

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

(11) (21) **PI 0508905-0 A**

(22) Data de Depósito: 05/03/2005
(43) Data de Publicação: **07/08/2007**
(RPI 1909)



(51) Int. Cl.:
C08G 18/18 (2007.01)
C08G 18/67 (2007.01)
C08G 18/79 (2007.01)
C09D 175/16 (2007.01)
C08G 18/78 (2007.01)

**(54) Título: ALOFANATOS DE BAIXA VISCOSIDADE
COM GRUPOS ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO
ACTÍNICA**

(30) Prioridade Unionista: 17/03/2004 DE 10 2004 012 903.7

(71) Depositante(s): Bayer Materialscience AG (DE)

(72) Inventor(es): Christophe Dètrembleur, Jan Weikard, Dorota
Greszta-Franz, Frank Richter, Wolfgang Fischer, Jörg Schmitz, Holger
Mundstock

(74) Procurador: Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2005/002334 de 05/03/2005

(87) Publicação Internacional: WO 2005/092942 de 06/10/2005

(57) Resumo: ALOFANATOS DE BAIXA VISCOSIDADE COM GRUPOS
ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO ACTÍNICA. A presente invenção refere-
se a produtos de reação de poliisocianatos de baixa viscosidade que
contêm grupos ativados, que reagem sob polimerização sob atuação de
radiação actínica com compostos etilicamente insaturados, a um
processo para sua preparação, assim como a seu emprego em agentes de
revestimento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"ALOFANATOS DE BAIXA VISCOSIDADE COM GRUPOS ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO ACTÍNICA"**.

5 A presente invenção refere-se a produtos de reação de poliisocianatos de baixa viscosidade que contêm grupos ativados, que reagem sob polimerização sob atuação de irradiação actínica com compostos etilenicamente insaturados, a um processo para sua preparação, assim como a seu emprego em agentes de revestimento.

10 A dureza de sistemas de revestimento portadores de duplas ligações ativadas por radiação actínica, como por exemplo luz U.V., radiação IR ou também radiação por elétrons, é conhecida e tecnicamente estabelecida. É um dos métodos de endurecimento mais rápidos na tecnologia de revestimento.

15 Devido às exigências ecológicas e econômicas de se empregar nos modernos sistemas de tinta a menor quantidade possível de solvente orgânico, ou mesmo nenhum solvente orgânico para ajuste da viscosidade, existe o desejo já de se empregar matérias primas de tinta de baixa viscosidade. São conhecidos aqui há muito tempo poliisocianatos com estrutura alofanato como eles, entre outros, são descritos na EP-A 0 682 012.

20 Na técnica esses são preparados por reação de álcoois monovalentes ou polivalentes com diisocianato alifático e/ou cicloalifático em excesso (comparar com GB-A 994 890, EP-A 0 000 194 ou EP-A 0 712 840). Em seguida ocorre a remoção de diisocianatos não reagidos por meio de destilação a vácuo. Segundo a DE-A 198 60 041 esse modo de processo também pode ser realizado com compostos OH funcionais com duplas ligações 25 ativadas, como por exemplo hidroxialquilacrilatos, sendo entretanto que ocorrem dificuldades para preparação de produtos particularmente pobres em monômero. Já que a etapa de destilação deve ocorrer a temperaturas de até 135°C para poder reduzir suficientemente o teor do radical isocianato (< 30 0,5% em peso de monômero residual), durante a purificação duplas ligações já termicamente iniciadas sob polimerização podem reagir, de modo que não é obtido mais nenhum produto intacto.

A preparação de aglutinantes pobres em monômeros, contendo alofanato, endurecíveis por irradiação, à base de poliuretano, é descrita nas EP-A 0 867 457 e US-A 5 739 251. Esses aglutinantes, todavia, não portam nenhuma dupla ligação ativada, mas grupos aliléter não reativos (estrutura

5 R-O-CH₂-CH=CH₂). Portanto necessita-se da adição de diluentes reativos (ésteres moleculares baixos do ácido acrílico), que provocam a reatividade a UV necessária.

EP-A 0 825 211 descreve um processo para decomposição de estruturas de alofanato a partir de oxadiazinatrionas, sendo todavia que não

10 são conhecidos derivados endurecíveis por irradiação com duplas ligações ativadas. Apenas o emprego de poliésteres contendo maleinato e/ou fumarato é mencionado, a possibilidade do endurecimento por irradiação não é descrita.

US-A 5 777 024 descreve a preparação dos alofanatos endurecíveis por irradiação, de baixa viscosidade, através de uma reação de monômeros hidroxifuncionais que portam duplas ligações ativadas, com grupos isocianato de isocianurato-poliisocianatos modificados por alofanato. Os radicais ligados aos grupos alofanato são assim saturados.

15

A formação de compostos de alofanato por abertura de anel de uretdionas com álcoois é basicamente conhecida como mecanismo de reticulação em tintas em pó (comparar com Proceedings of the International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium 2001, 28^o, 405-419 assim como US-A 2003 0153713). Entretanto as temperaturas de reação necessárias para tal para uma preparação objetivada de monômeros

20 endurecíveis por irradiação à base de alofanato com duplas ligações ativadas, são muito elevadas ($\geq 120^{\circ}\text{C}$).

Historicamente a reação direta de anéis de uretdiona com álcoois em alofanatos foi pesquisada pela primeira vez para tintas de poliuretano 2K livres de isocianato contendo solvente. Esta reação, se não-catalisada,

30 devido à reduzida velocidade de reação não possui significado técnico (F. Schmitt, Angew. Makromol. Chem. (1989), 171, páginas 21-38). Com catalisadores apropriados, a reação de reticulação entre endurecedores de uret-

diona à base de HDI e polióis deve se iniciar logo a 60-80°C. (K. B. Chandalia; R. A. Englebach; S. LO. Goldstein; R. W. Good; S. H. Harris; M. J. Morgan; P. J. Whitman; R. T. Wojcik, Proceedings of The International Waterborne, High-Solids, and Powder Coatings Symposium, (2001), páginas 77-89). A estrutura desses catalisadores não foi até agora divulgada. Produtos comerciais, para cuja preparação é utilizada essa reação, também não são conhecidos até agora.

Resumidamente verifica-se que a preparação de alofanatos endurecíveis por irradiação de baixa viscosidade, através de uma reação de álcoois com abertura de anéis, portando duplas ligações ativadas, com uretdionas a temperaturas abaixo de 100°C, não é explicitamente descrita aqui no estado da técnica.

A presente invenção tem portanto como base a tarefa de colocar à disposição um processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato com duplas ligações ativadas, que tem bom resultado a temperaturas de 100°C, e os produtos assim obteníveis não diluídos apresentam de preferência viscosidades ≤ 100.000 mPas a 23°C.

Surpreendentemente verificou-se que, através da reação de uretdionas com álcoois, que contêm duplas ligações ativadas, podem ser obtidos os aglutinantes desejados pelo emprego de sais de fenolato como catalisadores.

Objeto da invenção é, portanto, um processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato, que no átomo de oxigênio do grupo alofanato, ligado aos radicais orgânicos através de duas ligações simples, apresenta grupos reativos, sob polimerização com compostos insaturados ativados, sob atuação de radiação actínica, no qual são reagidos

- A) um ou mais compostos contendo grupos uretdiona com
- B) um ou mais compostos com funcionalidade OH, que apresentam grupos que reagem por polimerização, sob atuação de radiação actínica, com compostos etilenicamente insaturados, e
- C) opcionalmente outros compostos reativos perante grupos NCO
- D) na presença de um ou mais compostos contendo grupos fenola-

to como catalisadores, e

E) opcionalmente coadjuvantes e aditivos.

Além disso, os aglutinantes obteníveis segundo o processo de acordo com a invenção são objeto da invenção.

5 No componente A) podem ser empregados todos os compostos orgânicos, que apresentam pelo menos um grupo uretdiona.

De preferência estes são compostos que são obteníveis por dimerização catalítica de diisocianatos ou poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aralifáticos, segundo processos propriamente conhecidos (comparar com J. Prakt. Chem. 1994, 336, páginas 196-198).

Diisocianatos apropriados são por exemplo diisocianato de 1,4-butano, diisocianato de 1,6-hexano (HDI), diisocianato de trimetilhexano, isocianato de 1,3-bis-metilciclohexano, e isocianato de 1,4-bis-metilciclohexano, diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de 1,3-xilileno e diisocianato de 1,4-xilileno (produto comercial XDI da fábrica Takeda, Japão), difenilmetano-4,4'-diisocianato e difenilmetano-2,4'-diisocianato (MDI), diisocianato de 2,4-tolueno e diisocianato de 1,6-tolueno (TDI) ou suas misturas. 1,6-diisocianatohexano é preferido.

Como catalisadores interessam assim por exemplo: trialquilfosfinas, dimetilaminopiridinas, tris-(di-metilamino)-fosfina para emprego.

O resultado da reação de dimerização do catalisador empregado, depende do modo conhecido pelo especialista, das condições de processo, assim como, dos diisocianatos empregados. Particularmente podem se originar produtos que apresentam, em média, mais do que um grupo uretdiona por molécula, sendo que o número de grupos uretdiona está sujeito a uma distribuição. Dependendo do catalisador empregado, das condições de reação assim como dos diisocianatos empregados, originam-se também misturas de produto que, além de uretdionas, também apresentam outras unidades estruturais como, por exemplo, isocianurato e/ou iminoxadiazindiona.

30 Compostos particularmente preferidos dos componentes A) contêm produtos da dimerização catalítica de HDI, apresentam um teor de HDI

livre abaixo de 0,5% em peso, um teor de NCO de 17-25% em peso, particularmente de 21-24 % em peso, e uma viscosidade a 23°C de 20 até 500 mPas, de preferência de 50 até 200 mPas.

Os compostos com funcionalidade NCO em regra obteníveis por dimerização catalítica são empregados de preferência diretamente como parte dos componentes A), mas eles também ainda podem ser reagidos, basicamente primeiramente ainda mais reagidos, e apenas depois ser empregados em A). Isto pode ser, por exemplo, um bloqueio dos grupos NCO livres ou a conversão posterior de grupos NCO com compostos reativos com NCO bifuncionais ou polifuncionais para formar estruturas iminoxadiazindiona, estruturas isocianurato, estruturas uretano, estruturas alofanato, estruturas biureto, estruturas uréia, oxadiazintriona, estruturas oxazolidinona, estruturas aciluréia, ou estruturas carbodiimida. Com isso são obtidos compostos contendo grupos uretdiona de alto peso molecular, que dependendo das proporções escolhidas, podem conter grupos NCO ou estar livres de grupos NCO.

Por exemplo agentes de bloqueio apropriados são álcoois, lactamas, oximas, ésteres malônicos, acetoacetato de alquila, triazóis, fenóis, imidazóis, pirazóis, assim como aminas, como por exemplo butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, dietiléster de ácido malônico, éster acetacético, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazola, ϵ -caprolactama, N-terc-butil-benzilamina, ciclopentanocarboxietiléster, ou quaisquer misturas desses agentes de bloqueio. O modo de processo para bloqueio de grupos NCO é conhecido pelo especialista e descrito como exemplo em Progress in Organic Coatings 1999, 36, 148-172.

Compostos reativos a NCO bifuncionais ou polifuncionais podem ser os diisocianatos e/ou poliisocianatos supra citados, além de álcoois bifuncionais ou polifuncionais simples como etilenoglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, os isômeros butanodióis, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol e tripropilenoglicol, ou também derivados alcoilados desses álcoois. Álcoois bivalentes preferidos são hexanodiol-1,6, dipropilenoglicol e tripropilenoglicol. Álcoois trivalentes apropriados são glicerina ou trimetilopropano ou seus derivados alcoilados. Álco-

ois tetravalentes são pentaeritritol ou seus derivados alcoxilados.

Os compostos do componente A) podem ser empregados diretamente no processo de acordo com a invenção ou, partindo de uma pré-
etapa qualquer, ser preparados por pré-reação antes da realização do pro-
5 cesso de acordo com a invenção.

Sob radiação actínica são compreendidos radiação eletromagnética, ionisadora, particularmente radiação de elétrons, radiação UV, assim como luz visível (Dicionário de Medicina da Roche, 4ª edição; editora Urban & Fischer, Munique, 1999).

10 Grupos que reagem sob polimerização sob a atuação de luz actínica com compostos etilicamente insaturados são por exemplo grupos vinila, grupos viniléter, grupos propenila, grupos alila, grupos maleinila, grupos fumarila, grupos maleinimida, grupos dicitropentadienila, grupos acrilamida, grupos acrílica e grupos metacrilato, sendo que de preferência têm em-
15 prego grupos ativados deste tipo, como grupos viniléter, grupos acrilato, e/ou grupos metacrilato, particularmente preferido, grupos acrilato nos compostos dos componentes B).

Compostos dos componentes B) contendo grupos hidroxila apropriados são, por exemplo, (met)acrilato de 2-hidroxietila, mono(met)acrilato de óxido de polietileno (p. ex. PEA6/PEM6; Laporte Performance Chemicals Ltd, Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polipropileno (por exemplo PPA6, PPM5S; Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de óxido de polialquileno (p. ex. PEM63P, Laporte Performance Chemicals Ltd., Reino Unido), mono(met)acrilato de poli(ε-caprolactona) como por exemplo argilas M100® (Dow, Schwalbach, DE),
25 (met)acrilato de 2-hidroxipropila, (met)acrilato de 4-hidroxibutílica, hidroxibutilviniléter, (met)acrilato de 3-hidróxi-2,2-dimetilpropila, os monoacrilatos, diaacrilatos ou acrilatos os mais elevados quanto possível, como por exemplo di(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol ou penta(met)acrilato de dipentaeritritol, que são obtení-
30 veis por reação de álcoois polivalentes opcionalmente alcoxilados, como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol.

Igualmente apropriados como constituintes de B) são também álcoois, que são obtidos da reação de ácidos contendo duplas ligações, opcionalmente com compostos de epóxido contendo duplas ligações, assim como, por exemplo, os produtos de reação do ácido (met)acrílico com (met)acrilato de glicidila ou bisfenol-A-diglicidiléter.

Particularmente preferentemente os compostos do componente B) da técnica previamente mencionada correspondem a uma funcionalidade OH de 0,9 até 1,1.

São particularmente preferidos compostos com grupos hidroxila primários, já que eles no processo de acordo com a invenção são mais reativos do que grupos hidroxila secundários ou terciários. Muito particularmente preferidos são acrilatos de 2-hidroxietila e acrilato de 4-hidroxibutila.

Além dos compostos insaturados com funcionalidade OH dos componentes B), também podem ser empregados no processo de acordo com a invenção outros compostos C), que são diferentes daqueles de B) e apresentam grupos reativos NCO, como por exemplo OH, SH, ou NH.

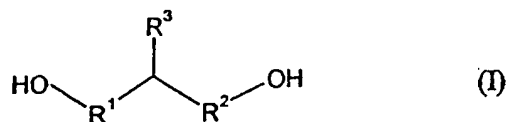
Estes podem ser compostos com funcionalidade NH ou SH com grupos que reagem sob polimerização, por exemplo, sob atuação de radiação actínica com compostos etilicamente insaturados.

Além disso, podem ser construídos grupos que atuam hidrofiliamente, particularmente quando está previsto um emprego de meios aquosos, por exemplo, em uma laca aquosa. Grupos que atuam hidrofiliamente são grupos iônicos que podem ser, ou de natureza catiônica, ou aniônica, e/ou grupos hidrófilos não-iônicos. Compostos dispersantes que atuam cationicamente, anionicamente ou não-ionicamente são aqueles grupos, por exemplo, sulfônio, amônio, fosfônio, carboxilato, sulfonato, fosfonato, ou os grupos que podem ser convertidos por formação de sal nos grupos anteriormente mencionados (potencialmente grupos iônicos) ou que contêm grupos poliéter e podem ser construídos por grupos reativos com isocianato presentes. Grupos reativos com isocianato apropriados preferidos são grupos hidroxila e grupos amino.

Compostos contendo grupos iônicos ou potencialmente iônicos

apropriados são por exemplo ácidos monocarboxílicos e dihidroxicarboxílicos, ácidos monocarboxílicos e diaminocarboxílicos, ácidos monohidroxisulfônicos e dihidroxisulfônicos, ácidos monosulfônicos e diaminosulfônicos assim como ácidos monohidroxifosfônicos e dihidroxifosfônicos ou ácidos monofosfônicos e diaminofosfônicos e seus sais, como ácido dimetilolpropiônico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipivalínico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfônico, ácido etilenodiamina-propílico ou ácido butilsulfônico, ácido 1,3-propilenodiamina-β-etilssulfônico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzóico, um produto de adição de IPDI e ácido acrílico (EP-A- 0 916 647, Exemplo 1) e seus sais alcalinos e/ou sais de amônio; o aduto de bisulfito de sódio em buten-2-diol-1,4, poliétersulfonato, o aduto propoxilado de 2-butendiol e NaHSO₃, por exemplo descrito na DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmula I-III), assim como elementos constituintes conver-
 15 síveis nos grupos catiônicos, como N-metil-dietanolamina como componentes constituintes hidrófilos. Compostos iônicos ou potencialmente iônicos preferidos são aqueles que dispõem de grupos carbóxi ou grupos carboxilato e/ou grupos sulfonato e/ou grupos amônio. Compostos iônicos particularmente preferidos são aqueles, que contêm grupos carboxila e/ou grupos sul-
 20 fonato como grupos iônicos ou potencialmente iônicos, como os sais de N-(2-aminoetil)-β-alanina, o ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfônico ou do produto de adição de IPDI e ácido acrílico (EP-A 0 916 647, Exemplo 1) assim como o ácido dimetilolpropiônico.

Compostos apropriados que atuam hidrofílicamente não-iônica-
 25 camente são, por exemplo, polioxialquilenóteres, que contêm pelo menos um grupo hidróxi ou grupo amino. Esses poliéteres contêm uma fração de 30 % em peso até 100% em peso de elementos constituintes, que são derivados de oxido de etileno. Interessam poliéteres construídos linearmente com uma funcionalidade entre 1 e 3, mas também compostos de fórmula geral (I),



na qual

R^1 e R^2 representam independentemente um do outro, respectivamente, um radical bivalente alifático, cicloalifático ou aromático com 1 até 18 átomos de C, que podem ser interrompidos por oxigênio e/ou átomos de nitrogênio, e

R^3 representa um radical oxido de polietileno terminado em alcóxi.

Compostos que atuam hidrofílicamente, não ionicamente, também são por exemplo agentes monovalentes, em média estática 5 até 70, de preferência 7 até 55 unidades de oxido de etileno por molécula, que apresentam poliéterálcoois de oxido de polialquileno, como eles são obteníveis de maneira propriamente conhecida por alcoxilação de moléculas de partida apropriadas (p. ex. na Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4^a edição, volume 19, editora Chemie, Weinheim, páginas 31-38).

Moléculas de partida apropriadas são por exemplo monoálcoois saturados, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, os isômeros pentanóis, hexanóis, octanóis e nonanóis, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, os isômeros metilciclohexanóis ou hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxietano ou álcool tetrahidrofurfurílico, dietilenoglicol-monoalquiléteres, como por exemplo dietilenoglicol monobutiléter, álcoois insaturados como álcool alílico, álcool 1,1-dimetilalílico ou álcool oleínico, álcoois aromáticos como fenol, os isômeros cresóis ou metoxifenóis, álcoois aralifáticos como álcool benzílico, álcool anísico ou álcool cinâmico, monoaminas secundárias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- ciclohexilamina e N-etil ciclohexilamina ou diciclohexilamina, assim como aminas secundárias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina ou 1H-pirazola. Moléculas de partida preferidas são monoálcoois saturados. Dietilenoglicol monobutiléter é particularmente preferentemente empregado como molécula de partida.

Para a reação de alcoxilação, óxidos de alquileno apropriados são particularmente oxido de etileno e oxido de propileno, que podem ser empregados em quaisquer sequências ou também em mistura na reação de

alcoxilação.

Os álcoois de polialquileno tratam-se ou de poliéter de oxido polietileno puro ou misturas de poliéteres de oxido de polialquileno, cujas unidades oxido de alquileno consistem pelo menos de 30 moles % até pelo menos 40 moles % de unidades de oxido de etileno. Compostos não-iônicos preferidos são poliéteres de oxido de polialquileno mistos monofuncionais, que apresentam pelo menos 40 moles % de unidades de oxido de etileno e no máximo 60 moles % de unidades de oxido de propileno.

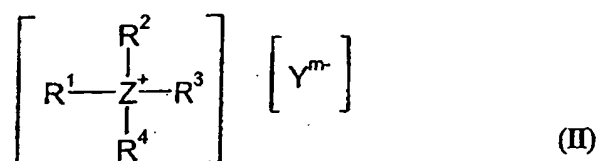
Particularmente no emprego de um agente de hidrofilição contendo grupos iônicos, sua influência na eficácia do catalisador D) deve ser verificada. Por este motivo são preferidos agentes de hidrofilição não iônicos.

Como compostos do componente do catalisador D) podem ser empregados, além dos fenolatos a serem empregados de acordo com a invenção, basicamente também os compostos propriamente conhecidos pelo especialista para a catálise da reação de grupos isocianato com grupos isocianato reativos individualmente ou em quaisquer misturas entre si.

Como exemplo sejam aqui mencionadas terc-aminas, como trietilamina, piridina, metilpiridina, benzil-dimetilamina, N,N-endoetilenopiperazina, N-metil-piperidina, pentametildietileno-triamina, N,N-dimetil-aminociclohexano, N,N'-dimetil-piperazina, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) ou sais de metais como cloreto de ferro (III), octoato de estanho (II), etilcaproato de estanho (II), palmitato de estanho (II), dilaurato de dibutilestanho (IV), diacetato de dibutilestanho (IV), e glicolato de molibdênio, ou quaisquer misturas de tais catalisadores.

De preferência são empregados todavia em D) exclusivamente fenolatos ou compostos contendo grupos fenolato como catalisadores.

Os compostos contendo grupos fenolato do componente D) correspondem de preferência à seguinte fórmula geral (II),

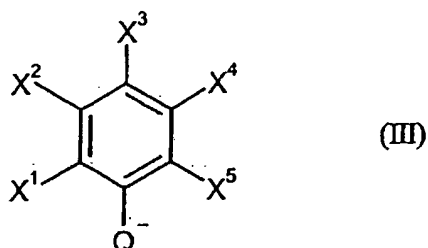


na qual

Z representa hidrogênio ou fósforo,

5 R^1, R^2, R^3, R^4 independentemente um do outro representam hidrogênio ou são radicais iguais ou diferentes, opcionalmente insaturados, portadores de substituintes ou contendo heteroátomos, alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos, com até 24 átomos de carbono e

Y é um radical fenolato de fórmula geral (III),



na qual

Q representa oxigênio,

10 X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 independentemente um do outro representam substituintes escolhidos do grupo que consiste em hidrogênio, halogênio, grupo ciano, grupo hidróxi, grupo amida, grupo amina, grupo éter, grupo éster, grupo tioéter, grupo cetona, grupo aldeído e grupo carboxilato, assim como opcionalmente radicais insaturados, portadores de substituintes ou

15 contendo heteroátomo alifático, radicais cicloalifáticos ou aromáticos com até 24 átomos de carbono, e opcionalmente formam partes de sistemas cíclicos ou policíclicos.

Como compostos contendo grupos fenolato de fórmula (II) são particularmente preferentemente empregados fenolato de amônio e fenolato de fosfônio, muito particularmente preferido fenolato de tetraalquilamônio e fenolato de tetraalquifosfônio.

20

Fenolatos particularmente preferidos são assim tetrabutilamônio-4-(metoxicarbonil)-fenolato, tetrabutilamônio-2-(metoxicarbonil)-fenolato, tetrabutilamônio-4-formil-fenolato, tetrabutilamônio-4-nitril fenolato, tetrabutilfosfônio-4-(metoxicarbonil)-fenolato, tetrabutilfosfônio-2-(metoxicarbonil) fenolato, tetrabutilfosfônio-4-formilfenolato, tetrabutilamônio-salicilato e/ou tetrabutilfosfônio-salicilato.

25

Também é possível preparar os fenolatos anteriormente mencionados do componente D) in situ durante o processo. Por emprego dos respectivos fenóis e bases fortes, como hidróxido de tetrabutílamônio ou hidróxido de tetrabutílfosfônio, os fenolatos cataliticamente ativos também podem ser preparados durante o processo.

Ainda neste local seja feita referência a que também estabilizadores fenólicos do componente E) podem reagir por reação com bases formando fenolatos que fungem no sentido do componente D) como catalisadores. Assim, deve-se atentar que tais fenolatos, ao contrário dos respectivos fenóis, não possuem mais nenhuma eficácia estabilizadora. Além disso deve-se atentar que bases fortes, como hidróxido de tetrabutílamônio ou hidróxido de tetrabutílfosfônio, catalisam a formação de outros derivados de isocianato, particularmente a trimerização.

Também é possível levar os catalisadores D) segundo métodos conhecidos pelo especialista sobre materiais veiculares e empregá-los como catalisadores heterogêneos.

Os compostos do componente catalisador D) podem ser dissolvidos vantajosamente formando um dos componentes que tomam parte neste processo ou uma parte deles. Particularmente os sais de fenolato a serem empregados de acordo com a invenção dissolvem-se muito bem nos acrilatos de hidroalquila polares, de modo que D) pode ser dosado dissolvido em pequenas quantidades de B) como solução líquida concentrada.

No processo de acordo com a invenção o componente catalisador D) é empregado tipicamente em quantidades de 0,001 - 5,0 % em peso, de preferência 0,01 - 2,0 % em peso e particularmente preferido 0,05 - 1,0% em peso relativo, ao teor de sólido do produto do processo.

Como constituintes do componente E) também podem ser empregados no processo de acordo com a invenção, por exemplo, solvente ou diluente reativo.

Solventes apropriados são inertes perante os grupos funcionais presentes do produto do processo, no momento até o término do processo. São apropriados como solventes, por exemplo, na técnica de tintas empre-

gada, hidrocarbonetos, cetonas e ésteres, por exemplo tolueno, xileno, iso-octana, acetona, butanona, metilisobutilcetona, acetato de etila, acetato de butila, tetrahidrofurano, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida não sendo, entretanto, adicionado de preferência nenhum solvente.

5 Como diluentes reativos podem ser co-empregados compostos que, no endurecimento por UV, são igualmente (co)polimerizáveis e assim construídos na rede polimérica, sendo inertes perante grupos NCO. Tais diluentes reativos são descritos por meio de exemplos em P.K.T. Oldring
10 & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, páginas 237 - 285. Estes podem ser ésteres do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, de preferência do ácido acrílico com álcoois monofuncionais ou polifuncionais. Como álcoois são apropriados por exemplo os butanóis, pentanóis, hexanóis, heptanóis, octanóis, nonanóis e decanóis isoméricos, além de álcoois cicloalifáticos como isobornila, ciclohexanol e ciclohexanóis alquilados, dicitlopentanol, álcoois arilalifáticos como fenoxietanol e nonilfenol, assim como álcoois tetrahidrofurfurílicos. Além disso derivados alcoxilados desses álcoois podem ser empregados. Álcoois bivalentes apropriados são por exemplo
15 álcoois como etilenoglicol, propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, dietilenoglicol, dipropilenoglicol, os butanodióis isoméricos, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2-etilhexanodiol e tripropilenoglicol ou também derivados alcoxilados desses álcoois. Álcoois bivalentes preferidos são hexanodiol-1,6, dipropilenoglicol e tripropilenoglicol. Álcoois trivalentes apropriados são glicerina, ou trimetilolpropano ou seus derivados alcoxilados. Álcoois tetravalentes são pentaeritritol ou seus derivados alcoxilados.
25

Os aglutinantes de acordo com a invenção devem ser estabilizados contra polimerização precoce. Portanto, adiciona-se como constituinte do componente E), antes e/ou durante a reação dos componentes A) até D), de preferência, estabilizantes fenólicos que inibem a polimerização. Assim
30 são empregados fenóis como para-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, ou 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. Também são apropriados compostos de N-oxila para estabilização, como por exemplo 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-

oxido (TEMPO) ou seus derivados. Igualmente, os estabilizadores também podem ser construídos quimicamente com o aglutinante, assim são apropriados compostos das classes supra mencionadas, particularmente quando elas ainda portam grupos álcool alifáticos livres ou grupos amina primários ou secundários, e assim podem estar ligadas através de grupos uretano ou grupos uréia quimicamente em compostos dos componentes A). Particularmente apropriado aqui é 2,2,6,6-tetrametil-4-hidróxi-piperidin-N-oxido.

São preferidos estabilizadores fenólicos, particularmente para-metoxifenol e/ou 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol.

Outros estabilizadores como, por exemplo, da classe de HALS (HALS = estabilizadores contra luz impedidos por amina) são ao contrário menos preferentemente empregados em E), já que de modo conhecido não podem possibilitar nenhuma estabilização tão eficaz, além de levar a uma polimerização radicalmente "rastejante" de grupos insaturados.

Para estabilização da mistura de reação, particularmente dos grupos insaturados contra polimerização prematura, um gás contendo oxigênio, de preferência ar, pode ser introduzido dentro da e/ou sobre a mistura de reação. É preferido que o gás possua uma fração a menor possível de umidade, para impedir reações indesejadas devido à presença de grupos isocianato livres.

Em regra, durante a preparação do aglutinante de acordo com a invenção, é adicionado um estabilizador e por fim, para alcançar uma estabilidade de longo prazo, pós-estabiliza-se novamente o produto de reação saturado com um estabilizador fenólico e opcionalmente com ar.

Emprega-se, no processo de acordo com a invenção, o componente estabilizador tipicamente em quantidades de 0,001 - 5,0 % em peso, de preferência 0,01 - 2,0 % em peso, e particularmente preferido, 0,05 - 1,0 % em peso relativo ao teor do produto do processo.

A proporção de grupos OH do componente B) para a soma de grupos NCO e uretdiona de A) importa tipicamente em 1,5 : 1,0 até 1,0 : 1,9, de preferência de 1,0 : 1,0 até 1,0 : 1,9, particularmente preferido de 1,0 : 1,0 até 1,0 : 1,2.

O processo de acordo com a invenção é de preferência realizado a temperaturas de 20 até 100°C, particularmente preferido de 40 até 100°C, particularmente a 80 até 89°C.

Comumente os grupos NCO opcionalmente presentes reagem mais rápido com os grupos hidroxila do componente B) do que os grupos uretdiona do componente A). Portanto é possível, quando estão presentes, em B) diversos constituintes diferentes, através da adição em série dos constituintes conduzir-se respectivamente a uretanização e alofanatização, de modo que seja construído um constituinte de B) de preferência sob uretanização, enquanto que o último adicionado de preferência é construído sob alofanatização.

Todavia também é possível, terminar a alofanatização por adição dos compostos desativadores do catalisador (no caso dos fenolatos por exemplo ácidos fortes como éster de ácido fosfórico ácido) ou adição de outros compostos contendo isocianato, que capturam os compostos remanescentes dos componentes B) e C).

É irrelevante se o processo de acordo com a invenção é realizado continuamente, por exemplo em um misturador estático, extrusor ou amassador, ou descontinuamente, por exemplo em um reator com agitação.

De preferência o processo de acordo com a invenção é realizado em um reator com agitação, sendo que a ordem de adição dos componentes A) - E) é qualquer uma.

O decurso da reação pode ser acompanhado por dispositivos de medição instalados no recipiente de reação e/ou por meio de análises de amostras retiradas. Processos apropriados são conhecidos pelo especialista. Trata-se por exemplo de medições de viscosidade, medições do índice de refração, do teor de OH, da cromatografia gasosa (GC), da espectroscopia por ressonância nuclear magnética (RNM), da espectroscopia por infravermelho (IR) e espectroscopia por infravermelho de fácil alcance (NIR). É preferido o controle por I.V. em grupos NCO livres opcionalmente presentes (para grupos NCO alifáticos, faixas a cerca de $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$) assim como particularmente em grupos uretdiona (por exemplo faixas para uretdiona à

base de hexametileno diisocianato em $\nu = 1761 \text{ cm}^{-1}$), e verificações por GC em compostos não reagidos de B) e C).

Em uma forma de execução preferida da invenção ocorre uma alofanatização paralela e uretanização dos compostos do componente A).

5 Para isso A) é introduzido, reagido com estabilizadores e opcionalmente outros coadjuvantes e aditivos de E), em seguida adicionam-se os componentes B) - E), e a mistura de reação é levada à temperatura de reação.

Em uma outra forma de execução preferida, primeiramente é reagido A) com B) até a completa reação dos grupos NCO. Sendo que E) ou partes dele já podem estar contidos. Em seguida, através da adição de D) e adicionalmente por ajuste de temperatura, inicia-se a reação dos grupos uretdiona de A) e B).

Em uma forma de execução particularmente preferida a reação dos grupos isocianato e dos grupos uretdiona ocorre com um excesso de grupos hidroxila do componente B. Os grupos hidroxila remanescentes após a reação de A) e B), sob catálise de D) são, em seguida, reagidos preferentemente com outros compostos contendo isocianato, particularmente com aqueles descritos como constituintes possíveis do componente B) sob uretanização.

20 Os alofanatos insaturados obteníveis segundo o processo de acordo com a invenção, particularmente à base dos produtos de preferência empregados da dimerização catalítica de HDI, apresentam de preferência viscosidades a $23^\circ\text{C} \leq 100\ 000 \text{ mPas}$, particularmente preferido $\leq 60\ 000 \text{ mPas}$, muito particularmente preferido $\leq 40\ 000 \text{ mPas}$.

25 Os alofanatos insaturados obteníveis segundo o processo de acordo com a invenção, particularmente aqueles à base dos produtos de preferência empregados da dimerização catalítica de HDI, apresentam de preferência pesos moleculares M_n médios de 600 até 3000 g/mol, particularmente de preferência 750 até 1500 gmoles

30 Os alofanatos insaturados obteníveis segundo o processo de acordo com a invenção apresentam de preferência teores de monômeros de diisocianato ou triisocianato abaixo de 0,5% em peso, particularmente prefe-

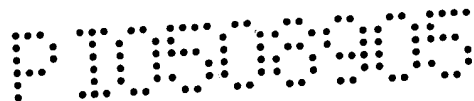
rido abaixo de 0,1% em peso.

Os aglutinantes de acordo com a invenção podem ser empregados para preparação de revestimentos e tintas, assim como colas, tintas de impressão, resinas de entornamento, massas dentais, gomas/reboco de gesso, fotorresistores, sistemas de estereolitografia, resinas para o material composto e massas de vedação. No caso da cola ou vedação todavia é um pressuposto que no endurecimento por raios UV, pelo menos um dos dois substratos a serem colados ou vedados um com o outro, deva ser permeável a radiação UV, portanto via de regra deva ser transparente. Na irradiação por elétrons deve-se atentar para uma permeabilidade suficiente a elétrons. É preferido o emprego em tintas e revestimentos.

Um outro objeto da invenção são agentes de revestimento contendo

- a) um ou mais aglutinantes obteníveis de acordo com a invenção.
- 15 b) opcionalmente, um ou mais poliisocianatos com grupos isocianato livres ou bloqueados, que são livres de grupos que reagem sob polimerização com compostos etilenicamente insaturados sob atuação de radiação actínica,
- c) opcionalmente outros compostos diferentes daqueles de a), que 20 apresentam grupos que reagem sob polimerização com compostos etilenicamente insaturados sob atuação de radiação actínica, e opcionalmente grupos NCO livres ou bloqueados,
- d) opcionalmente um ou mais compostos contendo hidrogênio ativo que reagem com isocianatos
- 25 e) iniciadores,
- f) opcionalmente solventes e
- g) opcionalmente coadjuvantes e aditivos.

Os poliisocianatos dos componentes b) são propriamente conhecidos do especialista. São preferidos aqui opcionalmente compostos modificados por grupos isocianurato, alofanato, biureto, uretdiona e/ou grupos iminooxadiazintrona à base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofoforona, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano e/ou diisocianato de trimeti-



lhexametileno.

Os grupos NCO podem assim ser também bloqueados, sendo que como agente de bloqueio têm emprego os compostos já mencionados na descrição do componente A).

5 Dentre os compostos do componente c) pertencem compostos como particularmente acrilato de uretano, de preferência à base de diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano e/ou diisocianato de trimetilhexametileno, que opcionalmente
10 podem ser modificados por grupos isocianurato, grupos alofanato, grupos biureto, grupos uretdiona e/ou grupos iminooxadiazintriona, que não apresentam nenhuma função contendo hidrogênio ativo reativo perante grupos isocianato.

 Acrilatos de uretano contendo NCO são comercialmente obtení-
veis na Bayer AG, Leverkusen, De como Roskydal@UA VP LS 2396 ou
15 Roskydal@UA XP 2510.

 Além disso, podem ser empregados diluentes reativos conhecidos, já descritos, e na técnica dos revestimentos endurecidos por irradiação, como constituinte de c) desde que eles não contenham nenhum grupo reati-
vo com grupos NCO.

20 Compostos do componente d) podem ser saturados ou insatura- dos. Funcionalidades químicas que reagem com grupos NCO são átomos de hidrogênio ativo contendo funcionalidades como hidroxila, amina ou tiol.

 São preferidos compostos polihidróxi saturados, polieterpolióis, poliésterpolióis, policarbonatopolióis, poli(met)acrilatopolióis, poliuretano-
25 polióis, por exemplo da tecnologia do revestimento, das colas, das tintas de impressão ou das massas de vedação, que não apresentam nenhum grupo que reage por polimerização, sob irradiação actínica, com compostos etilenicamente insaturados.

 Compostos hidroxifuncionais insaturados são por exemplo aque-
30 les conhecidos na técnica dos revestimentos endurecidos por radiação, a saber epoxiacrilatos, poliésteracrilatos, poliéteracrilatos, uretanoacrilatos assim como poli-
acrilatos acrilados, que apresentam um índice OH de 30 até

300 mg de KOH/g.

Além disso, os diluentes reativos já descritos e conhecidos na técnica dos revestimentos endurecidos por irradiação podem ser empregados, desde que eles contenham grupos reativos com grupos NCO.

5 Como iniciadores do componente e) para uma polimerização radical podem ter emprego iniciadores ativáveis por irradiação e/ou iniciadores termicamente ativáveis. Fotoiniciadores, que são ativados por luz UV ou luz visível, são aqui preferidos. Fotoiniciadores são compostos propriamente conhecidos, comercialmente comercializados, sendo que diferencia-se entre
10 iniciadores unimoleculares (tipo I) e bimoleculares (tipo II). Sistemas (tipo I) apropriados são compostos de cetona aromáticos, por exemplo, benzofenonas em combinação com aminas terciárias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona e benzofenonas halogenadas ou misturas dos tipos mencionados. Além disso são apropriados
15 iniciadores (tipo II) como benzoína e seus derivados, benzilcetais, acilfosfinóxidos, por exemplo 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfinóxido, bisacilfosfinóxido, éster de ácido fenilglioilico, cânfora quinona, α -aminoalquilfenonas, α , α -dialcoxiacetofenona e α -hidroxialquilfenonas.

Os iniciadores, que são empregados em quantidades entre 0,1 e
20 10% em peso, de preferência 0,1 até 5% em peso, relativo ao peso do aglutinante de laca, podem ser empregados como substância individual ou, devido aos freqüentes efeitos sinérgicos vantajosos, também em combinação uns com os outros.

Caso seja empregada irradiação de elétrons ao invés de irradiação UV, então não se necessita de nenhum fotoiniciador. A irradiação por elétrons é conhecida pelo especialista, preparada por emissão térmica e acelerada através de uma diferença de potencial. Os elétrons ricos em energia batem então através de um laminado de titânio e são conduzidos ao aglutinante a ser endurecido. Os princípios gerais do endurecimento por irradiação por elétrons estão descritos em detalhes na "Chemistry & Technology
25 of UV & EBV Formulations for Coatings, Inks & Paints", vol. 1, P.K.T. Oldring (Ed.), SITA Technology, Londres, Inglaterra, páginas 101-157, 1991.
30

No caso de um endurecimento térmico das duplas ligações ativas, essa pode também ocorrer sob adição de formadores de radical termicamente decomponíveis. São apropriados, como é conhecido do especialista, por exemplo compostos peróxi, como dialcoxidicarbonatos como por exemplo bis(4-terc-butilciclohexil)peroxidicarbonato, peróxidos de dialquila como por exemplo peróxidos de dilaurila, perésteres aromáticos, ou ácidos alifáticos como por exemplo perbenzoato de terc-butila ou terc-amilperóxi, 2-etilhexanoato, peróxidos inorgânicos, como por exemplo peróxodissulfato de amônio, peróxodissulfato de potássio, peróxidos orgânicos como por exemplo 2,2-bis(terc-butilperóxi)butano, peróxido de dicumila, hidroperóxido de terc-butila, ou também compostos azo como 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(ciano-1-metiletil)-azo]formida, 2,2'-azobis(N-butyl-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis(N-ciclohexil-2-metil-propionamida), 2,2'-azobis{2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida}, 2,2'-azobis(2-metil-N-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida, 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida. Também são possíveis 1,2-difeniletano (benzopina-cóis) altamente substituídos, como por exemplo 3,4-dimetil-3,4-difenilhexano, 1,1,2,2-tetrafenil-etanodiol-1,2 ou também seus derivados sililados.

Também é possível empregar uma combinação de iniciadores termicamente ativáveis por luz UV.

Dentre os coadjuvantes e aditivos dos componentes e) pertencem solventes do tipo anteriormente mencionado sob E).

Além disso podem estar contidos em e), para aumento da estabilidade às intempéries, a camada de tinta endurecida também absorvedora de UV e/ou estabilizadores HALS. É preferida uma combinação. Primeiramente deveria haver um campo de absorção de no máximo 390 nm como os tipos trifeniltriazina (por exemplo Tinuvin® 622 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim DE) ou dianilida de ácido oxálico (p. ex. Sanduvor® 3206 (Clariant, Muttenz, DH)) e serem adicionados em 0,5 - 3,5 % em peso relativo à resina sólida. Estabilizadores HALS apropriados são comercialmente obteníveis (Tinuvin® 292 ou Tinuvin® 123 (Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, DE) ou Sanduvor® 3258 (Clariant, Muttenz, CH).

Quantidades preferidas são 0,5- 2,5 % em peso relativas à resina sólida.

Igualmente podem estar contidos em e) pigmentos, corantes, preenchedores, aditivos precursores e aditivos de aeração.

Além disso podem estar contidos, caso requisitado, os catalisadores conhecidos da química dos poliuretanos para aceleração da reação de NCO/OH em e). Estes são por exemplo estanho ou sais de estanho ou compostos de organoestanho, sabões de estanho e/ou sabões de zinco, como por exemplo octoato de estanho, dilaurato de dibutilestanho, oxido de dibutilestanho ou aminas terciárias, como por exemplo diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO).

A aplicação do agente de revestimento de acordo com a invenção no material a ser revestido ocorre com uma tecnologia de revestimento usual e métodos conhecidos, como borrifo, espalhamento, laminação, entornamento, imersão, aceleração, pintura ou borrifo, ou por técnicas de pressão, como pressão por peneiramento, pressão profunda, flexo pressão ou pressão offset, assim como por métodos de transferência.

Substratos apropriados são por exemplo madeira, metal, particularmente também metal como é empregado nas aplicações dos denominados laqueamento de fio, coil, can ou container, além de plásticos também na forma de laminados, particularmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM e UP (denominações abreviadas segundo DIN 7728T1), papel, couro, produtos têxteis, feltro, vidro, madeira, produtos derivados da madeira e placas de fibra de cimento, componentes eletrônicos ou substratos minerais. Também podem ser laqueados substratos que consistem em diversos dos materiais previamente mencionados, ou substratos já revestidos, como veículos, aviões, ou navios, assim como suas partes, particularmente carrocerias ou partes de componentes. Também é possível trazer a um substrato os agentes de revestimento apenas temporariamente, depois endurecê-lo parcialmente ou completamente, e opcionalmente novamente dissolvê-lo, para preparar laminados.

Para endurecimento solventes podem por exemplo ser totalmente ou parcialmente removidos por aeração.

Em seguida ou ao mesmo tempo podem ser realizados os processos opcionalmente termicamente necessários e os processos de endurecimento fotoquímicos, consecutivamente ou concomitantemente.

Caso necessário o endurecimento térmico pode ocorrer à temperatura ambiente mas também a elevada temperatura, de preferência a 40 até 160°C, de preferência 60 até 130°C, particularmente preferido a 80 até 110°C.

No emprego de fotoiniciadores em e) ocorre o endurecimento por radiação de preferência por atuação de radiação rica em energia, portanto irradiação UV ou luz do dia, por exemplo luz de comprimento de onda 200 até 700 nm ou por irradiação com elétrons de alta energia (irradiação por elétrons, 150 até 300 keV). Como fontes de radiação para luz ou luz UV servem por exemplo lâmpadas de vapor de mercúrio de alta pressão ou de pressão média, sendo que o vapor de mercúrio pode ser modificado por dopagem com outros elementos, como gálio ou ferro. Lâmpadas de laser pulsante (sob a denominação jato (flash) de luz UV), lâmpadas de halogênio ou radiação de excímero são igualmente possíveis. Os irradiadores podem ser equipados quanto ao tipo de construção ou pelo emprego de filtros especiais e/ou refletores, de tal forma que a saída de uma parte do espectro UV é impedida. Por exemplo por motivos da higiene do trabalho pode ser filtrada a irradiação classificada como UV-C, ou UV-C, e UV-B. Os irradiadores podem ser instalados fixos a um local, de modo que o bem a ser irradiado é movido por meio de um dispositivo mecânico pela fonte de irradiação, ou os irradiadores podem ser móveis e o bem a ser irradiado não se movimenta durante a irradiação. A dose de irradiação usualmente suficiente para reticulação no endurecimento por UV situa-se na faixa de 80 até 5000 mJ/cm².

A irradiação pode opcionalmente também ser realizada sob exclusão de oxigênio, por exemplo sob atmosfera de gás inerte ou atmosfera empobrecida de oxigênio. Como gases inertes são apropriados de preferência nitrogênio, dióxido de carbono, gases nobres ou gases de combustão.

Além disso, a irradiação pode ocorrer cobrindo-se o revestimento com meios transparentes para a radiação. Exemplos aqui são por exemplo os laminados plásticos, vidro ou líquidos como água.

5 Dependendo da dose de radiação e condições de endurecimento, o tipo e a concentração do iniciador opcionalmente empregado podem ser variados de modo conhecido pelo especialista.

Particularmente preferido para endurecimento são empregados raios de alta pressão de vapor de mercúrio em instalações de local fixo. Fotoiniciadores são então empregados em concentrações de 0,1 até 10 % em peso, particularmente preferido 0,2 até 3,0 % em peso relativo ao peso do corpo sólido do revestimento. Para endurecimento desses revestimentos 10 prefere-se empregar uma dose de 200 até 3000 mJ/cm², medido no âmbito do comprimento de onda de 200 até 600 nm.

No emprego de iniciadores termicamente ativáveis em d) por 15 aumento da temperatura, a energia térmica pode assim ser introduzida por radiação, condução térmica e/ou convecção sobre o revestimento, sendo que comumente têm emprego radiação infravermelha, raios infra-vermelhos de fácil alcance e/ou fornos.

As espessuras de camadas aplicadas (antes do endurecimento) 20 situam-se tipicamente entre 0,5 e 5000 µm, de preferência entre 5 e 1000 µm, particularmente preferido entre 15 e 200 µm. No emprego de solventes, esses são removidos pelos métodos usuais após a aplicação e antes do endurecimento.

Exemplos

25 Todas as porcentagens referem-se, desde que não indicado de outro modo, a porcentagem em peso.

A determinação do teor de NCO em % foi realizada sob retrotitulação com 0,1 mol/l de ácido clorídrico após reação com butilamina, com base na DIN EN ISO 11909.

30 As medições de viscosidade foram realizadas em um viscosímetro de placa cônica (SM-KP), Viskolab LC3/ISO da fábrica Paar Physica, Ostfildern, Alemanha segundo ISO/DIS 3219:1990.

Espectroscopia - infravermelho foi em filmes líquidos aplicados entre placas de cloreto de sódio em um dispositivo modelo 157 da Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha.

5 A determinação dos teores de estruturas de trîmero, uretdiona, alofanato e uretano no produto final foi determinada por meio de espectroscopia por RNM. Além disso foram tirados espectros de RNM C^{13} de uma amostra em $CDCl_3$ (DPX 400 e AVC 400 da fábrica Bruker, Karlsruhe, Alemanha, com frequência de ressonância 100 MHz, retardo de relaxamento (relaxationsdelay) 4s, 2000 varreduras, tempo de obtenção 1,03 segundos e
10 ângulo de estimulação 30°) e, através de integração de sinais a δ (^{13}C) = 21,4 ppm (1C; NCO), 148,4 ppm (3C, trîmero), 153,5 ppm (1C; alofanato), 156,3 ppm (1C, uretano) e 157,1 ppm (2C; uretdiona), as proporções molares das sub-estruturas.

Teores de monômeros residuais ou componentes de composição voláteis foram analisados por meio de CG (Método com tetradecano como padrão interno, temperatura aberta $110^\circ C$, temperatura do injetor $150^\circ C$, gás veículo hélio, dispositivo: 6890 N, Agilent, Waldbronn, Alemanha, coluna: Restek TA 50, 30 m, 0,32 mm de diâmetro interno, espessura do filme 0,25 μm).

20 A determinação do corpo sólido ocorreu segundo DIN 53216/1 minuta 4/89, ISO 3251

A temperatura ambiente de $23^\circ C$ é denominada TA no momento da realização do teste.

25 Desmodur® N 3400: poliisocianato HDI principalmente contendo estrutura uretdiona, viscosidade 185 mPas/ $23^\circ C$, teor de NCO 21,4 %, produto comercial da Bayer AG, Leverkusen, Alemanha.

Desmorapid®Z: dilaurato de dibutilestanho (DBTL), produto comercial da Bayer AG, Leverkusen, Alemanha.

30 Darocur®1173: Fotoiniciador, produto comercial da Ciba Spezialitätenchemie GmbH, Lampertheim, Alemanha.

Tone®M100: Produto da reação de 2 equivalentes de ϵ -caprolactona com 1 equivalente de acrilato de 2-hidroxietila, teor de OH - 4,97%, viscosidade =

82 m Pas/23°C, produto comercial da Dow, Schwalbach, Alemanha.

Os exemplos 1-3, descrevem a preparação de fenolatos cataliticamente ativos apropriados, que são empregados os exemplos 4-5 para a reação de compostos contendo grupos uretdiona com compostos hidroxila etilenicamente insaturados para formar os respectivos compostos contendo alofanato.

Exemplo 1 Fenolato de tetrabutílamônio-4-(metoxicarbonila)

Em um balão de vidro com resfriador de refluxo, banho de óleo aquecível, agitador mecânico e termômetro interno são introduzidos e bem agitados à temperatura ambiente 38,00 g de metiléster de ácido 4-hidroxibenzóico e 272,92 g de água. Em seguida introduz-se 162,00 g de hidróxido de tetrabutílamônio (40 % em água) e aquece-se a 60°C. A mistura de reação foi agitada por uma hora a 60°C (o conteúdo do balão era claro). Depois a mistura de reação foi resfriada e a água foi destilada sob vácuo, 20 mbar, a 30-45°C. O produto foi então lavado com acetato de butila e secado em estufa de secagem a vácuo a 80°C e 10 mbar. Obteve-se um sólido branco.

Exemplo 2 Tetrabutílamônio-4-formilfenolato

Em um balão de vidro com resfriador de refluxo, aquecível com banho de óleo, agitador mecânico e termômetro interno, introduziu-se à temperatura ambiente 7,64 g de 4-hidroxibenzaldeído e 93,86 g de água e agitou-se bem. Em seguida introduziu-se 40,54 g de hidróxido de tetrabutílamônio (40% em MeOH) e aqueceu-se a 60°C. A mistura de reação foi agitada por uma hora a 60°C (conteúdo do balão era claro). Depois a mistura de reação foi resfriada e o solvente (metanol e água) foi destilado sob vácuo, 20 mbar, a 30-45°C. O produto foi então lavado com acetato de butila e secado em estufa de secagem a 80°C e 10 mbar. Obteve-se um sólido bege esbranquiçado.

Exemplo 3 Salicilato de tetrabutílamônio

Em um balão de vidro com resfriador de refluxo, aquecível com banho de óleo, agitador mecânico e termômetro interno foram introduzidos à temperatura ambiente 35,90 g de etiléster de ácido salicílico e 282,13 g de

água e agitou-se bem. Em seguida introduziu-se 139,98 g de hidróxido de tetrabutílamônio (40% em água) e aqueceu-se a 60°C. A mistura de reação foi agitada por uma hora a 60°C (conteúdo do balão era claro). Depois a mistura de reação foi resfriada e água foi destilada sob vácuo, 20 mbar, a 30-45°C. O resíduo foi extraído em 200 ml de tolueno a 60°C. Em seguida destilou-se novamente. O resíduo foi recristalizado a partir de 50 ml de acetato de butila. O produto foi filtrado, lavado com acetato de butila e secado em estufa de secagem à vácuo a 80°C e 10 mbar. Obteve-se um sólido branco.

Exemplo 4 Aglutinante contendo alofanato de acordo com a invenção

Em um balão com três gargalos com resfriador de refluxo, agitador, funil gotejador e penetração de ar 6 (l/h), aqueceu-se 42,70 g de Desmodur®, 0,15 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e 0,001 g de Desmorapid® a TA (temperatura ambiente) e depois aqueceu-se a 60°C. Gotejou-se lentamente 75,72 g de Tone® M100, sendo que atingiu-se uma temperatura máxima de 70°C. Depois disso a mistura de reação foi mantida a 70°C, até o teor de NCO < 0,2%. Em seguida a mistura de reação foi aquecida a 80°C, e preparou-se uma mistura de 31,05 g de Tone® M100 e gotejou-se 0,37 g do catalisador segundo o exemplo 1. A mistura de reação foi mantida a 80°C até que nenhum grupo uretdiona fosse mais comprovável no espectro IV a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$. Obteve-se um produto claro com uma viscosidade de 9300 mPas/23°C, um teor de NCO de 0 %, um teor de trímero de 6,5 moles %, um teor de alofanato de 32,0 moles %, um teor de uretano de 61,5 moles % e um teor de uretdiona de 0 moles %.

Exemplo 5 Aglutinante contendo alofanato de acordo com a invenção

Em um balão com três gargalos com resfriador de refluxo, agitador, funil de gotejamento e penetração de ar (6l/h) introduziu-se 53,48 g de Desmodur® N3400, 0,08 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol e 0,001 g de Desmorapid® Z a TA e depois aqueceu-se a 60°C.

Gotejou-se lentamente 31,83 g de acrilato de 2-hidróxietila, sendo que uma temperatura máxima de 70°C foi atingida. Depois disso a mistura de reação foi mantida a 70°C, até que o teor de NCO < 0,1%. Em seguida gotejou-se uma mistura de 15,66 g de acrilato de 2-hidróxietila e 0,51 g do

catalisador do exemplo 3. A mistura de reação foi aquecida e mantida a 80°C, até que fosse comprovável no espectro IV a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ após 3,5 h apenas um sinal muito fraco para grupos uretdiona. Adiciona-se 0,10 g de cloreto de benzoíla e resfria-se rapidamente à TA. Determinou-se por cromatografia gasosa, em uma amostra extraída, um teor de acrilato de hidroxietila de 4,15%. Ocorreu a adição de 6,8 g de acrilato de hidroxietila, e agitou-se a 80° C, até que no espectro I.V. a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ nenhum sinal para os grupos isocianato estivesse ainda presente. Determinou-se, em uma amostra extraída gás cromatograficamente, um teor de acrilato de hidroxietila de 0,07%.
10 Obteve-se um produto claro com uma viscosidade de 56500 mPas/23°C e um teor de NCO de 0%.

Exemplo Comparativo V1 Ensaio da Preparação de um Aglutinante contendo alofanato

Os catalisadores descritos na US-A 2003 301 537 13 para a reticulação de tintas em pó de endurecedores contendo grupos uretdiona e compostos de hidroxila poliméricos sem duplas ligações ativadas foram verificados quanto à aptidão:

O exemplo 5 foi repetido com a diferença que, ao invés do catalisador do exemplo 3, agora 0,51 g de hidroxido de tetrabutilamônio foi empregado como catalisador. A mistura de reação foi aquecida e mantida a 80°C, até que fosse comprovável no espectro I. V. a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ após 2 horas apenas um sinal muito fraco para grupos uretdiona. Adicionou-se 0,10 g de cloreto de benzoíla e resfriou-se rapidamente à TA. A mistura de reação turvou-se assim. Determinou-se por cromatografia gasosa em uma amostra extraída um teor de acrilato de hidroxietila com 2,4%. Introduziu-se à mistura de reação 5,20 g de Desmodur N3400 e agitou-se a 70°C, até que no espectro IR a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ nenhum sinal para o grupo isocianato estivesse ainda disponível. O teor de acrilato de hidroxietila em uma amostra extraída foi determinado por cromatografia gasosa como 0,17%. Obteve-se um produto turvo com uma viscosidade de 84000 mPas/23°C e um teor de NCO de 0%.

Exemplo comparativo V2 Ensaio da Preparação de um aglutinante contendo alofanato

Os catalisadores descritos na US-A 2003 301 537 13 para a reticulação de tintas em pó de endurecedores contendo grupos uretdiona e compostos de hidroxila poliméricos sem duplas ligações ativadas foram verificados quanto à aptidão:

5 O exemplo 5 foi repetido com a diferença que, ao invés do catalisador do exemplo 3, agora 0,67 g de hidróxido de tetrabutílamônio foi empregado como catalisador. A mistura de reação foi aquecida e mantida a 80°C, até que fosse comprovável no espectro I. V. a $\nu = 1768 \text{ cm}^{-1}$ após 3 horas apenas um sinal muito fraco para grupos uretdiona. Adicionou-se 0,10
10 g de cloreto de benzoíla e resfriou-se rapidamente à TA. A mistura de reação turvou-se assim fortemente, formou-se um precipitado incolor. Determinou-se por cromatografia gasosa em uma amostra extraída o teor de acrilato de hidroxietila com 1,7%. Introduziu-se à mistura de reação 4,30 g de Desmodur N3400 e agitou-se a 70°C, até que no espectro IR a $\nu = 2272 \text{ cm}^{-1}$ nenhum
15 sinal para o grupo isocianato estivesse ainda disponível. O teor de acrilato de hidroxietila em uma amostra extraída foi determinado por cromatografia gasosa como 0,15%. Obteve-se um produto turvo com uma viscosidade de 92000 mPas/23°C e um teor de NCO de 0%.

Os exemplos comparativos 6 e 7 mostram que, para a reticulação
20 ção de tintas em pó consistindo em endurecedores contendo grupos uretdiona e compostos de hidroxila poliméricos, substâncias apropriadas para uma síntese objetivada de alofanatos a partir de uretdionas e álcoois não são apropriadas. Os produtos assim obtidos são turvos e relativamente altamente viscosos, de modo que não são apropriados para a preparação de revestimentos.

25 Exemplo 6 Formulação de tinta e Tinta

Uma parte do produto do exemplo 5 foi intensamente misturado com 3,0% do Fotoiniciador Darocur® 1173. Por meio de um raspador de osso com uma fenda de 90 μm a mistura foi extraída como um filme fino em uma placa de vidro. Segundo radiação UV (Radiação sob pressão média de mercúrio, IST Metz GmbH, Nürtingen, Alemanha, 750 mJ/cm^2)
30 obteve-se um revestimento duro, transparente, que não foi arranhado por lã de aço (tipo 0/0/0) com uma força dirigida ao filme de 500 g em dez duplos cursos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato, que nos radicais orgânicos ligados ao átomo de oxigênio do grupo alofanato através de duas ligações simples, apresenta compostos com ligações etilenicamente insaturadas ativadas sob atuação de radiação actínica para polimerização, no qual são reagidos
- 5
- A) um ou mais compostos contendo grupos uretdiona com
- B) um ou mais compostos com funcionalidade OH, que apresentam grupos que reagem por polimerização, sob atuação de radiação actínica,
- 10 com compostos etilenicamente insaturados, e
- C) opcionalmente outros compostos reativos perante grupos NCO
- D) na presença de um ou mais compostos contendo grupos fenolato como catalisadores, e
- E) opcionalmente coadjuvantes e aditivos.
- 15
2. Processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos contendo grupos uretdiona do componente A) baseiam-se em diisocianato de hexametileno.
3. Processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que no componente B) são empregados acrilato de 2-hidroxietila e/ou acrilato de 4-hidroxibutila.
- 20
4. Processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato de acordo com uma das reivindicações de 1 até 3, caracterizado pelo fato de que no componente D) como catalisador é empregado fenolato de tetrabutílamônio-4-(metoxicarbonil), fenolato de tetrabutílamônio-2-(metóxi-carbonil), tetrabutílamônio-4-formilfenolato, tetrabutílamônio-4-nitrilfenolato, fenolato de tetrabutílfosfônio-4-(metoxicarbonil), fenolato de tetrabutílfosfônio-2-(metoxicarbonil), tetrabutílfosfônio-4-formilfenolato, salicilato de
- 25
- 30 tetrabutílamônio e/ou salicilato de tetrabutílfosfônio.
5. Processo para preparação de aglutinantes contendo grupos alofanato de acordo com uma das reivindicações de 1 até 4, caracterizado

pelo fato de que as temperaturas de processo importam em 40 até 100°C.

6. Aglutinantes contendo grupos alofanato que reagem com compostos etilenicamente insaturados ativados por radiação actínica para polimerização, que são obteníveis segundo um processo como definido em
5 uma das reivindicações de 1 até 5.

7. Aglutinantes contendo grupos alofanato de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de apresentarem uma viscosidade a 23°C de $\leq 100\ 000$ mPas.

8. Emprego de aglutinantes contendo grupos alofanato como
10 definido na reivindicação 6 ou 7 na preparação de revestimentos, tintas, colas, tintas de impressão, resinas de fundição, massas dentais, massas de emboço, fotorresistores, sistemas de estereolitografia, resinas para materiais compostos e massas de vedação.

9. Agentes de revestimento contendo

- 15 a) um ou mais aglutinantes contendo grupos alofanato como definido na reivindicação 6 ou 7,
b) opcionalmente, um ou mais poliisocianatos com grupos isocianato livres ou bloqueados, que são livres de grupos que reagem sob polimerização com compostos etilenicamente insaturados sob atuação de radiação
20 actínica,
c) opcionalmente outros compostos diferentes daqueles de a), que apresentam grupos que reagem sob polimerização com compostos etilenicamente insaturados sob atuação de radiação actínica, e opcionalmente grupos NCO livres ou bloqueados,
25 d) opcionalmente um ou mais compostos contendo hidrogênio ativo que reagem com isocianatos
e) iniciadores,
f) opcionalmente solventes e
g) opcionalmente coadjuvantes e aditivos.

30 10. Substratos revestidos com revestimentos obteníveis de aglutinantes contendo grupos alofanato como definido na reivindicação 6 ou 7.

RESUMO

Patente de Invenção: **"ALOFANATOS DE BAIXA VISCOSIDADE COM GRUPOS ENDURECÍVEIS POR RADIAÇÃO ACTÍNICA"**.

5 A presente invenção refere-se a produtos de reação de poliisocianatos de baixa viscosidade que contêm grupos ativados, que reagem sob polimerização sob atuação de radiação actínica com compostos etilénicamente insaturados, a um processo para sua preparação, assim como a seu emprego em agentes de revestimento.