer polióis poliéster/poliéter híbridos, poli (tetrametileno éter glicol) PTMEG com base em poliéter polióis; poliéter polióis com base em óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno e misturas dos mesmos; policarbonato polióis; poliacetal polióis, poliacrilato de polióis; poliesteramida polióis; politioéter polióis; poliolefina polióis como polibutadieno polióis saturados ou insaturados.

A composição da presente invenção feita a partir de polióis com base em óleo natural pode possuir propriedades hidrofóbicas devido à hidrofobicidade da estrutura dorsal dos polióis, que é importante para a resistência à corrosão intrínseca do revestimento. As composições NOP inventivas são cadeias de polímero de hidrocarboneto saturadas que evitam a invasão de meio aquoso. Deste modo, o NOP inventivo com base em revestimentos provê alcalino superior, água e resistência UV.

O poliuretano terminado em silano pode ser preparado pela reação de NOP com silano funcionalizado com isocianato. Além disso, pré-polímero terminado em isocianato ou hidroxila resultante da reação de NOP e di-isocianato pode ser empregado para substituir o poliol NOP, e silano funcionalizado com isocianato ou silano funcionalizado com amino pode ser empregado de acordo com os grupos terminais do pré-polímero. Se o pré-

polímero foi terminado com grupo isocianato, o silano terminado em amino será empregado. Se o pré-polímero foi terminado com grupo hidroxila, o silano funcionalizado com isocianato será empregado.

Exemplos de di-isocianatos apropriados incluem como, por exemplo, di-isocianato de 1,4-tetrametileno, di-isocianato de 1,6-hexametileno, di-isocianato de 1,10-decametileno, di-isocianato de 1,4-ciclohexano, di-isocianato de m e p-fenileno, di-isocianato de 2,6 e 2,4-tolileno, di-isocianato de xileno, di-isocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, di-isocianato de 4,4'-bisfenileno, difenilisocianato de 4,4'-metileno, di-isocianato de 1,5-naftileno, di-isocianato de 1,5-tetra-hidronaftileno, di-isocianato de 1,12-dodecila, di-isocianato de norbornato, di-isocianato de 2-metil-1,5-pentano e misturas dos mesmos.

Exemplos de silanos terminados em amino apropriados incluem como, por exemplo, 3-aminopropiltrietoxi silano, 3-aminopropildimetiletoxi silano, 3-amiopropilmelidietoxi silano, 3-aminopropiltrimetoxi silano e misturas dos mesmos.

Reagentes de silylação utilizáveis para as resinas de pré-polímeros terminadas em hidroxila são as contendo terminação isocianato e funcionalidade prontamente hidrolisável, por exemplo, 1 a 3 grupos alcóxi. Silanos terminados em isocianato apropriados incluem, mas não são limitados para, isocianatopropil trietoxissilano, isocianatopropil triemetoxissilano, isocianatometil metildietoxissilano, isocianatometil metildimetoxissilano e misturas dos mesmos.

Os polímeros silylados têm grupo silano no final da cadeia molecular. O grupo final de polímeros silylados pode ter a fórmula geral:



onde A é um grupo de ligação funcional, por exemplo, incluindo, mas não limitado para, grupos uretano ou uréia. R¹ pode ser um grupo C₁₋₁₂ alquila, alquenila, alcóxi, aminoalquila ou arila ou um grupo (met)

acriloxialquila. R² é cada um dos grupos C₁₋₁₈ alquila ou C_{6-C₂₀} arila substituídas ou não substituídas. m é um número inteiro de 1 a 60. n é um número inteiro de 0 a 1. O teor do poliuretano terminado em silano na composição curável por umidade é, por porcentagem em peso com base no peso seco de uma composição, de 10 a 99%, alternativamente de 70 a 95%, alternativamente de 70 a 90%, alternativamente de 85 a 90%, ou alternativamente de 85 a 95%.

Preferivelmente, o poliuretano terminado em silano tem um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 100.000, mais preferivelmente de 800 a 50.000.

A primeira parte substancialmente não água pode compreender, além da resina de poliuretano curável por umidade sililada, pelo menos um reticulante para a reticulação de diorganopolissiloxano terminado em silanol.

O componente reticulante na primeira parte da composição curável é um que é eficaz para a reticulação de polissiloxano terminado em silanol, o último sendo um componente da segunda parte da composição curável. Em uma forma de realização, o reticulante é um silicato de alquila da fórmula geral:

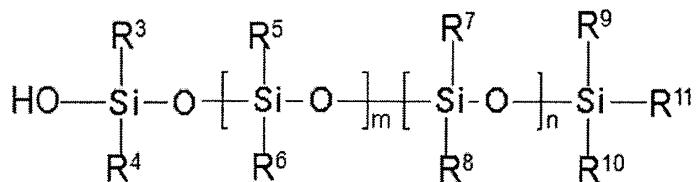


em que R¹² é selecionado dentre cada um dos radicais C₁ a C₆₀ de hidrocarbonetos substituídos ou não substituídos ou grupo alcoxila, R¹³, R¹⁴ e R¹⁵ são independentemente cada um dos grupos C₁₋₁₈ alquila ou C_{6-C₂₀} arila substituídos ou não substituídos.

Reticulantes utilizáveis aqui incluem silicato de tetra-N-propila (NPS), tetraetilortossilicato, metiltrimetoxissilano e composições de alcoxissilano de alquila substituídos similares.

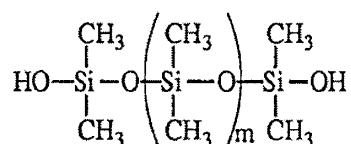
A composição curável por umidade de duas partes da presente invenção compreende uma segunda parte substancialmente não água

compreendendo polissiloxano terminado em silanol que tem a fórmula



em que grupos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 são independentemente selecionados dentre C_1 a C_{60} radicais de hidrocarbonetos monovalente opcionalmente substituídos por flúor ou cloro, grupos R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} e R^{11} são independentemente selecionados dentre grupo hidroxila ou cada C_1 a C_{60} radicais de hidrocarbonetos substituídos ou não substituídos, cada entre m e n é independentemente um número inteiro de 0 a 1.500, e $m+n \geq 2$.

O polímero de polissiloxano terminado em silano acima e sua reticulação com reticulantes de silicato de alquila como os descritos acima são descritos em maiores detalhes na publicação Pedido de patente US 2005/0192387. Polissiloxano terminado em silano específico incluem os produtos comerciais disponíveis com o grupo Si-OH terminal, como, por exemplo, PDMS com a estrutura abaixo



Preferivelmente, o polissiloxano terminado em silanol tem um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 200.000, mais preferivelmente de 1.000 a 50.000.

A composição curável por umidade de duas partes da presente invenção compreende um catalisador de condensação na primeira e/ou segunda parte.

Acredita-se que os componentes adicionais podem ser opcionalmente incorporados na primeira parte e/ou segunda parte, qualquer que seja a(s) parte(s) do componente compatível(eis) com o mesmo, sem substancialmente afetar as propriedades. Os componentes adicionais incluem,

por exemplo, carga, estabilizador UV, antioxidante, promotor de adesão, acelerador de cura, agente tixotrópico, plastificante, removedor de umidade, pigmento, corante, tensoativo, solvente e biocida.

Para a superfície de liberação de incrustação hidrofóbica, agentes hidrofóbicos convencionalmente usados na arte são opcionalmente usados em pelo menos uma parte da composição de duas partes. Agentes hidrofóbicos apropriados incluem: Si com base em agentes hidrofóbicos como siloxano, silano, silicone, polidimetilsiloxano (como um aditivo); fluoro com base em agentes hidrofóbicos como fluorosilanos, fluoroalquil silanos, politetrafluoroetileno, politrifluoroetileno, fluoreto de polivinila, ou compostos fluoroalquil funcionais; e agentes de hidrocarboneto hidrofóbicos como cera reativa, polietileno, ou polipropileno.

As composições de liberação de incrustação curáveis por umidade de duas embalagens novas são capazes de auto-reticular na condição de umidade sob temperatura ambiente para formar uma rede orgânicainorgânica híbrida e apropriada para a aplicação em tintas marítimas com melhorada durabilidade mecânica e excelente desempenho de liberação de incrustação. Após hidrólise e co-condensação entre Si-OR de poliuretano terminado em silano e um grupo Si-OH de polissiloxano terminado em silanol, a composição de revestimento pode ser reticulada.

A formação de ligação de Si-O-Si entre poliuretano sililado e silanol polissiloxano melhora as propriedades físicas como desempenho de liberação de incrustação e durabilidade mecânica, e o processo de cura por umidade fácil facilita o processo de aplicação prática, especialmente para as grandes superfícies que são difíceis de termotratrar em revestimentos termofixados.

A natureza hidrofóbica do NOP ainda provê excelentes propriedades de durabilidade incluindo resistência UV, resistência à oxidação e resistência a álcali. Entretanto, o revestimento de PU-PDMS-Si com base

em NOP exibe a mesma energia superficial baixa e excelentes propriedades de liberação de incrustação como os sistemas de PU-PDMS-Si à base de polióis não NOP convencionais.

A morfologia de superfície definida é a estrutura da superfície complicada com a separação de microfases de domínios de polímeros diferentes. Em uma forma de realização, os domínios de polímeros são fases de PU e PDMS silanol sililados. Dois domínios mostram energia superficial diferente. Um domínio com energia superficial显著mente inferior era primariamente composto de PDMS silinol sililado, enquanto o material circundante consiste de PU sililado contendo pouco ou nenhum PDMS.

A composição de revestimento anti-incrustação, além do poliuretano terminado em silano e o polissiloxano terminado em silanol da composição curável por umidade descrita aqui, também pode conter um ou mais aglutinantes poliméricos adicionais como, por exemplo, epóxi e polímero acrílico.

No presente relatório, os aspectos técnicos em cada solução técnica preferida e solução técnica mais preferida podem ser combinados com cada outro para formar novas soluções técnicas salvo indicado em contrário.

Para abreviar, o requerente omite descrições destas combinações. No entanto, todas as soluções técnicas obtidas por combinar estes aspectos técnicos devem ser consideradas como literalmente descritas no presente relatório em um modo explícito.

Exemplos

1. Matérias primas

Material usado nos revestimentos marítimos anti-incrustações			
Material	Função	Natureza química	Fornecedor
IPTES	Silano	Isocianatopropil trietoxissilano	TCI
APTES	Silano	3-aminopropiltriethoxissilano	Adrich
DBTDL	Catalisador	dilaurato de dibutil estanho	Sinopharm Chemical Reagent Company
ácido p-toluenossulfônico	Catalisador	ácido p-toluenossulfônico	Sinopharm Chemical Reagent Company
HDI	di-isocianato	di-isocianato de 1,6-hexametileno propanol	TCI
DWD 2080	poliol NOP	Gen 1 NOP com EHW = 425 g/mol e Fn = 2	Dow Chemical
NOP 1	poliol NOP	Gen 4 NOP com EHW = 170 g/mol e Fn = 3	Dow Chemical
NOP2	poliol NOP	Gen 4 NOP com EHW = 710 g/mol e Fn = 3	Dow Chemical

Material usado nos revestimentos marítimos anti-incrustações			
Material	Função	Natureza química	Fornecedor
NOP3	poliol NOP	Gen 4 NOP com EHW = 350 g/mol e Fn = 2,4	Dow Chemical
VORANOL™ WD 2104	Poliéter poliol	Poliéter poliol	Dow Chemical
VORANOL™ CP 1055	Poliéter poliol	Poliéter poliol	Dow Chemical
Capa 3050	Poliéster poliol	Poliéster poliol	PERSTORP UK Limited
X-21-5841	PDMS silanol	PDMS silanol	Shin-Estu
XIAMETER™ PMX-0156	PDMS silanol	PDMS silanol	Dow Chemical
CRTV942	PDMS silanol	PDMS silanol	Momentive
Acetato de butila	Solvente	Acetato de butila	Eastman

2. Procedimentos de teste

Teste de resistência ao destacamento de pseudo-craca.

O teste foi realizado de acordo com um procedimento modificado como descrito em referência (Kohl JG& Singer IL, Pull-off behavior of epoxy bonded to silicone duplex coatings, Progress in Organic Coatings, 1999, 36:15-20) usando um aparelho de teste de resistência ao destacamento Elcometer™.

Pregos de alumínio de dez milímetros de diâmetro foram projetados especialmente para o instrumento Elcometer™. O adesivo epóxi (resina Araldite™) foi usado para colar os pregos na superfície dos painéis revestidos. O epóxi excessivo foi aparado após cerca de uma hora. O adesivo epóxi foi então deixado endurecer durante três dias em temperatura ambiente. O prego foi então puxado pelo instrumento Elcometer™ até o prego destacar da superfície de revestimento. Para cada teste, pelo menos três amostras idênticas foram empregadas e o valor médio para resistência ao destacamento (MPa) foi registrado. Se a resistência ao destacamento pseudo-craca é menor do que 0,5 MPa, isto indica que o revestimento tem boa propriedade de liberação de incrustação.

Teste de resistência a álcali

O teste foi realizado de acordo com um procedimento modificado como descrito abaixo. Ele testa a capacidade dos revestimentos para resistir aos efeitos de soluções alcalinas aquosas. Os revestimentos foram imersos em uma solução aquosa 1.0 M de NaOH durante 24 horas. Após a

imersão, a aparência do revestimento foi avaliada com a olho nu. A resistência a álcali foi classificada “G (boa)” quando nem mudança da aparência nem destacamento da película do resisto foram observados ou “NG (ruim)” quando levantamento e/ou descascamento/e ou amarelecimento da película foram observados.

5 Teste Rápido com Ultra Violeta (QUV)

Os revestimentos foram expostos a 168 horas de envelhecimento acelerado em um medidor de intempéries do tempo QUV de acordo com o procedimento de teste de exposição de QUV padrão. Os 10 resultados de todos os testes são mostrados na tabela 1 (N/A significa sem experiência QUV nesta amostra).

Exemplo 1

Procedimento de síntese

17 g de poliol Gen 4 com peso equivalente hidroxila de 170 15 g/mol (Dow Chemical) foi introduzido em um 250 mL frasco de fundo redondo equipado com um agitador mecânico. 25 g de isocianato propil trietoxissilano IPTES e 18 g de acetato de butila foram adicionados no frasco de fundo redondo. A mistura foi agitada a 75 °C sob proteção de nitrogênio. 0,1% em peso de catalisador DBTDL foi adicionado. A reação foi deixada 20 prosseguir até o desaparecimento completo dos grupos isocianatos funcionais que podem ser confirmados por análise de IR. 5 g de solução de NOP funcionalizado com silano (70% sólido) foram misturados com 0,35 g de PDMS terminado em silanol (XIAMETER™ PMX-0156, Dow Coring). 0,1% em peso DBTDL e 0,2% em peso de ácido p-toluenossulfônico foi 25 adicionado. A solução foi então misturada durante 20 minutos. A solução completamente misturada foi removida formar o misturador e deixada estática durante 2-5 minutos para remover a maior parte das bolhas de gás. A formulação acima foi revestida usando revestidor de lâmina em um papel de alumínio. Um revestimento úmido com a espessura de 300 µm foi aplicado

para limpar os painéis de alumínio. Os painéis revestidos foram deixados secar em temperatura ambiente durante pelo menos 2 dias antes das medições do ângulo de contato e teste de resistência ao destacamento de pseudo-craca. Uma superfície de revestimento com boa propriedade liberação de incrustação tipicamente exibe ângulos de contato estáticos iguais a ou maior do que 101°. Teste de destacamento de pseudo-craca indicou que uma superfície de revestimento com boa propriedade liberação de incrustação tipicamente exibe resistência ao destacamento de pseudo-craca menor do que 0,5 MPa.

As formulações dos revestimentos de PU-PDMS-Si curáveis por umidade foram listadas na tabela 1. Em todas as formulações, IPTES foi usado como silano funcionalizado para terminar o NOP e PDMS. PMX-0156 foi empregado como PDMS silanol na formulação.

Tabela 1 Formulação e testes de desempenho de amostras de revestimento

Amostra de revestimento	poliol	PU sililado (sólido % em peso)	PDMS	PDMS (sólido % em peso)	Ângulo de contato (°)	Resistência ao destaca de pseudo-craca (MPa)	Resistência a álcali	Exposição 168 hora QUV
1	NOP1	90	PMX-0156	10	108	0,2	G	^a ΔE=0,23
2	NOP1	95	PMX-0156	5	105	0,3	G	N/A
3	NOP1	97	PMX-0156	3	105	0,3	G	N/A
4	NOP1	80	PMX-0156	20	108	0,2	G	N/A
5	NOP1	70	PMX-0156	30	109	0,3	G	N/A
6	NOP1	40	PMX-0156	60	104	0,3-0,4	G	N/A
7	NOP2	90	PMX-0156	10	107	0,3	G	^b ΔE=0,45
8	NOP3	90	PMX-0156	10	108	0,2	G	N/A
9	DWD 2080	90	PMX-0156	10	108	0,2	G	N/A
10	NOP1	90	CRTV 942	10	109	0,2	G	N/A
Amostra comp. 1	WD 2104	90	PMX-0156	10	104	0,3	NG	^c ΔE=9,19
Amostra comp. 2	CP 1055	90	PMX-0156	10	105	0,3	NG	N/A
Amostra comp. 3	Capa 3050	90	PMX-0156	10	106	0,3	NG	^d ΔE=9,58

^a A cor basicamente não muda, sem marcas

^b A cor basicamente não muda, sem marcas

^c A cor se torna amarela, sem marcas

^d A cor se torna amarela, sem marcas

15 Exemplo 2

Preparação de polímero com base em polibutadieno terminado em silano de poliuretano

Uma reação foi realizada entre NOP e um excesso de diisocianato com relação mol de NCO/OH=2. Os pré-polímeros de poliuretano

terminado em isocianato foram reagidos com silano funcionalizado com amino e NOP com base em polímeros de poliuretano terminado em silano foram obtidos.

4,25 g de DWD 2080 foram introduzidos em um frasco de 50 ml de fundo redondo equipado com um agitador mecânico. 1,68 g de di-isocianato de 1,6-hexametileno foram adicionados no frasco de fundo redondo. 0,1% em peso de catalisador DBTDL foi adicionado. A mistura foi agitada a 75 °C sob proteção de nitrogênio durante 1 hora. Depois a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, 2,75 g de acetato de butila e 2,2 g de 3-aminopropiltrietoxissilano foram cuidadosamente adicionado no frasco sem contato com o ar. A reação foi deixada para proceder até o desaparecimento completo das funções de isocianato, que foi confirmado por análise de IR. A amostra resultante foi transparente e estável em temperatura ambiente. 5 g de solução silano NOP funcionalizado (60% sólido) foi misturado com 0,35 g de PDMS terminado em silanol (XIAMETER™ PMX-0156). 0,1% em peso de DBTDL e 0,2% em peso de ácido p-toluenossulfônico foi adicionado. O revestimento foi preparado como no exemplo 1. O ângulo de contato resultou e a resistência ao destacamento pseudo -craca do revestimento foram de 109° e 0,2 MPa, respectivamente.

20 Exemplo 3

O mesmo como o exemplo 2 exceto que a relação molar de NOP e di-isocianato foi trocada para NCO/OH = 0,5. O processo de sililação foi realizado por reagir isocianato propil trietoxissilano com pré-polímero de PU terminado em hidroxila. O revestimento foi preparado como no exemplo 2. O ângulo de contato resultou e a resistência ao destacamento da pseudo-craca do revestimento foram de 107° e 0,3 MPa, respectivamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável por umidade de duas partes, caracterizada pelo fato de compreender uma primeira parte compreendendo pelo menos um poliuretano terminado em silano e uma segunda parte compreendendo pelo menos um polissiloxano terminado em silanol, a composição, após ser curada por umidade, forma uma superfície cujo ângulo de contato com água é maior do que 101°.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato em que o poliuretano terminado em silano compreende pelo menos um grupo terminal da fórmula geral



em que A é um grupo de ligação de uretano ou uréia, R¹ é selecionado dentre grupos C₁₋₁₂ alquila, alquenila, alcóxi, aminoalquila, arila e (met) acriloxialquila, R² é cada um dos grupos C₁₋₁₈ alquila ou C_{6-C₂₀} arila substituídos ou não substituídos, m é um número inteiro de 1 a 60 e n é um número inteiro de 0 a 1;

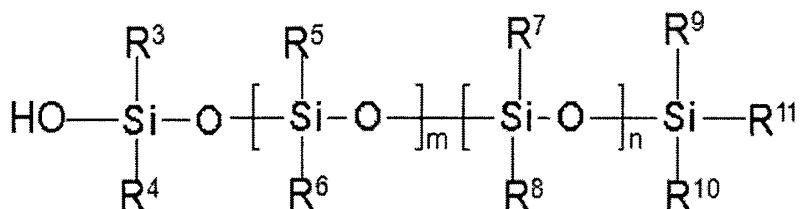
em que o poliuretano terminado em silano é preparado usando polióis de óleos naturais e seus derivados.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliuretano terminado em silano é preparado por reagir pelo menos um silano funcionalizado com isocianato com um ou mais poliol(s); ou reagir pelo menos um silano funcionalizado com isocianato com um ou mais pré-polímero(s) terminado em hidroxila; ou reagir pelo menos um silano funcionalizado com amino com um ou mais pré-polímero(s) terminado em isocianato.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o poliol é poliol de óleo natural, que é um poliol tendo pelo menos um ou mais grupos hidroxila por molécula, que é o produto da reação de reagentes (a) pelo menos um poliéster poliol ou poliol derivado de ácido

graxo que é o produto da reação de pelo menos um iniciador e uma mistura de ácidos graxos ou derivados de ácidos graxos compreendendo pelo menos cerca de 45 por cento em peso de ácidos graxos monoinsaturados ou derivados dos mesmos, e (b) opcionalmente, pelo menos um poliol que é diferente do poliol de (a).

5 5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato o polissiloxano terminado em silanol tem a fórmula



em que grupos R^5 , R^6 , R^7 e R^8 são independentemente selecionados dentre C_1 a C_{60} radicais de hidrocarbonetos monovalentes 10 opcionalmente substituídos por flúor ou cloro, grupos R^3 , R^4 , R^9 , R^{10} e R^{11} são independentemente selecionados dentre grupo hidroxila ou cada radicais de hidrocarboneto C_1 a C_{60} substituído ou não substituído, cada entre m e n é independentemente um número inteiro de 0 a 1.500, e $m+n\geq 2$.

15 6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato a quantidade do poliuretano terminado em silano está na faixa de 10 a 99% em peso e a quantidade do polissiloxano terminado em silanol está na faixa de 1 a 90% em peso de, com base no peso total seco da composição de duas partes.

20 7. Composição de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que a quantidade do poliuretano terminado em silano está na faixa de 70 a 95% em peso e a quantidade do polissiloxano terminado em silanol está na faixa de 5 a 30% em peso, com base no peso total seco da composição de duas partes.

25 8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliuretano terminado em silano tem um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 100.000, e o polissiloxano terminado em

silanol tem um peso molecular médio numérico na faixa de 500 a 200.000.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato o poliuretano terminado em silano tem um peso médio numérico na faixa de 800 a 5.000.

5 10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato a primeira parte da composição ainda compreende um ou mais reticulantes.

10 11. Método para revestir um substrato, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de misturar a primeiras e a segunda partes de uma composição como definida na reivindicação 1, aplicar a mistura ao substrato e expor à umidade para iniciar a cura de uma composição.

12. Película de revestimento, caracterizada pelo fato de ser derivada de uma composição como definida na reivindicação 1.

15 13. Revestimento anti-incrustação, caracterizado pelo fato de ser derivado de uma composição de curável por umidade como definida na reivindicação 1.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UMIDADE DE DUAS PARTES, MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO, PELÍCULA DE REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO ANTI-INCROSTAÇÃO”

Uma composição curável por umidade de duas embalagens é provida. A composição compreende uma primeira parte compreendendo pelo menos um poliuretano terminado em silano e uma segunda parte compreendendo pelo menos um polissiloxano terminado em silanol; em que o poliuretano terminado em silano com base em polímero tem pelo menos um grupo terminal de fórmula geral:



onde A é um grupo de ligação de uretano ou uréia, R¹ é selecionado dentre grupos C₁₋₁₂ alquila, alquenila, alcóxi, aminoalquila, arila e (met) acriloxialquila, R² é cada um dos grupos C₁₋₁₈ alquila ou C_{6-C₂₀} arila substituídos ou não substituídos, m é um número inteiro de 1 a 60 e n é um número inteiro de 0 a 1; em que o poliuretano terminado em silano é preparado usando polióis de óleo natural e seus derivados; e em que a composição, após ser curada por umidade, forma uma superfície cujo ângulo de contato com água é maior do que 101°. A composição é apropriada para aplicações em revestimentos anti-incrustação que proporcionam energia superficial baixa e desempenho mecânico melhorado.