
(11) Número de Publicação: **PT 926172 E**

(51) Classificação Internacional:

C08G 18/08 (2006.01) **C08G 18/42** (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01) **C09D 175/06** (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **1998.12.11**

(30) Prioridade(s): **1997.12.24 US 998303**

(43) Data de publicação do pedido: **1999.06.30**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.03.28**
021/2007

(73) Titular(es):

BAYER CORPORATION
100 BAYER ROAD PITTSBURGH, PA 15205-9741
US

(72) Inventor(es):

MYRON W. SHAFFER **US**
KYLI MARTIN **US**
SHELLEY PARKERSON-HOY **US**

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **REVESTIMENTOS COM RESISTÊNCIA MELHORADA A LOÇÃO SOLAR**

(57) Resumo:

RESUMO

"REVESTIMENTOS COM RESISTÊNCIA MELHORADA A LOÇÃO SOLAR"

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento aquosa contendo antes da reacção entre os componentes A) e B)

A) 10 a 75 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão ou solução de um poliéster poliol contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, tendo um peso molecular médio de 1 000 a 40 000, um número de OH de 15 a 100 e um número de ácidos de 2 a 40, baseado em todos os grupos carboxilato, carboxilo e sulfonato,

B) um poli-isocianato modificado com éster tendo uma funcionalidade média de NCO de 2 a 6 e contendo 5 a 20 p% de grupos éster (calculados como C_3O_2 , PM 68), 5 a 18 p% de grupos isocianato e 0 a 20 p% de grupos lipofílicos, não iónicos quimicamente incorporados, em que as percentagens precedentes são baseadas no conteúdo em sólidos do poli-isocianato com éster modificado e

C) 25 a 90 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão aquosa de poliuretano contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, fisicamente secos

em que os componentes A e B estão presentes numa razão equivalente de NCO/OH, baseada nos grupos isocianato de componente B) e os grupos hidroxilo de componente A<9, de 0,3:1 a 5:1.

A presente invenção também se relaciona com revestimentos preparados a partir destas composições de revestimentos, que apresentam resistência melhorada à loção solar.

DESCRIÇÃO**"REVESTIMENTOS COM RESISTÊNCIA MELHORADA A LOÇÃO SOLAR"****Domínio da Invenção**

A presente invenção refere-se a composições aquosas contendo um poli-isocianato modificado com grupo éster, uma resina poliéster aquosa contendo grupos hidroxi e opcionalmente grupos uretano, e uma resina aquosa de poliuretano, fisicamente seca, e a revestimentos preparados a partir destas composições aquosas que apresentam uma resistência melhorada à loção solar .

Descrição da Técnica Anterior

Composições de revestimento de poliuretano aquosas podem ser utilizadas para revestimento de uma grande variedade de substratos, tanto rígidos como flexíveis. Uma utilidade para estas composições é o uso para revestimento de partes interiores de automóveis. As composições de revestimento são baseadas num poli-isocianato dispersível em água, um poliéster aquoso de uretano e glicol e uma resina aquosa de poliuretano fisicamente seca. Os revestimentos resultantes têm o que é conhecido como "aspecto macio", i.e., induzindo uma sensação semelhante à do cabedal.

Quando são aplicados a superfícies interiores, tais como painéis de instrumentos, coberturas de airbags, braços de cadeiras ou painéis interiores de portas, eles proporcionam uma sensação de macio mais desejável para estes substratos. Uma das desvantagens destes revestimentos é que não possuem boa resistência à loção solar, que é um dos requisitos dos fabricantes de automóveis. A loção solar pode penetrar através destes revestimentos e provocar deslaminação do revestimento relativamente ao substrato.

Do mesmo modo, é um objecto da presente invenção fornecer composições de revestimento melhoradas, que apresentam resistência suficientemente melhorada à loção solar para satisfazer os requisitos dos fabricantes de automóveis.

Este objectivo pode ser conseguido com as composições de revestimento de acordo com a presente invenção que são descritas a seguir. Verificou-se que através da incorporação de grupos éster no componente poli-isocianato, a resistência ao bronzamento solar dos revestimentos resultantes pode ser melhorada.

É descrito num pedido pendente de patente, U.S. Série No. 08/666,166, que misturas de poliuretanos fisicamente secos (completamente reagidos) podem ser adicionadas a misturas de composições aquosas de revestimento de dois componentes poliuretano (uma mistura de poli-isocianato

dispersível em água e um poliéster aquoso de poliuretano e poliol) para fornecer tanto tempos de processamento longos como secagem rápida à temperatura ambiente. Estes revestimentos são particularmente úteis como revestimentos de madeira, e.g., para mobiliário e revestimento de chão em parquet. Contudo, este pedido não revela que a resistência à loção solar poderia ser melhorada através da modificação do componente de poli-isocianato de acordo com presente invenção.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento aquosa contendo antes da reacção entre os componentes A) e B)

- A) 10 a 75 p%, baseado no conteúdo em sólidos de compentes A) e C), de pelo menos uma dispersão ou solução de um poliéster poliol contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, tendo um peso molecular médio de 1 000 a 40 000, um número de OH de 15 a 100 e um número de ácidos de 2 a 40, baseado em todos os grupos carboxilato, carboxilo e sulfonato,
- B) um poli-isocianato modificado com éster tendo uma funcionalidade média de NCO de 2 a 6 e contendo 5 a 20 p% de grupos éster (calculados como C_3O_2 , PM 68), 5 a 18 p% de grupos isocianato e 0 a 20 p% de grupos lipofílicos, não iónicos quimicamente incorporados, em que as percentagens precedentes são baseadas no conteúdo em sólidos do poli-isocianato com éster modificado e

C) 25 a 90 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão aquosa de poliuretano contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, fisicamente secos,
em que os componentes A e B estão presentes numa razão equivalente de NCO/OH, baseada nos grupos isocianato de componente B) e os grupos hidroxilo de componente A<9, de 0,3:1 a 5:1.

A presente invenção também se relaciona com revestimentos preparados a partir destas composições de revestimentos, que apresentam resistência melhorada à loção solar.

DESCRIÇÃO PORMENORIZADA DA INVENÇÃO

O componente A) é uma solução aquosa ou dispersão de uma resina de poliéster contendo grupos aniónicos, grupos hidroxilo e opcionalmente grupos uretano. Estas resinas são descritas, e.g., no pedido de patente pendente, U.S. Serial No. 08/666,166, e na Patente U. S. 5,387,642, ambos aqui incorporados através da sua referência.

Se as resinas de poliéster estão presentes como soluções ou como dispersões depende da sua massa molecular, conteúdo em grupo aniónico, tipo de agente neutralizante e do tipo e quantidade de aditivos opcionais tais como solventes e emulsionantes. Geralmente, tanto os componentes dissolvidos como os dispersos estão presentes.

Nas composições de revestimento de acordo com a invenção, o componente A) está presente numa quantidade de 10 a 75 p%, preferivelmente 20 a 65 p% e mais preferivelmente 25 a 50 p%, preferivelmente 20 a 65 p% e mais preferivelmente 25 a 50 p%, e o componente C) está presente numa quantidade de 25 a 90 p%, preferivelmente 35 a 85 p% e mais preferivelmente 50 a 75 p%, com base no conteúdo de sólidos dos componentes A) e C). A solução aquosa ou dispersão de componentes A) e C) tem preferivelmente um conteúdo de sólidos de 15 a 70, mais preferivelmente 25 a 45 p%.

O componente A) é seleccionado de resinas de poliéster contendo grupos carboxilato e hidroxilo e opcionalmente grupos uretano, que são dispersos ou dissolvidos em água, preferivelmente têm um peso molecular médio (PM, determinado por cromatografia de gel de permeação utilizando poliestireno calibrado como referência) de 1000 a 40 000 mais preferivelmente 2000 a 30 000, e um número de OH de 15 a 100, preferivelmente 20 a 75 e um número de ácido de 2 a 40, preferivelmente de 4 a 40 e mais preferivelmente de 10 a 40. Quando estão presentes grupos uretano, estas resinas de poliéster têm um conteúdo em grupo uretano (calculado como NH-CO-O, PM 59) de 2,5 a 15 p%, preferivelmente 5 a 13 p%, baseado no conteúdo em sólidos da resina de poliéster.

O componente A) está preferivelmente presente

como 15 a 70, mais preferivelmente como 25 a 45 p% de solução aquosa ou dispersão, que preferivelmente tem uma viscosidade de 25 a 15 000, mais preferivelmente de 75 a 8 000 mPa.sa 23°C e preferivelmente tem um pH de 5 a 10, mais preferivelmente 6 a 9.

Grupos carboxilato e hidroxilo adequados contendo poliésteres A) incluem aqueles baseados no produto de reacção de

A1) 65 a 100 p% de um ou mais precursores de poliéster preparados a partir de

A1.a) 0 a 40, preferivelmente 0 a 25 p% de um ou mais álcoois polifuncionais ou ácidos monocarboxílicos,

A1.b) 20 a 65, preferivelmente 30 a 60% p% de um ou mais di-, tri-, e/ou álcoois tetra-funcionais,

A1.c) 20 a 60, preferivelmente 25 a 55 p% de um ou mais ácidos carboxílicos di- e/ou tri-funcionais, ou seus anidridos e

A1.d) 0 a 20, preferivelmente 0 a 10 p% de um ou mais compostos reactivos de isocianato contendo grupos carboxilo ou sulfonato.

A2) 0 a 8 p% de um ou mais compostos mono-, di- e/ou trifuncionais contendo grupos hidroxilo e/ou amina distintos dos do componente A4).

A3) 0 a 22 p% de um ou mais di- ou poli-isocianatos e

A4) 0 a 15 p% de um ou mais compostos reactivos de isocianato contendo grupos carboxilo ou sulfonato.

Preferivelmente, as percentagens de A1) a A4) e A1.a) a A.1d) adicionam-se até atingirem 100% em cada caso. Além disso, é preferido incorporar componentes A2) e A4) no poliéster A) em vez destes componentes estarem presentes numa mistura física com o componente A1). Consequentemente, se o componente A3) não está presente, então os componentes A2) e A4) não estão também presentes.

O componente de partida A1.a) é baseado em pelo menos um ácido monocarboxílico tendo um peso molecular de 112 a 340. Exemplos de ácidos monocarboxílicos adequados incluem ácido benzóico, ácido *terc*-butilbenzólico, ácido hexa-hidrobenzóico, ácidos gordos saturados como ácido 2-*etil*-hexanóico, ácido isononanóico, ácido gordo de óleo de coco, ácidos gordos comerciais hidrogenados e misturas de ácidos gordos (*e.g.*, misturas dos ácidos gordos saturados C₁₄-C₂₀, disponíveis como Prifac 7900 ou Prifac 2980 a partir da Unichema International), ácido decanóico, ácido dodecanóico, ácido tetradecanóico, ácido esteárico, ácido palmítico, ácido docosanóico, ácidos gordos insaturados tais como ácido gordo de óleo de semente de soja, ácido gordo de óleo de rícino, ácido sórbico, ácido gordo de amendoim, ácido gordo conjuénico, ácido gordo de talóleo, ácido gordo de cártamo e misturas de estes ou outros ácidos monocarboxílicos. Ácidos monocarboxílicos preferidos incluem ácido benzóico, ácido 2-*etil*-hexanóico, mistura de ácido gordo Prifac 2960 e de ácido gordo de óleo de soja.

Álcoóis mono-hídricos adequados são aqueles que

apresentam um peso molecular de 100 a 290, tais como n-hexanol, ciclo-hexanol, decanol, dodecanol, tetradecanol, octanol, octadecanol, misturas naturais de álcoois gordos (e.g., Ocenol 110/130, disponível de Henkel) e misturas destes e outros álcoois.

Componentes adequados A1.b) incluem dióis, trióis e componentes do tipo álcool de alta funcionalidade tendo um peso molecular de 62 a 400, preferivelmente 62 a 92. Exemplos incluem etilenoglicol, 1,2- e 1,3-propilenoglicol, 1,3-, 1,4- e 2,3-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, trimetil-hexanodiol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, bisfenóis hidrogenados, 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, neopentilglicol, triciclododecanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, trimetilpentanodiol, dipentaeritritol e misturas destes com outros álcoois polivalentes. Componentes preferidos A1.b) incluem etilenoglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, dietilenoglicol, neopentilglicol e trimetilolpropano.

O componente de partida A1.c) é baseado em ácidos di- e/ou tricarboxílicos ou seus anidridos tendo um peso molecular de 98 a 600, preferivelmente 98 a 540. Exemplos incluem ácido ftálico (anidrido), ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetra-hidroftálico (anidrido), ácido hexa-hidroftálico (anidrido), ácido maleico (anidrido), ácido succínico (anidrido), ácido fumárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaíco, ácidos gordos diméricos,

ácidos gordos triméricos, ácido trimelítico (anidrido) e misturas destes ou outros ácidos. Componentes preferidos A1.c) incluem anidrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, anidrido de ácidos 1,3- e 1,4-hexahidroftálico, ácido adípico e ácido gordo dimérico.

O componente de partida A1.d) é baseado em ácidos hidroxicarboxílicos, lactonas, aminoálcoois e/ou ácidos aminocarboxílicos, e.g., ácido dimetilolpropiónico, ácido láctico, ácido maleico, ácido tartárico, ϵ -caprolactona, aminoetanol, aminopropanol, dietanolamina, ácido aminoacético e ácido amino-hexanóico.

O fabrico de poliésteres A1) a partir de A1.a), A1.b), A1.c) e A1.d) ocorre, e.g., através de uma reacção conhecida de policondensação, opcionalmente com a assistência de catalisadores de esterificação convencional, preferivelmente através de fusão ou condensação azeotrópica a temperaturas de 140 a 240 °C. Quando a esterificação ocorre azeotropicamente, o agente de arraste, que é normalmente iso-octano, xileno, tolueno ou ciclo-hexano, pode ser removido por destilação no vácuo após a reacção.

Componentes adequados A2) para a preparação de resinas de poliéster A) incluem os díolos previamente fixados para o componente A1.b), preferivelmente o neopentilglicol, etilenoglicol, butanodiol, hexanodiol e trimetilolpropano; aminoálcoois, preferivelmente etanolamina, dietanolamina, e diaminas tais como etilenodiamina.

O componente A3) é seleccionado de poli-isocianatos tendo pelo menos dois grupos isocianato e tendo um peso molecular de 140 a 1000. Exemplos incluem hexametilenodi-isocianato, 2,4- e/ou -4,4'-di-isocianato-diciclohexilmetano, isoforonadi-isocianato, toluilenodi-isocianato, difenilmelanodi-isocianato, e outros isocianatos tais como os descritos em "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl, Vol. 14/2, 4th edition, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1963, pp. 61 a 70).

Também adequados são os poli-isocianatos lacas preparados a partir de hexametilenodi-isocianato, isoforonadi-isocianato e toluilenodi-isocianato e contendo, e.g., grupos uretano, grupos uretadiona, grupos isocianurato, alofanato e/ou biureto. Misturas dos poli-isocianatos previamente descritos são também adequadas.

Poli-isocianatos preferidos incluem aductos de hexametilenodi-isocianato, isoforonadi-isocianato, 2,4'- e 4,4'-di-isocianato-diciclo-hexilmetano e poli-isocianato preparados a partir de hexametilenodi-isocianato, tal como aqueles aqui a seguir mencionados na descrição do componente B). Especialmente preferidos são o hexametilenodi-isocianato ou misturas de isocianato que contêm pelo menos 50 p% de hexametilenodi-isocianato.

O componente A4) é seleccionado de compostos reactivos de isocianato contendo grupos carboxilo ou

sulfonato, preferivelmente grupos carboxilo. Grupos isocianato-reactivos adequados incluem grupos amina hidroxi, preferivelmente grupos hidroxi. Estes compostos são conhecidos e descritos nas Patentes U.S. 3,479,310, 4,108,814 e 4,408,008, aqui incorporadas pela referência.

O componente A4) é preferivelmente um 2,2-bis-(hidroximetil)-alcanocarboxílico tendo um total de pelo menos cinco átomos de carbono, preferivelmente ácido 2,2-bis-(hidroximetil)-propiónico (ácido dimetilolpropiónico) ou sal de t-amina de tal ácido, por exemplo, o sal de trietilamina de ácido dimetilolpropiónico.

Poliésteres A1) fazem-se opcionalmente reagir com componentes A2), A3 e A4) a 60 até 160 °C. Esta reacção pode ser conduzida na ausência de solventes ou na presença de um solvente orgânico inerte com a assistência opcional de catalisadores uretano adequados.

Solventes orgânicos adequados para o fabrico de resinas de poliéster A) incluem N-metilpirrolidona, éter dimetílico de dietilenoglicol, metiletilecetona, metilisobutilcetona, acetona, xileno, tolueno, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo e misturas destes ou outros solventes. Os solventes orgânicos podem ser completa ou parcialmente removidos da mistura reaccional antes, durante ou após o passo de dispersão quer azeotropicamente e/ou através da aplicação de vácuo ou de uma corrente de gás inerte.

Catalisadores adequados para a reacção de uretанизação são conhecidos e incluem aminas terciárias tais como trietilamina; compostos metálicos tais como octoato de estanho(II), óxido de dibutilestanho e dilaurato de dibutilestanho. Catalisadores adequados para a reacção de esterificação incluem óxido de dibutilestanho e ácido paratoluenossulfónico.

Antes ou durante o passo de dispersão, se não estiverem presentes quantidades suficientes de grupos sal para possibilitar a dispersibilidade em água, então preferivelmente 30 a 100, mais preferivelmente 50 a 100% dos ácidos gordos incorporados, preferivelmente ácidos gordos carboxílicos, são convertidos na forma de sal. Pode ser usado um excesso estequiométrico dos agentes neutralizantes.

Exemplos de bases adequadas incluem amoníaco, N-metilmorfolina, trietilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, morfolina, tripripilamina, etanolamina, tri-isopropanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol e misturas destes e outros agentes neutralizantes. Hidróxido de sódio, hidróxido de lítio e hidróxido de potássio são também agentes neutralizantes adequados, mas são menos preferidos. Amoníaco, trietilamina e dimetiletanolamina são agentes neutralizantes preferidos.

Após o fabrico das resinas de poliéster, é também

possível adicionar pequenas quantidades de outros solventes orgânicos ou espessantes reactivos (tais como etanol, propanol, etilenoglicol, propilenoglicol, butanol, butilglicol, hexanol, octanol, butildiglicol, glicerol, etildiglicol, metildiglicol e metoxipropanol) para obter propriedades especiais.

Resinas de poliéster A) podem ser dispersadas de acordo com vários procedimentos, i.e., mistura de água/agente neutralizante pode ser adicionada à resina, a água pode ser adicionada à mistura de resina/agente neutralizante ou a mistura de resina/agente neutralizante pode ser adicionada à água. A dispersibilidade da resina na água pode ser melhorada, se desejado, pelo uso adicional de emulsionantes externos, tais como nonilfenol etoxilado, durante a dispersão.

O passo de dispersão é preferivelmente realizado a 40 até 120 °C. As soluções aquosas ou dispersões de resinas poliéster A) têm preferivelmente um conteúdo em sólidos de 15 a 70, preferivelmente 25 até 45 p%. As resinas aquosas não deverão conter solventes e espessantes reactivos numa quantidade de mais de 8, preferivelmente não mais de 6 e mais preferivelmente não mais de 4 p%, com base no peso da dispersão de poliéster ou solução.

O componente poli-isocianato B) é seleccionado entre poli-isocianatos que tenham sido modificados para conter grupos éster. Os poli-isocianatos modificados têm

grupos isocianato ligados alifaticamente, cicloalifaticamente, aralifaticamente e/ou aromaticamente, preferivelmente alifaticamente e/ou grupos isocianatos ligados cicloalifaticamente, e podem ser líquidos ou sólidos à temperatura ambiente, preferivelmente líquidos, e se líquidos, têm uma viscosidade de 1000 a 200 000, preferivelmente 1000 a 100 000 e mais preferivelmente 3000 a 70 000 mPa.s a 23 °C e 100% de sólidos. Os poliésteres modificado com éster têm uma funcionalidade NCO média de 2 a 6, preferivelmente 2,5 a 6 e mais preferivelmente 3 a 6 e contêm 5 a 20 p%, preferivelmente 7 a 20 p% e mais preferivelmente 8 a 20 p% de grupos éster (calculados como C₃O₂, PM 68); 5 a 18 p%, preferivelmente 8 a 15 p% de grupos isocianato; e 0 a 20 p%, preferivelmente de 3 a 20 p% e mais preferivelmente 3 a 15 p% de grupos não iónicos, hidrofílicos quimicamente incorporados, em que as percentagens precedentes estão baseadas nos conteúdos em sólidos do poli-isocianato modificado com éster.

Poli-isocianatos adequados são aqueles que tenham sido previamente descritos para utilização como um componente A2). Os poli-isocianatos têm uma funcionalidade NCO média de 1,8 a 4 e um conteúdo em NCO de 10 a 60, preferivelmente de 15 a 30 p% e mais preferivelmente 15 a 25 p% baseado em resinas sólidas.

Poli-isocianatos preferidos B) incluem "poli-isocianatos lacas" baseados em hexametilenodi-isocianato. 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato metil-ciclo-hexano

(IPDI) e/ou bis(isocianotociclo-hexil)-metano, especialmente aqueles baseados em hexametilenodi-isocianato. Estes "poli-isocianatos lacas" são conhecidos e incluem poli-isocianatos preparados a partir destes di-isocianatos, que contêm biureto, uretano, alofanato, uretanodiona e/ou grupos isocianurato e que tenham sido libertados de resíduos excedentes de di-isocianatos de partida de uma maneira conhecida, preferivelmente por destilação, de tal modo que têm preferivelmente um conteúdo residual inferior a 0,5 p% de di-isocianatos por reagir.

Os "poli-isocianatos lacas" preferidos incluem poli-isocianatos preparados a partir de hexametilenodi-isocianato e contendo grupos biureto tais como os descritos nas patentes U.S. 3,124,605, 3,358,010, 3,903,126, 3,903,127 ou 3,976,522. Estes poli-isocianatos contêm N,N',N"-tris-(6-isocianato-hexil)-biureto em misturas com menores quantidades dos seus homólogos superiores. Também preferidos são poli-isocianatos contendo grupos isocianurato e preparados de hexametilenodi-isocianato, tais como aqueles descritos na patente U.S. 4,234,879. Estes poli-isocianatos contêm N,N',N"-tris-(6-isocianato-hexil)-isocianurato em misturas com menores quantidades dos seus homólogos superiores. Também preferidos são poli-isocianatos preparados a partir de hexametilenodi-isocianato e contendo misturas de uretdiona e/ou grupos isocianurato, que podem ser obtidos pela oligomerização catalítica de hexametileno di-isocianato na presença de catalisadores trialquilfosfina. Estes poli-isocianatos têm uma visco-

sidade a 23 °C de 50 a 500 mPa.s e uma funcionalidade NCO de 2,2 a 5,0.

Poliésteres polióis adequados para uso na preparação do componente poli-isocianato B) tem um peso molecular médio (determinado pela análise do grupo terminal) de 500 a 10 000, preferivelmente 500 a 5 000 e mais preferivelmente 750 a 3 000, e uma funcionalidade de 1,8 a 6, preferivelmente 2 a 4 e mais preferivelmente 2 a 2,5.

Poliésteres adequados incluem aqueles previamente descritos para utilização como componente A1). Poliésteres preferidos são hidrofóbicos, *i.e.*, não contêm componente A1.d). Os poliésteres têm preferivelmente um número ácido inferior a 10, mais preferivelmente inferior a 5.

O uso de poli-isocianato B) modificado hidrofilicamente é particularmente recomendado. A capacidade para emulsionar o poli-isocianato na fase aquosa é melhorada deste modo e é obtido em alguns casos um melhoramento adicional da vida em reactor. Estes poli-isocianatos hidrofílicos podem ser obtidos fazendo reagir di- ou poli-isocianatos com poliéteres monofuncionais preparados a partir de óxido de etileno e opcionalmente óxido de propileno, e/ou através da incorporação de grupos carboxilato fazendo reagir di- ou poli-isocianatos com ácidos carboxílicos contendo grupos hidroxilo, *e.g.*, 2,2-dimetilol-propiónico ou ácido hidroxipiválico, com neutralização subsequente. Agentes neutralizantes adequados são descritos

na Patente U.S. 4,408,008, aqui incorporada como referência.

O componente C) é seleccionado de dispersões de poliuretano contendo um grupo sulfonato e/ou carboxilato que secam fisicamente, são substancialmente livres de e preferivelmente não contêm grupos hidroxilo por reagir ou grupos amina e são adequados para revestimento de vários substratos. Dispersões adequadas são descritas, e.g., em DE-A 3,641,494 (Patente U.S. 4,764,533, aqui incorporada por referência) e DE-A 3,613,492 (Patente U.S. 4,745,151, aqui incorporada por referência) e as Patentes U.S. 4,066,591 e 4,408,008, aqui incorporadas por referência. Preferivelmente, as dispersões aquosas de componente C) têm um conteúdo em sólidos de 25 a 50 p%, uma viscosidade de 25 a 7 000, mais preferivelmente 50 a 2500 mPa.sa 23 °C e um pH de 4 a 10, mais preferivelmente 5 a 9.

As dispersões de poliuretano são preferivelmente baseadas no produto de reacção de

- C1) compostos difuncionais tendo um valor médio do peso molecular (que pode ser determinado pela análise do grupo terminal) de 400 a 5 000, seleccionado de poliésteres difuncionais preparados a partir de ácidos dicarboxílicos e dióis, polímeros difuncionais preparados a partir de caprolactona, policarbonatos alifáticos difuncionais, e/ou poliésteres difuncionais baseados em óxido de propileno, óxido de etileno e/ou tetra-hidrofurano.

- C2) até 10%, baseado no peso de C1), de compostos tendo uma elevada funcionalidade, tais como aqueles previamente descritos para utilização como componente A1).
- C3) polióis, poliaminas ou aminoálcoóis tendo um peso molecular de 60 a 299, tal como aqueles previamente descritos para utilização como componente A4).
- C4) compostos tendo grupos carboxilo ou carboxilato e/ou grupos poliéster hidrofílicos não ionicamente ligados, tais como aqueles descritos nas patentes U.S. previamente incorporadas por referência, e
- C5) poli-isocianatos contendo pelo menos dois grupos isocianato e tendo um peso molecular médio de 140 a 1000.

Mais preferivelmente, as dispersões de poliuretano têm pesos moleculares médios superiores a 25000, contêm amoníaco, trietilamina, dimetiletanolamina, N-metilmorfolina e/ou dimetilisopropanolamina como agente neutralizante; têm um número ácido de 3 a 20, preferivelmente 4 a 14; uma temperatura mínima de formação de filme (DIN 53 7679 de > 10 °C, preferivelmente pelo menos 20 °C; e contém di-isocianatos cicloalifáticos como componente di- ou poli-isocianato.

Solventes podem também ser utilizados para o fabrico do componente C). Contudo, a quantidade destes solventes é quer limitada inicialmente quer subsequentemente reduzida após mistura dos componentes A) e C), de tal modo que a mistura de poliol aquosa resultante contém

solventes numa quantidade não superior a 10 p%, preferivelmente não superior a 5 p% e mais preferivelmente não mais que 3 p%.

Para preparar a mistura de componentes A) e C), as soluções aquosas ou dispersões dos componentes individuais são misturadas através de uma agitação simples.

Para o fabrico das composições de revestimento, o componente B) poli-isocianato da invenção é misturado com outros componentes A) e C) e depois o componente remanescente é misturado ou, preferivelmente, o componente B) é misturado com mistura de componentes A) e C).

A mistura ocorre por simples agitação à temperatura ambiente. A quantidade do componente poli-isocianato é seleccionada para fornecer uma razão equivalente de NCO/OH, baseada nos grupos isocianato de componente B) e nos grupos hidroxilo alcoólicos de componente A), de 0:3:1 a 5:1, preferivelmente 0:6:1 a 2:1. Antes da adição do componente poli-isocianato B) os aditivos conhecidos da tecnologia de lacas podem ser incorporados na dispersão ou solução dos polióis. Estes aditivos incluem agentes anti-espuma, agentes de controlo da fluidez, pigmentos e auxiliares de dispersão para distribuição de pigmentos.

As composições de revestimento são adequadas para muitas áreas de utilização em que pinturas aquosas e composições de revestimento contendo solventes, livres de solvente ou de outros tipos têm um intervalo aumentado de

propriedades são correntemente usados, e.g., para revestimento de vários substratos compostos de materiais de construção minerais tais como plastificantes ligados a cal-e/ou -cimento, superfícies contendo gesso, materiais de construção de concreto fibrado e concreto; lacas e selantes de madeira e materiais de madeira tais como aglomerado de partículas, placas de fibra de madeira e papel; o laqueamento e revestimento de superfícies metálicas; e revestimento e laqueamento de superfícies metálicas; e revestimento e laqueamento de superfícies asfálticas e betuminosas de ruas.

As composições de revestimento de acordo com a invenção são particularmente adequadas para os substratos plásticos, particularmente aqueles utilizados para o interior de automóveis devido ao melhoramento na resistência à solução solar obtida de acordo com a presente invenção.

A cura ou ramificação do sistema de dois componentes pode ocorrer após aplicação ao substrato a temperaturas de 0 a 200 °C, preferivelmente à temperatura ambiente.

EXEMPLOS

Nos seguintes exemplos todas as partes e percentagens estão em peso a não ser que de outro modo seja indicado.

Os seguintes materiais foram utilizados nos exemplos:

Poli-isocianato A

Um poli-isocianato contendo um grupo isocianurato preparado a partir de di-isocianato de 1,6-hexametileno e tendo um conteúdo em isocianato de 21,6%, um conteúdo de di-isocianato monomérico de < 0,2% e uma viscosidade a 20 °C de 3000 mPa.s (disponível a partir da Bayer Corporation como Desmodur n 2 200).

Poliéter A

Um poliéter de polioxietileno monofuncional iniciado por butanol tendo um peso molecular de 620.

Poliéster A

Um poliéster diol preparado a partir de 1,6-hexanodiol, neopentilglicol e ácido adípico, valor médio de peso molecular - 1700, razão molecular de glicóis 65:35.

Poliéster B

Um poliéster diol preparado a partir de etilenoglicol, dietilenoglicol, 1,4-butanodiol e ácido adípico, valor médio de peso molecular - 2000, razão molecular de glicóis 0,485:0,23:0,485.

Poliéster C

Um poliéster diol preparado a partir de 1,6-hexanodiol e ácido adípico, valor médio de peso molecular 840.

Poliéster D

Um poliéster carbonato diol tendo um valor médio de peso molecular de 2000, que é preparado através da cobertura com um policarbonatodiol preparado a partir de 1,6-hexanodiol e tendo um valor médio de peso molecular de 1000 com ϵ -caprolactona.

Preparação de hidroxiéster-uretano A

Um poliéster poliol foi inicialmente preparado através da introdução de 1481 g de trimetilolpropano, 5226 g de 1,6-hexanodiol, 819 g de anidrido de ácido ftálico, 1615 g de ácido adípico e 4595 g de ácido isoftálico num vaso reaccional de 15 litros equipado com agitador, dispositivos de arrefecimento e de aquecimento e ampola de decantação de água e aumentando a temperatura da mistura reaccional até 250 °C durante 7 horas enquanto se passava uma corrente de nitrogénio. A condensação com eliminação de água foi continuada até que o poliéster tivesse um número total de ácido de 1,2 e um número OH de 152.

1170 g do poliéster poliol precedente, 60 g de ácido dimetilolpropiónico e 170 g de N-metilpirrolidona

foram pesados para um vaso reaccional de 5 litros equipado com agitador e dispositivo de aquecimento e arrefecimento, aquecido a 80 °C e homogeneizado. 1,9 g de octoato de estanho(II) foi então adicionado, seguido de 173 g de 1,6-hexametilenodi-isocianato e a mistura reaccional foi agitada a 120 °C até o conteúdo em NCO ser inferior a 0,05%. O poliéster resultante foi dispersado numa mistura de 26,7 g de dimetiletanolamina e 1850 g de água desmineralizada.

O hidroxiéster-uretano A) tinha um número de hidroxilo de cerca de 80, um número de ácido de cerca de 18 e um conteúdo em grupo uretano de cerca de 7,4% em peso, em que os valores precedentes são baseados em sólidos. O grau de neutralização foi de cerca de 50%, sendo a viscosidade de cerca de 1000 mPa.s a 23 °C e o conteúdo em sólidos foi de cerca de 41 %.

Preparação do hidroxiéster-uretano B

Um poliéster poliol foi preparado a partir de 106 g de etilenoglicol, 146 g de 1,4-butanodiol, 118 g de dietilenoglicol, 70 g de trimetilolpropano e 550 g de ácido adipico seguindo o procedimento estabelecido acima para preparar hidroxiéster uretano A.

O hidroxiéster uretano B) foi preparado seguindo o procedimento a partir do hidroxiéster uretano A) a partir de 495 g do poliésterpoliol precedente, 160 g de poliéster D, 32 g de ácido dimetilolpropiónico, 112 g de 1,6-hexametilenodi-isocianato, 1 g de octoato de estanho, 182 g

de N-metilpirrolidona e 18 g de dimetiletanolamina. O hidroxiéster uretano B) tinha um número de hidroxilo de cerca de 62, um número de ácido de cerca de 18 e um conteúdo em grupo uretano de cerca de 9,5 % em peso, em que os valores precedentes são baseados em sólidos. O grau de neutralização foi de cerca de 63%, a viscosidade foi de cerca 20 000 mPa.s a 23 °C e o conteúdo em sólidos foi de cerca de 80%.

Preparação de hidroxiéster uretano C

Um poliéster poliol foi preparado a partir de 532 g de 1,6-hexanodiol, 56 g de neopentilglicol, 107 g de ácido ftálico, 422 g de ácido adipíco seguindo o procedimento estabelecido acima para a preparação do hidroxiéster uretano A.

O hidroxiéster uretano c) foi preparado seguindo o procedimento a partir do hidroxiéster uretano A) de 213 g do poliéster poliol precedente, 207 g de poliéster D, 22 g de ácido dimetilolpropiónico, 16 g de trimetilolpropano, 87 g de 1,6-hexametileno di-isocianato, 1 g de octoato de estanho(II), 23 g de N-metilpirrolidona, 424 g de água e 7 g de dimetiletanolamina. O hidroxiéster uretano B) tinha um número de hidroxilo de cerca de 48, um número de ácido de cerca de 20 e um conteúdo em grupo uretano de cerca de 10,7 % em peso, em que os valores precedentes são baseados em sólidos. O grau de neutralização foi cerca de 55%, a viscosidade foi de 500 mPa.s a 23 °C e o conteúdo em sólidos foi de cerca de 55%.

Dispersão fisicamente seca

Uma dispersão de poliuretano aquosa fisicamente seca (Bayhydrol PR 340, disponível de Bayer Corporation) tendo um conteúdo em sólidos de cerca de 40%, um pH de cerca de 6,5, um número de ácido de aprox. 4 e uma viscosidade de cerca de 50 mPa.s a 23 °C.

Pigmento negro

Um pigmento negro de óxido de ferro (Bayferrox 318M, disponível de Bayer Corporation),

Enchimento sintético

Um condensado de ureia e metanal (Pergopak M3, disponível de Lonza).

Agente molhante

Um poliéter polidimetsiloxano modificado (Byk 346, disponível de Byk Chemie).

Agente anti-espuma

Uma emulsão de copolímeros de poliéster polisiloxano (Foamex 805, disponível de Tego).

Estabilizador de Luz A

Uma amina impedita como estabilizadora da luz, 50% em butilcarbitol (Tinuvin 292, disponível de Ciba-Geigy).

Estabilizador de Luz B

Um benzotriazole estabilizador de luz, 50% em butilcarbitol (Tinuvin 1130, disponível de Ciba-Geigy)

Solvente

Acetato de oxo-hexilo (Exxate 600, disponível de Exxon).

Poli-isocianatos modificados 1-6

Poli-isocianatos modificados 1-6 foram preparados através da introdução dos ingredientes estabelecidos na Tabela 1 dentro de um balão de fundo redondo de 3 tubuladuras equipado com um agitador mecânico, termopar, condensador de refluxo, e entrada de nitrogénio. As misturas foram aquecidas com agitação a 95 °C durante 6 horas. O conteúdo em NCO final e a viscosidade dos poli-isocianatos resultantes modificados são também estabelecidos na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição de poli-isocianatos Modificados 1-6

Materiais de Partida	Poli-isocianatos modificados				
	1 (Comp)	2	3	4	5
Poli-isocianato A	317,1	317,1	317,1	317,1	317,1
Poliéster A	56	56	28	56	56
Poliéster A		126,9	87,1		
Poliéster B				140,2	
Poliéster C					58,8
Conteúdo em NCO (%)	17,3	11,4	12,6	11,1	13,4
Viscosidade @ 25°C, 100%, Sólidos (mPa.s)	3000	34 000	40 600	27 320	14 100

Tabela 2 - Composições de Misturas de Poliol A e C

Material de Partida	Poliol Mistura A	Poliol Mistura B	Poliol Mistura C
Dispersão Fisicamente Seca	399,89	266,44	326,01
Hidroxiéster uretano A	195,07	-	-
Hidroxiéster uretano B		133,22	
Hidroxiéster uretano C	-	-	237,10
Pigmento negro	-115,76	102,72	120,69
Enchimento sintético	43,27	38,40	237,10
Agente molhante	3,14	2,78	3,28
Agente anti-espuma	5,78	5,12	6,03
Estabilizador de luz A	5,78	5,12	6,03
Estabilizador de luz B	5,78	5,12	6,03
Água desionizada	117,71	318,80	154,74

Todos os materiais para cada mistura de poliol foram colocados num moinho de bolas e triturados até ser alcançado um nível de trituração de Hegman 6+. As formulações foram então filtradas para remover o meio cerâmico de trituração.

A amostras de 100 g de cada mistura de poliol foi adicionada uma mistura 50/50 de Poli-isocianatos Modificados 1-5 (NCO:OH razão equivalente 1:5:1) e Solvente 1. A quantidade estabelecida na Tabela 3 representa a quantidade total de poli-isocianato e solvente. As composições resultantes foram misturadas num dispersor de Cowell durante 2 minutos previamente a uma aplicação.

Tabela 3 - Composições de revestimento contendo poli-isocianatos modificados 1-5 e Misturas de Poliol A-C

Isocianato	Mistura de Poliol A (100 g)	Mistura de Poliol B (100 g)	Mistura de Poliol C (100 g)
Isocianato Modificado 1	11,03	9,77	8,99
Isocianato Modificado 2	16,74	14,83	13,64
Isocianato Modificado 3	15,14	13,41	12,34
Isocianato Modificado 4	17,19	15,23	14,01
Isocianato Modificado 5	14,24	12,61	11,61

As composições de revestimento foram então aplicadas aos substratos de policarbonato (PC) e de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) via equipamento de pulverização convencional até um filme seco de espessura de 1,6 a 2,0 mils. As amostras foram iluminadas em condições ambiente durante 15 minutos, cozidas a 75 °C durante 30 minutos e então voltaram às condições ambiente durante 1 semana antes de testar.

Quando testados em relação ao Tg, propriedades de resistência à tracção e alongamento, resistência química, resistência à abrasão, adesão e imersão em água, sem diferenças significativas observadas entre os revestimentos preparados.

Poli-isocianatos Modificados 2 a 5 (de acordo com a invenção) e Poli-isocianato Modificado 1 (comparação)

A resistência da loção solar dos revestimentos foi também testada colocando 0,2 mL de Coppertone SPF para loções para crianças num quadrado de 2" x 2" quadrados, espalhando a solução e deixando-a embebida durante algum período de tempo. A loção foi removida a intervalos de tempo específicos e testada em relação ao amolecimento ou remoção do revestimento a partir do substrato. Os resultados deste teste são estabelecidos nas Tabelas 4 a 6.

Tabela 4 – Resistência da Loção de Solar com mistura A de Poliol

	Substrato	Tempo para Amolemento de Filme (hrs)	Tempo para Falha no Filme (hrs)
Isocianato Modificado 1 (Comp)	PC	8-24	8-24
	ABS	8-24	8-24
Isocianato Modificado 2	PC	8-24	8-24
	ABS	8-24	24-34
Isocianato Modificado 3	PC	8	8-24
	ABS	8-24	24-34
Isocianato Modificado 4	PC	7	8-24
	ABS	8-24	8-24
Isocianato Modificado 5	PC	7	8-24
	ABS	8-24	8-24

Tabela 5– Resistência à Loção Solar

	Substrato	Tempo para Amolemento de Filme (hrs)	Tempo para Falha no Filme (hrs)
Isocianato Modificado 1 (Comp)	PC	4	6
	ABS	8	8-24
Isocianato Modificado 2	PC	8-24	8-24
	ABS	8-24	8-24
Isocianato Modificado 3	PC	8-24	8-24
	ABS	8-24	24-34
Isocianato Modificado 4	PC	8	8-24
	ABS	8-24	8-24
Isocianato Modificado 5	PC	8-24	8-24
	ABS	8-24	8-24

Tabela 6 – Resistência da Loção Solar com mistura C de Poliol

	Substrato	Tempo para Amolecimento de Filme (hrs)	Tempo para Falha no Filme (hrs)
Isocianato Modificado 1 (Comp)	PC	5	7
	ABS	3	5
Isocianato Modificado 2	PC	6	8
	ABS	8	24-34
Isocianato Modificado 3	PC	6	8
	ABS	7	24-34
Isocianato Modificado 4	PC	7	8-24
	ABS	8-24	8-24
Isocianato Modificado 5	PC	5	7
	ABS	6	8-24

Lisboa, 8 de Junho de 2007

REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição de revestimento aquosa contendo previamente à reacção entre os componentes A) e B)

- A) 10 a 75 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão ou solução de um poliéster poliol contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, tendo um peso molecular médio de 1,000 a 40,000, um número de OH de 15 a 100 e um número de ácidos de 2 a 40, baseado em todos os grupos carboxilato, carboxilo e sulfonato,
- B) um poli-isocianato modificado com éster tendo uma funcionalidade média de NCO de 2 a 6 e contendo 5 a 20 p% de grupos éster (calculados como C_3O_2 , PM 68), 5 a 18 p% de grupos isocianato e 0 a 20 p% de grupos lipofílicos, não iónicos quimicamente incorporados, em que as percentagens precedentes são baseadas no conteúdo em sólidos do poli-isocianato com éster modificado e
- C) 25 a 90 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão aquosa de poliuretano contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, fisicamente secos,

em que os componentes A e B estão presentes numa razão equivalente de NCO/OH, baseada nos grupos isocianato de

componente B) e os grupos hidroxilo de componente A<9, de 0,3:1 a 5:1.

2. A composição de revestimento da Reivindicação 1, em que o referido éster poli-isocianato modificado tem uma funcionalidade média de NCO de 3 a 6 e contém 7 a 20% de grupos éster (calculados como C₃O₂, PM 68) baseados no conteúdo de sólidos do poli-isocianato éster modificado.

3. A composição de revestimento da Reivindicação 1 em que o referido éster poli-isocianato modificado é dispersível em água e contém 3 a 20 p% de grupos quimicamente incorporados hidrofílicos, não iónicos baseados no conteúdo em sólidos do éster poli-isocianato modificado.

4. A composição de revestimento da Reivindicação 2, em que o referido éster poli-isocianato modificado é dispersível em água e contém 3 a 20% grupos quimicamente incorporados hidrofílicos, não iónicos baseados no conteúdo em sólidos do éster poli-isocianato modificado.

5. Uma composição de revestimento aquosa contendo previamente à reacção entre os componentes A) e B)

A) 10 a 75 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão ou solução de um poliéster poliol contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, tendo um peso molecular médio de 1,000 a 40,000, um número de OH de 15 a 100 e um número de

ácidos de 2 a 40, baseado em todos os grupos carboxilato, carboxilo e sulfonato,

- B) um poli-isocianato modificado com éster tendo uma funcionalidade média de NCO de 2 a 6 e contendo 5 a 20 p% de grupos éster (calculados como C₃O₂, PM 68), 5 a 18 p% de grupos isocianato e 0 a 20 p% de grupos lipofílicos, não iônicos quimicamente incorporados, em que as percentagens precedentes são baseadas no conteúdo em sólidos do poli-isocianato com éster modificado e
- C) 25 a 90 p%, baseado no conteúdo em sólidos de componentes A) e C), de pelo menos uma dispersão aquosa de poliuretano contendo grupos carboxilato e/ou sulfonato, fisicamente secos,

em que os componentes A e B estão presentes numa razão equivalente de NCO/OH, baseada nos grupos isocianato de componente B) e os grupos hidroxilo de componente A<9, de 0,3:1 a 5:1.

6. A composição de revestimento da Reivindicação 5, em que o referido éster poli-isocianato modificado tem uma funcionalidade média de NCO de 3 a 6 e contém 7 a 20% de grupos éster (calculados como C₃O₂, PM 68) baseados no conteúdo de sólidos do poli-isocianato éster modificado.

7. A composição de revestimento da Reivindicação 5, em que o referido éster poli-isocianato modificado

é dispersível em água e contém 3 a 20 p% de grupos quimicamente incorporados hidrofílicos, não iónicos baseados no conteúdo em sólidos do éster poli-isocianato modificado.

8. A composição de revestimento da Reivindicação 6, em que o referido éster poli-isocianato modificado é dispersível em água e contem 3 a 20 p% de grupos quimicamente incorporados hidrofílicos, não iónicos baseados no conteúdo em sólidos do éster poli-isocianato modificado.

Lisboa, 8 de Junho de 2007