



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

(11) PI 0617366-7 B1

(22) Data do Depósito: 19/10/2006

(45) Data de Concessão: 23/01/2018



* B R P I 0 6 1 7 3 6 6 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO, E, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C08G 18/79

(30) Prioridade Unionista: 21/10/2005 JP 2005-307187

(73) Titular(es): ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

(72) Inventor(es): HIRONORI KATAGAWA; YOSHIYUKI ASAHINA

"COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO, E, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO"

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a uma composição de poliisocianato tendo capacidade de reticulação elevada, viscosidade baixa e estabilidade no armazenamento excelente, e a uma composição de revestimento contendo a mesma.

ARTE ANTECEDENTE

Convencionalmente, uma película revestida com uretano formada a partir de um revestimento de poliuretano tem flexibilidade, resistência química e resistência às manchas extremamente excelentes e, além disso, uma película revestida particularmente usando um poliisocianato não amarelecete derivado de diisocianato de hexametileno (a seguir referido como um HDI) como um agente de cura ainda apresenta uma excelente resistência à intempéries do tempo e, conseqüentemente, aumenta sua demanda.

Porque o interesse na proteção do meio ambiente global tem sido aumentado recentemente, uma tecnologia para diminuir a viscosidade de um composto poliisocianato usado como um agente de cura foi desenvolvida ativamente. Isto é porque uma quantidade de um solvente orgânico usado em uma composição de revestimento pode ser reduzida por diminuição da viscosidade do composto poliisocianato. (documento de patente 1).

Por outro lado, as tecnologias de diminuir a viscosidade foram descritas, as quais incluem vários poliisocianatos derivados de HDI. Uma tecnologia dentre as mesmas refere-se a poliisocianato tendo um grupo uretodiona, que tem viscosidade baixa (documento de patente 2). A tecnologia provê um composto poliisocianato tendo viscosidade baixa, mas o composto poliisocianato tem capacidade de reticulação baixa e, ocasionalmente, aumenta a concentração de um monômero de diisocianato enquanto sendo

armazenado, de modo que o uso do mesmo é limitado. No poliisocianato contendo somente o grupo uretodiona, o número médio estatístico de grupos isocianato contidos em uma molécula de poliisocianato (a seguir referido como número médio de grupos isocianato) é 2 sem considerar o peso molecular, e a capacidade de reticulação é também inferior.

Tem sido difícil diminuir simultaneamente a viscosidade e aumentar a capacidade de reticulação de poliisocianato tendo o grupo uretodiona, porque poliisocianato tendo um grupo isocianurato também é subproduzido quando o poliisocianato tendo o grupo uretodiona é produzido. Este poliisocianato com o grupo uretodiona tem sido desejado de modo a manter a capacidade de reticulação, estabilidade ao armazenamento excelente e demonstrando viscosidade inferior.

Documento de patente 1: JP-A-05-222007

Documento de patente 2: Patente japonesa 3055197

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Um objeto da presente invenção consiste em prover uma composição de poliisocianato que tem um grupo uretodiona, viscosidade baixa, e excelente capacidade de reticulação, e não produz um monômero de diisocianato quando o poliisocianato é armazenado.

Os presentes inventores realizaram uma investigação extensiva, e, como resultado, resolveram os problemas descritos acima por uso de poliisocianato particular, e chegaram à presente invenção. Especificamente, a presente invenção é como descrita abaixo.

1. Uma composição de poliisocianato derivada de pelo menos um ou mais compostos respectivamente selecionados em monômeros e álcoois de diisocianato alifático, e atende a todas seguintes condições quando a composição não contém nem monômero de diisocianato alifático nem solvente:

1) a concentração de um trímero de isocianurato é de 55% em

massa a 95% em massa;

2) uma relação numérica de grupos alofanato derivados do álcool para grupos isocianurato é de 1 a 20%;

3) a concentração de um dímero de uretodiona é de 2 a 25% em massa; e

4) uma viscosidade a 25°C é de 150 a 800 mPa.s.

2. A composição de poliisocianato de acordo com o item 1 acima, em que o álcool é um monoálcool.

3. A composição de poliisocianato de acordo com o item 1 ou 2 acima, em que a concentração do trímero de isocianurato é de 60 a 95% em massa.

4. A composição de poliisocianato de acordo com qualquer um dos itens 1, 2 e 3 acima, em que o diisocianato alifático é diisocianato de hexametileno.

5. Uma composição de revestimento compreendendo um polioli e a composição de poliisocianato de acordo com qualquer um dos itens 1, 2, 3, e 4 acima.

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

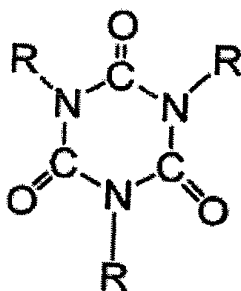
A presente invenção será agora descrita em detalhes abaixo.

Um monômero de diisocianato alifático que pode ser usado na presente invenção (a seguir referido apenas como um diisocianato) é um composto diisocianato que não contém um anel benzeno em sua estrutura. O monômero de diisocianato alifático tem preferivelmente de 4 a 30 átomos de carbono, e por exemplo, inclui 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, e diisocianato de hexametileno. Dentre estes, diisocianato de hexametileno (HDI) é preferível porque tem uma resistência às intempéries satisfatória e é industrialmente disponível. Os monômeros de diisocianato alifático podem ser usados sozinhos ou em combinação.

Um álcool que pode ser usado na presente invenção é preferivelmente um álcool formado somente a partir de carbono, hidrogênio e oxigênio, sendo ainda preferivelmente um monoálcool. Um álcool preferido tem um peso molecular de 200 ou menos em particular. O composto específico inclui, por exemplo: um monoálcool como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol e nonanol; e diálcool como etileno glicol, 1,3-butanodiol, neopentil glicol e 2-etilhexano diol. Dois ou mais dos compostos podem ser usados em combinação.

Um trímero de isocianurato que é um dentre os componentes na presente invenção é poliisocianato que tem um grupo isocianurato, é formado de 3 moléculas de um monômero de diisocianato, e expresso pela fórmula:

[Fórmula 1]

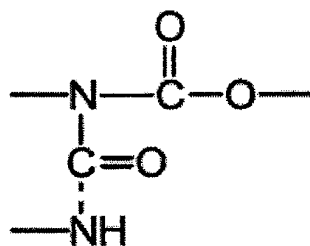


R: resíduo de monômero de diisocianato

A concentração do trímero de isocianurato é de 55 a 95% em massa, e preferivelmente é de 60 a 95% em massa. Quando a concentração é menor do que 55% em massa, a composição de poliisocianato causa o aumento de viscosidade ou a diminuição de capacidade de reticulação. Quando a concentração excede 95% em massa, a composição de poliisocianato provoca o aumento da viscosidade.

Um grupo alofanato que é um de componentes na presente invenção é formado a partir de um grupo álcool hidróxi e um grupo isocianato, sendo expresso pela seguinte fórmula:

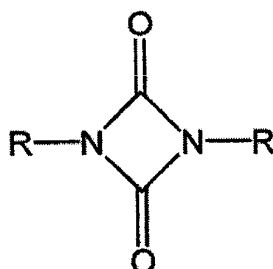
[Fórmula 2]



A relação numérica do grupo alofanato que é derivado de um álcool no grupo isocianurato é de 1 a 20%, preferivelmente é de 1 a 10%, e ainda preferivelmente é de 1 a 5%. Quando a relação numérica é menor do que 1%, a composição de poliisocianato obtida pode provocar o aumento de viscosidade. Quando a relação numérica excede 20%, a composição de poliisocianato obtida pode provocar a diminuição da capacidade de reticulação. Verificou-se ser surpreendente que quando a ligação de alofanato existe na composição de poliisocianato, a composição de poliisocianato não aumenta a concentração de um monômero de diisocianato mesmo após ter sido armazenada durante um período longo de tempo.

Um dímero de uretodiona que é um dentre os componentes na presente invenção, é um composto que é formado de 2 moléculas de um monômero de diisocianato, tem um grupo uretodiona, e é expresso pela seguinte fórmula:

[Fórmula 3]



R: resíduo de monômero de diisocianato

A concentração do dímero de uretodiona é de 2 a 25% em massa, e preferivelmente é de 5 a 25% em massa. Quando a concentração é menor do que 2% em massa, a composição de poliisocianato provoca o aumento de

viscosidade. Quando a concentração excede 25% em massa, a composição de poliisocianato causa a diminuição de capacidade de reticulação.

A concentração de um monômero de diisocianato em uma composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção é preferivelmente de 1% em massa ou menos, e mais preferivelmente é de 0,5% em massa ou menos. Quando a concentração excede 1% em massa, a composição de poliisocianato causa a diminuição de capacidade de reticulação, o que é desfavorável.

A composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção tem uma viscosidade de 150 a 800 mPa.s a 25°C, preferivelmente de 150 a 700 mPa.s, e ainda preferivelmente de 200 a 700 mPa.s. Quando a viscosidade é inferior a 150 mPa.s, a composição de poliisocianato provoca a diminuição de capacidade de reticulação, e quando a viscosidade excede 800 mPa.s, a concentração de um teor de sólido em um revestimento tendo empregado a composição de poliisocianato diminui, o que é desfavorável. Quando a viscosidade e a concentração do dímero de uretodiona estão na faixa descrita acima, a composição de poliisocianato obtida confere uma adesividade melhorada a um revestimento de primeira-demão.

A concentração de um grupo de isocianato em uma composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção é preferivelmente de 22 a 25% em massa. Quando a concentração é inferior a 22% em massa, as propriedades físicas da película revestida, como a dureza da película revestida, são diminuídas, e quando a concentração excede 25% em massa, a concentração de um monômero de diisocianato aumenta, aspectos que são desfavoráveis.

A presente invenção será agora descrita abaixo através da exemplificação de um método de produção específico.

Uma composição de poliisocianato de acordo com a presente

14
8

invenção pode ser obtida pelas etapas de: conduzir uma reação de isocianuração que forma um grupo isocianurato derivado de um grupo isocianato, uma reação de uretodionação que forma um grupo uretodiona, e uma reação de alofanação derivada do grupo isocianato e um grupo hidróxi de um álcool na presença de monômeros de diisocianato em excesso; e remover os monômeros de diisocianato não reagidos após as reações terem terminado.

Quando um poliisocianato contendo um grupo isocianurato é derivado do monômero de diisocianato, um catalisador para a reação de isocianuração é normalmente usado. Um catalisador específico preferido para a reação de isocianuração geralmente tem basicidade, e inclui, por exemplo:

- (1) um hidróxido de um tetraalquilamônio como tetrametilamônio e tetraetilamônio, e um sal do tetraalquilamônio com um ácido orgânico fraco, como ácido acético e ácido cáprico; (2) um hidróxido de um hidroxialquilamônio como trimetilhidroxipropilamônio, trimetilhidroxietilamônio e trietilhidroxipropilamônio, trietilhidroxietilamônio, e um sal do hidroxialquilamônio com um ácido orgânico fraco, como ácido acético e ácido cáprico; (3) um sal de um ácido alquilcarboxílico como ácido acético, ácido capróico, ácido octílico e ácido mirístico com um metal como estanho, zinco, chumbo, sódio e potássio; (4) um alcoolato de um metal como sódio e potássio; (5) um composto contendo um grupo aminossilila como hexametildissilazano; (6) uma base Mannich; e (7) uma combinação de uma amina terciária e um composto epóxi. Um outro catalisador de isocianuração preferido é um composto descrito nos itens (1), (2) e (3), e o catalisador de isocianuração particularmente preferido é o sal do ácido orgânico fraco, descrito no item (1). O composto contendo o grupo aminossilila é não preferível devido ao fato de consequentemente produzir poliisocianato tendo um grupo biureto e um monoisocianato tendo uma ligação uretano.

Estes catalisadores são usados em uma quantidade de 10 a 1.000

ppm com relação à massa de diisocianato carregado, preferivelmente de 10 a 500 ppm, e ainda preferivelmente de 10 a 100 ppm. O diisocianato é submetido a uma reação de isocianuração a 50 a 120°C e preferivelmente a 60 a 90°C. Quando a temperatura de reação de isocianuração excede 120°C, a composição de poliisocianato é colorida, o que é desfavorável.

A reação de isocianuração é parada por adição de um composto ácido como ácido fosfórico e fosfato ácido em uma relação de conversão desejada (relação em massa de poliisocianato produzida por reação de isocianuração para monômero de diisocianato carregado). A fim de prover o poliisocianato de acordo com a presente invenção, é necessário parar a reação em um estágio anterior do progresso. No entanto, é bastante difícil parar área em um estágio anterior do progresso, porque um grupo de isocianato é convertido em um trímero de anel em uma taxa de reação extremamente elevada no estágio anterior. Consequentemente, é necessário selecionar cuidadosamente a condição de reação, particularmente, uma quantidade do catalisador a ser adicionado e um método para adicionar o catalisador. Um método preferível recomendado inclui, por exemplo, um método para adicionar o catalisador em quantidades fracionais várias vezes em cada período fixo. Consequentemente, uma relação de conversão na reação de isocianuração para obter um trímero de isocianurato em uma faixa de concentração de acordo com a presente invenção é de 25% ou menos e preferivelmente é de 20% ou menos. Quando a relação de conversão excede 25%, pode ser difícil obter o trímero de isocianurato tendo uma concentração atendendo às condições da presente invenção, e conceder tanto uma solidez elevada como uma capacidade de reticulação à composição de poliisocianato obtida.

O poliisocianato obtido contendo o grupo isocianurato pode incluir um pentâmero ou heptâmero de isocianurato além do trímero de

14
8

isocianurato. Neste momento, um poliisocianato como um poliisocianato contendo um grupo uretodiona é ocasionalmente produzido além do poliisocianato contendo o grupo isocianurato ao mesmo tempo. A concentração de um dímero de uretodiona produzido na reação de isocianuração é de 2% em massa ou menos, e preferivelmente é de 1% em massa ou menos com relação ao poliisocianato produzido através da reação de isocianuração. Em outras palavras, é necessário selecionar, como um catalisador, de modo a produzir uma quantidade pequena de uretodiona como um catalisador a ser usado nesta etapa. Surpreendentemente, foi possível em particular ainda inibir o monômero de diisocianato a partir da formação, enquanto a composição de poliisocianato obtida é armazenada, por condução de uma reação de isocianuração com a formação de uma ligação de alofanato na presença da ligação de alofanato, que será descrita abaixo.

Um método para formar uma ligação de alofanato de uma composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção será agora descrito.

Um álcool é adicionado em um monômero de diisocianato em uma quantidade de 1.000/1 a 10/1 por uma relação equivalente de um grupo isocianato do monômero de diisocianato para um grupo hidróxi do álcool, e é preferivelmente de 1.000/1 a 100/1. Quando a relação equivalente é menor do que 10/1, o número médio de grupos isocianato diminui, o que é desfavorável. A fim de produzir um grupo alofanato, um catalisador para a reação de alofanato é normalmente usado. O composto específico para o catalisador inclui um carboxilato de alquila de estanho, chumbo, zinco, bismuto, zircônio e zirconila, que inclui: um composto de organo estanho como 2-etilhexoato de estanho e dibutildilaurato de estanho; um composto de organo chumbo como 2-etilhexoato de chumbo; um composto de organo zinco como 2-etilhexoato de zinco; 2-etilhexoato de bismuto; 2-etilhexoato de zircônio; e 2-etilhexoato

de zirconila. Dois ou mais dos compostos podem ser usados em combinação.

O catalisador descrito acima para a reação de isocianuração também pode ser usado um catalisador para uma reação de alofanação.

Quando a reação de alofanação é conduzida com o uso do catalisador descrito acima da reação de isocianuração, um poliisocianato contendo o grupo isocianurato é naturalmente produzido. Prefere-se, para produzir economicamente o poliisocianato, usar o catalisador descrito acima para a reação de isocianuração como o catalisador para a reação alofanato e conduzir a reação de alofanação e a reação de isocianuração.

Um dímero de uretodiona é obtido com o uso de um catalisador para uma reação de uretodionação. Um exemplo do composto específico inclui: uma trialkilfosfina de uma fosfina terciária como tri-n-butilfosfina e tri-n-octil fosfina; uma tris (dialquilamino) fosfina como tris-(dimetilamino) fosfina; e uma cicloalkilfosfina como uma ciclohexil di-n-hexilfosfina. A maior parte destes compostos promove a reação de isocianuração simultaneamente, e produz um poliisocianato contendo um grupo isocianurato além de um poliisocianato contendo um grupo uretodiona. Quando um rendimento alcançou um valor desejado, a reação de uretodionação é parada por adição de um inativador para o catalisador para a reação de uretodionação, como ácido fosfórico e para-toluenossulfonato de metila.

O dímero de uretodiona também pode ser obtido por aquecimento do monômero de diisocianato sem usar o catalisador descrito acima. A temperatura de aquecimento é de 120°C ou maior, e preferivelmente de 150 a 170°C. O período de tempo de aquecimento é de 1 h a 4 horas.

É um processo preferível para obter uma composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção conduzir uma reação de uretodionação, a reação de isocianuração descrita acima e a reação de alofanação somente por aquecimento, sem usar um catalisador para a reação

de uretodionação, acabar as reações e remover os monômeros de diisocianato não reagidos. Notou-se, de modo surpreendente, que a concentração do monômero de diisocianato não reagido é baixa na composição de poliisocianato obtida, e a composição de poliisocianato não aumenta a
5 concentração do monômero de diisocianato não reagido após ter sido armazenada

A reação de isocianuração descrita acima, a reação de alofanação, e a reação de uretodionação podem ser conduzidas seqüencialmente, ou algumas das mesmas podem ser conduzidas
10 concorrentemente. Preferivelmente, a reação de isocianuração e a reação de alofanação são concorrentemente conduzidas, e subsequentemente, a reação de uretodionação é conduzida. Ainda preferivelmente, a reação de isocianuração e a reação de alofanação são simultaneamente conduzidas com o uso de um catalisador comum e, subsequentemente, a reação de
15 uretodionação por calor é conduzida. O método pode simplificar o processo de produção e, conseqüentemente, é conveniente.

A composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção pode ser obtida por remoção dos monômeros de diisocianato não reagidos de um líquido de reação após as reações terem terminado, através de
20 uma técnica de destilação de película fina, uma técnica de extração ou semelhantes.

A concentração do monômero de diisocianato na composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção é preferivelmente 1% em massa ou menos, mais preferivelmente é de 0,5% em massa ou menos, e ainda
25 preferivelmente é de 0,3% ou menos. Quando a concentração excede 1% em massa, a composição de poliisocianato causa a diminuição de capacidade de reticulação, o que é desfavorável.

O número médio de grupos isocianato da composição de

poliisocianato obtida (o número médio estatístico de grupos isocianato contidos em uma molécula de poliisocianato, o que é calculado através da expressão descrita abaixo) é de 2,8 a 3,3, e preferivelmente é de 2,9 a 3,1. Quando o número médio é menor do que 2,8, a composição de poliisocianato causa a diminuição de capacidade de reticulação e quando o número médio excede 3,3, a composição de poliisocianato pode causar o aumento de viscosidade.

(peso molecular médio numérico do poliisocianato x concentração de grupo isocianato x 0,01)/42 = número médio de grupos isocianato

10 (A unidade da concentração do grupo isocianato é expressa em % em massa).

Notou-se, de modo surpreendente, que quando a composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção tem o número médio de grupos isocianato de dois, e tem uma concentração específica de um poliisocianato contendo um grupo alofanato derivado de um dímero de uretodiona e um monoálcool, a composição de poliisocianato tem capacidade de reticulação excelente apesar de mostrar uma viscosidade baixa e conceder a uma película revestida formada também uma resistência às intempéries adequada.

20 A composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção preferivelmente não inclui um poliisocianato tipo biureto. Quando o poliisocianato de tipo biureto existe, a composição de poliisocianato causa aumento no número de monômeros de diisocianato após ter sido armazenada, o que não é preferível. O poliisocianato de tipo biureto existe preferivelmente em uma quantidade de 0,5% em massa ou menos.

25 A composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção tem uma viscosidade de 150 a 800 mPa.s a 25°C, e preferivelmente de 150 a 700 mPa.s. Quando a viscosidade é inferior a 150 mPa.s, a composição de poliisocianato causa uma diminuição da capacidade de

reticulação e, quando a viscosidade excede 800 mPa.s, a concentração de um teor de sólido no revestimento diminui, que são aspectos desfavoráveis.

Quando a composição de poliisocianato obtida de acordo com a presente invenção foi armazenada a 40°C durante um mês, a concentração do monômero de diisocianato aumentou por 0,5% em massa ou menos.

Um poliisocianato em bloco pode ser obtido por formação de um grupo isocianato da composição de poliisocianato obtida com um agente bloqueante. Um agente bloqueante usável na presente invenção inclui os seguintes agentes.

O agente bloqueante utilizável na presente invenção é um composto tendo um átomo de hidrogênio ativo em uma molécula, e inclui, por exemplo, um composto alcoólico, um composto alquilfenólico, um composto fenólico, um composto metilênico ativo, um composto com base em mercaptano, um composto com base em ácido amida, um composto com base em ácido imida, um composto imidazólico, um composto com base em uréia, um composto oxímico, um composto amínico, um composto com base em imida, e um composto pirazólico. Um exemplo de um agente bloqueante mais específico será agora descrito abaixo.

(1) Um álcool como metanol, etanol, 2-propanol, n-butanol, sec-butanol, 2-etil-1-hexanol, 2-metoxietanol, 2-etoxietanol e 2-butoxietanol;

(2) um composto alquilfenólico que é um monoalquilfenol ou um dialquilfenol que tem um grupo alquila tendo 4 ou mais átomos de carbono como um substituinte, como o mono-alquil fenol como n-propil fenol, isopropilfenol, n-butilfenol, sec-butilfenol, t-butilfenol, n-hexilfenol, 2-etilhexilfenol, n-octilfenol e n-nonilfenol, e o dialquilfenol como di-n-propil fenol, diisopropilfenol, isopropilcresol, di-n-butilfenol, di-t-butilfenol, di-sec-butilfenol, di-n-octil fenol, di-2-etilhexilfenol e di-n-nonilfenol;

(3) um composto fenólico como fenol, cresol, etilfenol, estireno

24
g

fenol e hidroxibenzoato;

(4) um composto metilênico ativo como malonato de dimetila, malonato de dietila, acetoacetato de metila, acetoacetato de etila e acetilacetona;

5 (5) um composto mercapto como butil mercaptano e dodecil mercaptano;

(6) um composto de ácido amida como acetanilida, amida de ácido acético, ϵ -caprolactama, δ -valerolactama e γ -butirolactama;

10 (7) um composto de ácido imida como imida de ácido succínico e imida de ácido maleico;

(8) um composto imidazólico como glioxalina e 2-carbinil glioxalina;

(9) um composto uréia como uréia, tiouréia e etileno uréia;

15 (10) um composto oxima como formaldoxima, acetoaldoxima, acetoxima, metiletil cetoxima e ciclohexanona oxima;

(11) um composto amina como difenilamina, anilina, carbazol, di-n-propilamina, diisopropilamina e isopropil etilamina;

(12) um composto imina como etilenoimina e polietilenoimina; e

20 (13) um composto pirazólico como pirazol, 3-metilpirazol e 3,5-dimetilpirazol.

Um agente bloqueante preferido inclui pelo menos um composto selecionado dentre o composto alcoólico, o composto oxímico, o composto de ácido amida, o composto metilênico ativo e o composto pirazólico.

25 Uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode ser obtida por mistura de um poliol com uma composição de poliisocianato de acordo com a presente invenção como um agente de cura. Um exemplo do poliol usável aqui inclui acril poliol, poliéster poliol, poliéterpoliol, e epóxi poliol.

Um poliol acrílico inclui: um monômero polimerizável tendo hidrogênio ativo, que inclui, por exemplo; um éster acrílico como acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila e acrilato de 2-hidroxibutila; e ~~monoéster acrílico ou monoéster metacrílico de glicerol~~; monoéster acrílico ou monoéster metacrílico de trimetilolpropano; e um éster metacrílico como metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 2-hidroxibutila, metacrilato de 3-hidroxipropila e metacrilato de 4-hidroxibutila, como compostos essenciais; e um poliol acrílico que é obtido, como necessário, por polimerização de um composto único ou uma mistura selecionada dentre o grupo consistindo de: um éster acrílico como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de isopropila, acrilato de n-butila e acrilato de 2-etilhexila; um éster metacrílico como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de isopropila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de n-hexila e metacrilato de laurila; um ácido carboxílico insaturado como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico e ácido itacônico; uma amida insaturada como acrilamida, N-metilolacrilamida e diacetona acrilamida; metacrilato de glicidila; estireno; viniltolueno; acetato de vinila; acrilonitrila; fumarato de dibutila; e um monômero de vinila tendo um grupo silila hidrolisável, como vinil trimetoxisilano, vinil carbinil dimetoxisilano e γ -(met)acrilóxi propil trimetoxisilano.

Um exemplo do poliéster poliol inclui: um poliéster poliol que é obtido de uma reação de condensação de um composto único ou uma mistura de ácidos dibásicos selecionados dentre o grupo consistindo de um ácido carboxílico como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dímero, anidrido maleico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, e ácido tereftálico com um composto único ou uma mistura de poliálcoois selecionados dentre o grupo consistindo de etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, neopentil glicol, trimetilolpropano e glicerol; e um policaprolactona obtido

através de uma polimerização de abertura de anel de ϵ -caprolactona com um poliálcool, por exemplo. Estes poliéster polióis podem ser desnaturados com o uso de um diisocianato aromático, um diisocianato alifático, um diisocianato alicíclico, e um poliisocianato obtido a partir dos mesmos. Neste caso, particularmente, o diisocianato alifático, o diisocianato alicíclico e o poliisocianato obtido a partir dos mesmos são preferíveis, porque eles conferem à composição de poliisocianato resistência à intempéries do tempo e resistência ao amarelecimento excelentes.

O poliéter poliol inclui: um poliéter poliol que é obtido por adição de um composto único ou uma mistura de óxido de alquilenos como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexano e óxido de estireno para um composto único ou uma mistura de compostos hidróxi polivalentes com o uso de um catalisador fortemente básico como um hidróxido, um alcoolato e uma alquilamina de lítio, sódio e potássio, respectivamente; ainda um poliéterpoliol obtido por reação de um composto multifuncional como diaminoetano com um óxido de alquilenos; e um assim chamado polímero poliol obtido por polimerização de acrilamida usando qualquer um destes poliéteres como um meio.

Um exemplo do composto hidróxi polivalente descrito acima inclui:

(1) diglicerina, ditrimetilolpropano, pentaeritritol e dipentaeritritol;

(2) um composto alcoólico de açúcar como eritritol, D-treitol, L-arabinitol, ribitol, xilitol, sorbitol, manitol, galactitol e ramnitol;

(3) um monossacarídeo como arabinose, ribose, xilose, glucose, manose, galactose, frutose, sorbose, ramnose, fucose e ribodesose;

(4) um dissacarídeo como trehalose, sacarose, maltose, celobiose, gentiobiose, lactose e melibiose;

- (5) um trissacarídeo como rafinose, gentianose e melezitose; e
(6) um tetrassacarídeo como estaquiose.

Um polioliol preferido é um polioliol acrílico e poliéster polioliol. O polioliol acrílico é particularmente preferível.

- 5 Um polioliol obtido tem 60 a 100% em massa de concentração de resina. Quando a concentração de resina é inferior a 60% em massa, é difícil diminuir o VOC. O polioliol obtido tem um peso molecular de 500 a 5.000. Quando o peso molecular excede 5.000, o polioliol obtido tem viscosidade aumentada e dificilmente adquire uma concentração de resina elevada.
- 10 Quando o peso molecular é maior do que 500, as propriedades mecânicas de uma película revestida curada podem ser diminuídas. O polioliol tem um índice hidroxila de 30 a 300 mgKOH/g para a resina, e preferivelmente de 30 a 200 mgKOH/g. O polioliol pode ter um índice de ácido até 30 a 50 mg/KOH, como necessário. O polioliol tem um ponto de transição vítrea de -20 a 100°C. Quando
- 15 o polioliol obtido é um polioliol acrílico, o ponto de transição vítrea pode ser calculado a partir da expressão de Fox.

- Uma composição de poliisocianato em uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção tem uma relação equivalente de um grupo isocianato para um grupo hidróxi de um polioliol preferível, de 5/1
- 20 a 1/5, mais preferivelmente de 5/3 a 3/5, e ainda preferivelmente de 5/4 a 4/5.

- A composição de revestimento também pode empregar vários solventes e aditivos de acordo com o campo de aplicação e o propósito. O solvente pode ser apropriadamente selecionado dentre o grupo, por exemplo, consistindo de: cetonas como acetona, metil etil cetona e metil isobutil cetona;
- 25 ésteres como acetato de etila, acetato de n-butila e acetato de celossolve; álcoois como butanol e álcool isopropílico; e hidrocarbonetos como tolueno, xileno, ciclohexano, álcool mineral e nafta, e pode ser usado de acordo com o propósito e a aplicação. Estes solventes podem ser usados sozinhos, ou dois

ou mais dos solventes podem ser concomitantemente usados.

A composição de revestimento também pode empregar os aditivos, como necessário, que incluem: um acelerador como um composto organometálico como carboxilato de estanho, zinco, chumbo e outros; um inibidor de oxidação como fenol impedido; um absorvedor de UV como benzotriazol e benzofenona; um pigmento como óxido de titânio, negro de fumo, índigo, quinacridona e mica peroléscente; um pigmento metálico como alumínio; e um agente de controle de reologia como hidroxietil celulose e um composto de uréia.

Uma concentração de resina que é uma relação em massa de uma quantidade total de um polioliol e uma composição de poliisocianato para uma composição de revestimento de acordo com a presente invenção é preferivelmente de 50% em massa ou mais e ainda preferivelmente é 60% em massa ou mais.

Surpreendentemente, assim a composição de revestimento preparada de acordo com a presente invenção reforça as propriedades físicas de um revestimento de primeira-demão. O efeito é particularmente notável quando o revestimento de primeira-demão ainda não está curado. Quando a composição de revestimento de acordo com a presente invenção é revestida sobre a película de revestimento não curada e é curada, a composição de revestimento melhora notavelmente a adesividade entre o revestimento de primeira-demão e o substrato.

A composição de revestimento assim preparada também pode ser usada para adesivos, tinta, e um agente de moldagem. Um método de revestimento inclui uma técnica de revestimento por rolo, uma técnica de revestimento de fluxo de cortina, uma técnica de revestimento por pulverização, e técnicas de revestimento eletroforético catiônico e aniônico. Um material para um artigo a ser revestido inclui um metal, plástico, cimento,

e um material inorgânico como silicato de cálcio e gesso. Quando a composição de revestimento de acordo com a presente invenção é aplicada nestes materiais como o revestimento de primeira demão, um revestimento de topo ou um revestimento intermediário, a composição de revestimento pode
5 conferir boa aparência, resistência às intempéries do tempo, resistência a ácido, resistência à ferrugem e resistência ao lascamento para um metal pré-revestido incluindo um aço inoxidável com prevenção à ferrugem e um revestimento automotivo, o que é útil.

A composição de revestimento de acordo com presente invenção
10 é utilizável particularmente como um revestimento transparente de topo, que deve ser revestido sobre um revestimento de base não aquoso ou um revestimento de base aquoso contendo pigmento, porque forma uma película revestida que tem uma ligação de uretano, é resistente, tem uma dureza elevada, adequada resistência química, e ainda adesividade superior para uma
15 película de revestimento orgânica. O revestimento de base e o revestimento transparente de topo são preferivelmente curados no mesmo tempo.

Exemplos

A presente invenção será agora descrita em maiores detalhes com referência aos exemplos, mas a presente invenção não é limitada aos
20 exemplos descritos abaixo.

(Medida do peso molecular médio numérico)

O peso molecular médio numérico é o peso molecular médio numérico de acordo com um critério de poliestireno que é medido com uma cromatografia de permeação em gel usando o seguinte instrumento.

25 Instrumento: HLC-802A (nome comercial) fabricado por TOSOH CORPORATION;

Coluna: cilindro G1000HXL x 1 fabricado por TOSOH CORPORATION;

G2000HXL x 1 cilindro

G3000HXL x 1 cilindro

Veículo: tetrahydrofurano. e

Método de detecção: refratômetro diferencial.

5

(Medida de viscosidade)

A viscosidade foi medida a 25°C com o uso de um medidor de viscosidade de tipo E, fabricado por Tokimec Inc.

(Medida em concentração de trímero de isocianurato)

10 O exemplo foi submetido a mesma cromatografia de permeação em gel como na medida do peso molecular médio numérico, e a concentração de um trímero de isocianurato foi expressada por uma percentagem de uma área de pico correspondendo ao peso molecular de três vezes diisocianato.

(Relação do número de grupos alofanato para grupos isocianurato)

15

A relação de número de grupos alofanato para grupos isocianurato foi determinada através de medida de um espectro de ressonância magnética nuclear de prótons por uso de FT-RMN DPX-400 (nome comercial) fabricado por Bruker Corporation.

(Medida em concentração de dímero de uretodiona)

20

O exemplo foi submetido à mesma cromatografia de permeação em gel como na medida do peso molecular médio numérico, e a concentração de um dímero de uretodiona foi expressada por uma percentagem de uma área de pico correspondendo ao peso molecular de duas vezes diisocianato.

(Medida em relação de conversão na reação de isocianuração)

25

Uma relação de conversão foi determinada por medida de um índice refrativo em um líquido de reação.

(Concentração de monômero de diisocianato antes e após armazenamento de composição de poliisocianato)

A concentração de um monômero de diisocianato foi determinada pelas etapas de: armazenar uma composição de poliisocianato em uma atmosfera de nitrogênio a 40°C durante um mês; e então medir a quantidade de um monômero de diisocianato com uma técnica cromatográfica a gás nas seguintes condições. Quando a concentração do monômero de diisocianato aumentou por 0,5% em massa ou menos após armazenamento, o resultado foi mostrado por O, e quando a concentração do monômero de diisocianato aumentou mais que 0,5% em massa, o resultado foi visto por x.

Condições de medida de cromatografia a gás

. Coluna: 1 m de silício OV17

. Temperatura de entrada: 160°C, e temperatura de coluna: 120°C

. Veículo: nitrogênio, e

. Detector: detector de ionização de chama de hidrogênio.

(Solidez elevada)

Uma composição foi preparada pelas etapas de: misturar um acril poliol (nome comercial de Setalux 1903 tendo teor de sólidos de resina de 75% e um índice hidroxila de 150 mg-KOH/g-resina feita por Akzo Corporation) com o poliisocianato de modo que uma relação equivalente de grupos hidróxi para grupos isocianato deve ser 1,0; e diluir a mistura por uma mistura líquida de acetato de etila/tolueno/acetato de butila/xileno/acetato de éter monometílico de propileno glicol (relação de massa de 30/30/20/15/5) como um diluente de modo que a solução diluída deve demonstrar a viscosidade de 20 segundos quando medida por um Copo Ford no. 4. O teor de sólidos de um revestimento tendo a composição descrita acima foi medido. Quando o teor de sólidos foi de 55% ou mais, a solidez foi expressa por O, e quando o teor de sólidos foi menor do que 55%, a solidez foi expressa por x.

(Fração de gel)

A fração de gel foi determinada pelas etapas de: aplicar o molde sobre uma placa de polipropileno com um aplicador de modo a formar uma película de resina revestida com a espessura de 50 μm ; curar a película de resina revestida ao deixar a película a 20°C em umidade de 65% umidade relativa durante 24 horas; dissolver a película curada por imersão da mesma em acetona a 20°C durante 24 horas; medir a massa de uma parte não dissolvida e a massa da película antes de ser imersa; e calcular uma relação da massa anterior para a massa posterior. Quando a relação foi menor do que 80%, o resultado foi expresso por x, quando a relação foi de 80% ou maior, mas menor do que 90%, o resultado foi expresso por O, e quando a relação foi de 90% ou mais, o resultado foi expresso por ©.

(Dureza de película revestida)

A dureza de uma película revestida foi determinada pelas etapas de: aplicar o molde sobre uma placa de vidro; curar a película revestida a 90°C durante 30 minutos para formar a película revestida com uma espessura de 50 μm ; medir a dureza Koenig da película revestida a 20°C com um calibre de dureza de tipo de pêndulo, fabricado por BYK Chemie Corporation. Quando a dureza da película revestida foi menor do que 50, a dureza foi avaliada como x, e quando a dureza da película revestida foi 50 ou mais, a dureza foi avaliada como O.

(Adesividade ao revestimento de primeira-demão)

Uma amostra foi preparada pelas etapas de: revestir um acril poliol (tendo teor de sólidos de resina de 55% um índice hidroxila de 30 mg-KOH/g-resina) em um aço inoxidável macio de modo que a película de resina pode ter 40 micrômetros de espessura, deixar a película revestida em temperatura ambiente durante 30 minutos; preparar uma composição de revestimento por mistura de um acril poliol (um nome de produto de Setalux 1903 tendo índice hidroxila de 150 mg-KOH/g-resina fabricada por Akzo

Corporation) com o poliisocianato de modo que uma relação equivalente de grupos hidroxila para grupos isocianato deve ser 1:1.3, e então diluir a mistura com um diluente (acetato de etila/tolueno/acetato de butila/xileno/acetato de éter monometílico de propileno glicol = 30/30/20/15/5 (relação em massa) de modo que a viscosidade do revestimento foi ajustada em 20 segundos quando medida por uso de um Copo Ford No. 4; aplicar a composição de revestimento em um substrato de modo a formar uma película de resina com uma espessura de 30 micrômetros; deixando a mesma em temperatura ambiente durante 15 minutos; e curando a película de revestimento por colocação da folha de aço inoxidável macio revestido a 90°C em um forno durante 30 minutos. A adesividade da película revestida preparada foi testada de acordo com JIS K5600-5-6. Quando a película revestida não foi destacada, o resultado foi expresso por O, e quando a película revestida foi destacada, o resultado foi expresso por x.

(Exemplo 1) (Preparação de composição de poliisocianato)

HDI foi reagido com isobutanol pelas etapas de: fixar um agitador, um termômetro, um tubo de resfriamento de refluxo, um tubo de sopro de nitrogênio, e um funil de gotejamento em um frasco de quatro gargalos; converter o interior do frasco em uma atmosfera de nitrogênio; carregar 600 partes de HDI e 0,6 partes de isobutanol no frasco; e manter o interior do reator a 80°C durante 2 horas enquanto agitando o líquido. Subsequentemente, caprilato de tetrametilamônio de um catalisador para uma reação de isocianuração foi adicionado ao líquido resultante para conduzir uma reação de isocianuração. Quando a relação de conversão alcançou 20%, ácido fosfórico foi adicionado de modo a parar a reação. A reação aumentou a concentração de massa de um dímero de uretodiona por 1% ou menos. O líquido de reação foi ainda mantido a 160°C durante 1 hora. Um poliisocianato contendo um grupo uretodiona foi produzido pela etapa de

aquecimento. Uma composição de poliisocianato foi obtida pelas etapas de: resfriar o líquido de reação; filtrar o líquido resfriado; e então remover HDI não reagido por uso de um vaporizador de película fina. As características da composição de poliisocianato obtidas são mostradas na tabela 1.

5

(Exemplo 2)

O exemplo foi preparado no mesmo modo como no exemplo 1, exceto que uma reação de isocianuração foi parada quando a relação de conversão alcançou 13%. Os resultados são mostrados na tabela 1.

(Exemplo 3)

10

O exemplo foi preparado no mesmo modo como no exemplo 1, exceto que uma reação de isocianuração foi parada quando a relação de conversão alcançou 8%. Os resultados são mostrados na tabela 1.

(Exemplo comparativo 1)

15

O exemplo foi preparado no mesmo modo como no exemplo 1, exceto que uma reação de isocianuração foi parada quando a relação de conversão alcançou 31%. Os resultados são mostrados na tabela 1.

(Exemplo comparativo 2)

20

O exemplo foi preparado no mesmo modo como no exemplo 1, exceto que isobutanol, um catalisador para uma reação de isocianuração e ácido fosfórico não foram usados. Os resultados são mostrados na tabela 1.

(Exemplo comparativo 3)

25

Um dispositivo similar ao usado no exemplo 1 foi preparado, a parte interna foi convertida em atmosfera de nitrogênio, 600 partes de HDI foram carregados, e o líquido no reator foi mantido a 160°C durante 1,5 horas enquanto sendo agitado. Subsequentemente, a temperatura no reator foi abaixada a 140°C, 6 partes de hexametildisilazano, que é um catalisador para uma reação de isocianuração, foram adicionadas ao reator, e a mistura foi mantida durante 30 minutos. A temperatura no reator foi ainda abaixada a

90°C, 3,3 partes de n-butanol foram adicionados ao reator, e a mistura foi mantida durante 1 hora. O líquido de reação foi resfriado, e HDI não reagido foi removido do líquido por uso de um vaporizador de película fina. Os resultados são mostrados na tabela 1.

5

(Exemplo comparativo 4)

Um dispositivo similar ao usado no exemplo 1 foi preparado, a parte interna foi convertida em atmosfera de nitrogênio, 600 partes de HID e 4,8 g de isobutanol foram carregados, e o líquido no reator foi mantido a 90°C durante 1,0 hr enquanto sendo agitado. Subsequentemente, a temperatura no reator foi ainda abaixada a 70°C, e caprilato de tetrametilamônio de um catalisador para uma reação de isocianuração foi adicionado ao líquido resultante para conduzir uma reação de alofanato e uma reação de isocianurato. Quando a relação de conversão alcançou 25%, ácido fosfórico foi adicionado de modo a parar a reação. O líquido de reação foi resfriado e filtrado, e HDI não reagido foi removido do líquido por uso de um vaporizador de película fina. As características da composição de poliisocianato obtidas são mostradas na tabela 1.

10

15

(Exemplos 4 a 6, e exemplos comparativos 5 a 8)

As composições de revestimento foram preparadas pelas etapas de: misturar um acril polil (Setalux 1903 nome do sub-produto tendo índice hidroxila de 150 mg-KOH/g-resina e fabricado por Akzo Corporation) com a composição de poliisocianato de modo que uma relação equivalente de grupos hidroxila para grupos isocianato deve ser de 1,0; e então diluir a mistura com um diluente (acetato de etila/tolueno/acetato de butila/xileno/acetato de éter monometílico de propileno glicol = 30/30/20/15/5 (relação em massa) de modo que a viscosidade do revestimento foi ajustada em 20 segundos quando medida por uso de um Copo Ford No. 4. A dureza e a fração em gel da película revestida foram avaliadas. Os resultados são mostrados na tabela 2.

20

25

[Tabela 1]

Características de poliisocianato										
	Conc. trimero	Relação A/N	Conc. Ut-1	Conc. Ut-2	Conc. Di	Conc. NCO	Peso mol. médio numérico	Número médio de NCO	Rendimento	Viscosidade
Exemplo 1	60	2,4	<1	12	0,1	23,0	570	3,1	23	620
Exemplo 2	63	1,7	<1	15	0,2	23,5	530	3,0	17	410
Exemplo 3	62	1,1	<1	21	0,1	23,6	510	2,9	12	240
Exemplo comparativo 1	53	1,7	<1	7	0,1	22,3	570	3,0	35	1310
Exemplo comparativo 2	13	0	-	79	0,2	24,2	410	2,4	5	35
Exemplo comparativo 3	56	0	5,1	16	0,2	23,4	560	3,1	21	450
Exemplo comparativo 4	57	22	<1	<1	0,2	22,8	500	2,7	25	500

Descrição de unidade e outros;

- . Concentração de trímero; % em massa de poliisocianato contendo grupo isocianurato, que consiste de }
moléculas de monômero de diisocianato,
- . Concentração A/N; relação numérica de grupos alofanato em grupos isocianurato,

- . Concentração Ut-1; % massa de dímero de uretodiona em poliisocianato (excluindo diisocianato não reagido) produzido através da reação de isocianuração,
- . Concentração Ut-2; concentração em massa de dímero uretodiona após monômero de diisocianato não reagido ser removido,
- . Concentração Di; % massa de monômero de diisocianato,
- . Viscosidade; mPa.s a 25 °C,
- . Concentração NCO; concentração em massa (%) de grupos isocianato,
- . Peso molecular médio numérico; peso molecular médio numérico de composição de poliisocianato,
- . Número médio de NCO; número médio de grupos isocianato, e,
- . Rendimento; relação em massa (%) de composição de poliisocianato para matéria prima carregada.

996

[Tabela 2]

	Agente de cura	Solidez elevada	Estabilidade ao armazenamento	Avaliação para película revestida			
			Concentração de Di após armazenamento	Fração de gel	Dureza de película revestida	Adequidade p/ revestimento primeira-mão	
Exemplo 4	Exemplo 1	○	○	○	○	○	
Exemplo 5	Exemplo 2	○	○	○	○	○	
Exemplo 6	Exemplo 3	○	○	○	○	○	
Exemplo comparativo 5	Exemplo comparativo 1	x	○	○	○	○	
Exemplo comparativo 6	Exemplo comparativo 2	○	x	x	x	x	
Exemplo comparativo 7	Exemplo comparativo 3	○	x	○	○	○	
Exemplo comparativo 8	Exemplo comparativo 4	○	○	x	x	x	

. Concentração de Di após armazenamento; concentração em massa (%) de monômero de diisocianato após armazenamento

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de poliisocianato, caracterizada por ser derivada de um monômero de diisocianato hexametileno e um monoálcool e atender a todas as seguintes condições quando a composição não contém nem monômero de diisocianato hexametileno nem solvente:

1) a concentração de um trímero de isocianurato é de 55% em massa a 95% em massa;

2) a relação numérica de grupos alofanato derivados do álcool para grupos isocianurato é de 1 a 20%;

3) a concentração de um dímero de uretodiona é de 5 a 25% em massa; e

4) uma viscosidade a 25°C é de 150 a 800 mPa.s.

2. Composição de poliisocianato de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a concentração do trímero de isocianurato é de 60 a 95% em massa.

3. Composição de revestimento caracterizada pelo fato de compreender um polioli e a composição de poliisocianato conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 ou 2.