



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

(21) **PI0617979-7 A2**



* B R P I O 6 1 7 9 7 9 A 2 *

(22) Data de Depósito: 10/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)

(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/00 2006.01
B05D 7/00 2006.01
C08F 265/04 2006.01
C08L 51/00 2006.01
C09D 151/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS, REVESTIMENTO DE MÚLTIPLAS CAMADAS, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER, SUBSTRATO E MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ACÚMULOS DE FILME NORMAIS**

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 US 60/725,141

(73) Titular(es): E.I Du Pont de Nemours and Company

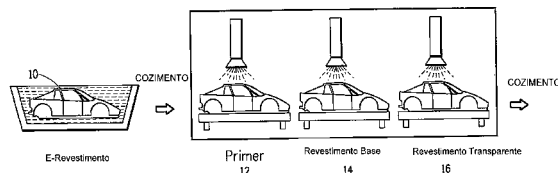
(72) Inventor(es): Delson J. Trindade, Isidor Hazan, Jeffery W. Johnson, Peter W. Uhlianuk, Robert R. Matheson

(74) Procurador(es): Priscila Penha de Barros Thereza

(86) Pedido Internacional: PCT US2006039657 de 10/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044773 de 19/04/2007

(57) Resumo: MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS, REVESTIMENTO DE MÚLTIPLAS CAMADAS, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER, SUBSTRATO E METODO DE OBTENÇÃO DE ACÚMULOS DE FILME NORMAIS A presente invenção refere-se a método de formação de revestimento com múltiplas camadas sobre carroceria de veículo, composto de aplicação de camadas de revestimento de primer, revestimento base e revestimento transparente de forma úmido sobre úmido sobre úmido e cura simultânea das três camadas aplicadas juntas em uma única etapa de cozimento. A camada de primer compreende alginante formador de filme que compreende dois polímeros acrílicos, em que o primeiro é polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é polímero acrílico linear modificado por caprolactona, e agente reticulante selecionado a partir de resina de aminopiasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas, em que a composição é essencialmente livre de partículas de resina de dispersão não aquosa reticuladas, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambas. O revestimento com múltiplas camadas resultante possui excelente aparência estética, resistência a intrusões, resistência a lascas, resistência a queda e acúmulo de filme mesmo quando formado em método de aplicação de três camadas úmidas.



**“MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS
CAMADAS, REVESTIMENTO DE MÚLTIPLAS CAMADAS, COMPOSIÇÃO
DE REVESTIMENTO DE PRIMER, SUBSTRATO E MÉTODO DE
OBTENÇÃO DE ACÚMULOS DE FILME NORMAIS”**

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

5

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C. §119 do Pedido Provisório Norte-Americano com número de série 60/725.141, depositado em sete de outubro de 2005.

CAMPO DA INVENÇÃO

10

A presente invenção refere-se a um método de formação de revestimento de múltiplas camadas sobre uma carroceria automotiva ou parte desta e, particularmente, a um método de formação de revestimento com múltiplas camadas com o qual pode-se obter uma boa aparência de acabamento por meio de cozimento das camadas de primer, revestimento base e revestimento transparente, ao mesmo tempo, bem como a uma composição

15

de primer que possui excelente resistência a vazamento interfacial com o revestido superior e pode ser utilizada no método acima.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

20

Sistemas de revestimento para automóveis normalmente compreendem uma série de revestimentos aplicados a substrato de aço. Tipicamente, o aço é tratado com camada de fosfato à prova de corrosão e, em seguida, aplica-se primer de eletrorevestimento catódico para proteção adicional contra a corrosão. Primer de superfície (também conhecido como primer resistente a lascas, primer ou carga de primer) é utilizado em seguida para amaciar a superfície para revestimento superior e também para fornecer

25

resistência a lascas por pedras ao sistema de revestimento durante o processo normal de direção. Em seguida, é aplicado sistema de revestimento superior, às vezes na forma de revestimento colorido isolado, mais freqüentemente

agora na forma de revestimento base com pigmentos de flocos ou coloração sólida seguidos por revestimento claro protetor transparente, para proteger e preservar as qualidades estéticas atrativas do acabamento sobre o veículo, mesmo mediante exposição prolongada ao ambiente ou condições climáticas.

5 A formação de revestimento do revestimento base e do revestimento transparente normalmente é atingida por meio de aplicação úmido sobre úmido, ou seja, o revestimento transparente é aplicado ao revestimento base sem cozimento do revestimento base antes da aplicação de revestimento transparente (embora o revestimento base possa ser seco por ignição por curto
10 período de tempo à temperatura ambiente antes da aplicação de revestimento transparente) e, em seguida, cozimento subsequente do revestimento base e do revestimento transparente ao mesmo tempo para formar acabamento seco e curado. No método convencional de formação do filme de revestimento com múltiplas camadas, a camada de primer de superfície subjacente, entretanto, é
15 cozida antes de receber revestimento superior com revestimento base e revestimento transparente. Historicamente, primers cozidos vêm sendo utilizados não apenas para fornecer superfície macia sobre a qual o revestimento superior é aplicado, mas também para evitar vazamento interfacial ou intermistura com o revestimento base sobrejacente e evitar danos
20 à aparência do acabamento de revestimento superior geral. Resistência a intermistura (às vezes denominada resistência a intrusões) é especialmente importante para a aparência de acabamentos metálicos vistosos que são muito populares hoje em dia em automóveis e caminhões. Qualquer distúrbio da orientação de flocos de pigmentos metálicos em revestimentos base metálicos
25 após a aplicação sobre o primer de superfície prejudicará o efeito metálico do acabamento. Deve-se, portanto, tomar cuidado para garantir que os flocos de pigmentos metálicos não sejam danificados após a pintura.

Nos últimos anos, também se desejou fortemente reduzir a carga

ambiental ou o impacto de instalações de montagem de automóveis reduzindo as emissões de VOC (compostos orgânicos voláteis) e CO₂ (dióxido de carbono) geradas por cabines de pintura em operação e fornos de cozimento. Isso gerou o uso de teor reduzido de solvente na tinta e o desenvolvimento de sistemas de tinta úmida de três camadas que possibilitam a aplicação de primer de superfície, revestimento base e revestimento transparente úmido sobre úmido continuamente antes que sejam todos curados de uma vez em um único cozimento. Com este processo de aplicação simplificado, é possível eliminar a cabine de pintura de primer separada e o forno de primer, o que também resulta em economias de custo substanciais para os fabricantes de automóveis. As dificuldades técnicas desta simplificação de processo, entretanto, têm sido significativas. Vazamento interfacial e aparência estética, bem como propriedades de filme tais como resistência a lascas, por exemplo, ainda são preocupações significativas.

Foram realizadas tentativas de abordar os problemas acima modificando-se a formulação da composição de revestimento de primer. A Patente Norte-Americana nº 6.863.929 de Watanabe et al descreve método de formação de revestimento automotivo com múltiplas camadas que utiliza processo de tinta úmida de três camadas (também denominado processo "úmido três" ou "três revestimentos e um cozimento"), em que revestimento de primer de melamina e poliéster padrão é formulado para também conter partículas de polímero acrílico, nomeadamente na forma de polímeros de dispersão não aquosa (NAD) internamente reticulados ou partículas de microgel internamente reticulado. Estas partículas destinam-se a aumentar o parâmetro de solubilidade e viscosidade entre o primer de superfície e o revestimento base para evitar intermistura na superfície intermediária entre as camadas revestidas. O uso desses sistemas preenchidos com partículas, entretanto, também sofre algumas desvantagens.

As micropartículas também tendem, por exemplo, a criar lacunas na superfície do primer úmido, em que o revestimento base pode ainda fluir e intermisturar-se, resultando em defeitos na aparência estética tais como perda de maciez, lustro, brilho superior e/ou efeito metálico. A queda destes revestimentos, especialmente sobre painéis verticais, tais como portas, pára-lamas, painéis oscilantes etc., também é problema. Estes sistemas preenchidos com partículas também não são capazes de manter construções de filme seco em níveis comerciais normais. Estes acúmulos devem, portanto, ser reduzidos para permitir a migração da partícula de microgel ou NAD para a superfície intermediária. Além disso, filmes finos são impedimento, pois tendem a submeter a camada de primer eletrorevestido de proteção à corrosão subjacente a transmissão de luz UV excessiva e deterioração. Revestimento fino, filmes finos ou regiões de filmes finos também são inadequados para propriedades mecânicas e aparência visual do acabamento geral.

Existe ainda, portanto, a necessidade de encontrar forma mais eficaz de evitar a intermistura do primer de superfície e camadas de revestimento base e revestimento transparente quando aplicadas de forma úmido sobre úmido sobre úmido (ou seja, úmido 3), possibilitar a eliminação do processo de cozimento de primers e reduzir o impacto ambiental do sistema de revestimento, mantendo ao mesmo tempo acúmulos de filme ou revestimento, aparência geral tal como alto brilho e distinção de imagem e propriedades de filme do sistema de revestimento.

A presente invenção possui as características desejáveis mencionadas acima.

25

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

É descrito no presente um método de formação de revestimento de múltiplas camadas, em que o mencionado revestimento de múltiplas camadas compreende seqüencialmente a aplicação de uma camada de

composição de revestimento de primer, aplicação de uma camada de composição de revestimento base e uma camada de composição de revestimento transparente sobre um substrato; e cura simultânea das três camadas aplicadas, por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: um aglutinante formador de filme, um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, um pigmento, em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100, em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 50 a 90% em peso, com base no peso do aglutinante, de um componente de polímero acrílico formador de filme que compreende dois polímeros acrílicos, em que o primeiro é um polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é um polímero acrílico linear modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em uma razão em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5; e

(b) 10 a 50% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, poliisocianato bloqueado ou sua mistura.

Também é descrito no presente um revestimento de múltiplas camadas que compreende: um primer de superfície; um revestimento base pigmentado; e um revestimento transparente aplicado sobre o revestimento base, em que o primer de superfície é o revestimento de múltiplas camadas preparado por meio do método acima.

A presente invenção refere-se ainda a uma composição de revestimento de primer que compreende um aglutinante formador de filme, um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, pigmento(s), em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100; em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 50 a 90% em peso, com base no peso do aglutinante, de

um componente de polímero acrílico formador de filme, que compreende dois polímeros acrílicos, em que o primeiro é um polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é um polímero acrílico linear modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em uma razão em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5; e

(b) 10 a 50% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas.

Também é descrito no presente um substrato revestido com uma camada seca e curada da composição acima, de acordo com a presente invenção.

Ainda, a presente invenção refere-se a um método de obtenção de acúmulos de filme normais sobre um substrato automotivo utilizando um sistema de tinta úmido de três camadas sem cozimento de primer, em que o método compreende: (a) aplicação de uma composição de primer de superfície de acordo com a presente invenção a um substrato; (b) aplicação de uma composição de revestimento base úmido sobre úmido sobre o mencionado primer de superfície; (c) aplicação de uma composição de revestimento transparente úmido sobre úmido sobre o mencionado revestimento base; e (d) cura das três camadas em peso aplicadas juntas em um único cozimento.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Fig. 1 é diagrama esquemático de processo de aplicação de tinta úmida em três camadas de acordo com a presente invenção.

A Fig. 2 é diagrama esquemático de processo de revestimento automotivo convencional que requer cabine de pulverização de primers separada e processo de cozimento de primers.

A Fig. 3 é gráfico que exhibe a aparência de painel cozido horizontalmente revestido por meio do processo de acordo com a presente invenção.

A Fig. 4 é gráfico que exhibe a aparência de painel cozido verticalmente revestido por meio do processo de acordo com a presente invenção.

5 A Fig. 5 é gráfico que exhibe dupla tonalidade (efeito metálico) de painel cozido horizontalmente revestido por meio do processo de acordo com a presente invenção.

As Figs. 6A, 6B e 6C são micrografias em ampliação de 100x que exibem vistas em seção cruzada de painéis revestidos por meio do processo de acordo com a presente invenção, em comparação com processo de cozimento de primer convencional e também em comparação com processo 10 úmido três similar ao de acordo com a presente invenção, mas utilizando primer de cozimento comercial.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece método e composição de 15 revestimento de primer para a formação de revestimento com múltiplas camadas, que é capaz de controlar a intermistura de camadas de tinta adjacentes, e vazamento interfacial, e inversão na superfície intermediária entre cada camada revestida quando revestimento de primer, revestimento base e revestimento transparente são aplicados seqüencialmente entre si de 20 forma úmido sobre úmido (ou seja, úmido sobre úmido sobre úmido) sobre substrato antes de serem cozidos juntos, atendendo ainda às exigências atuais de desempenho tais como boa aparência, desempenho contra lascas e acúmulos de filme.

Mais especificamente, a presente invenção fornece método de 25 formação de revestimento com múltiplas camadas com aparência e qualidade automotiva sobre substrato sem a necessidade de cozimento de primer e a necessidade de reduzir acúmulos de filme abaixo dos níveis comerciais normais, que compreende as etapas de aplicação seqüencial de camada de

composição de revestimento de primer, camada de composição de revestimento base e camada de composição de revestimento transparente de forma úmido sobre úmido sobre substrato automotivo, tal como sobre toda a carroceria do corpo ou sua parte, preferencialmente sobre a qual formou-se filme revestido por eletrodeposição, e cura simultânea das três camadas aplicadas por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: aglutinante de formação de filme e veículo líquido orgânico e, opcional mas preferencialmente, pigmento(s), em que o aglutinante contém cerca de:

10 (a) 50 a 90% em peso, com base no peso do aglutinante, de componente de polímero acrílico formador de filme que compreende dois polímeros acrílicos como polímeros de controle interfacial, em que o primeiro é polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é polímero acrílico linear modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em razão em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5, preferencialmente cerca de 75:25 a 25:75; e

 (b) 10 a 50% em peso, com base no peso do aglutinante, de agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas; e

20 em que a composição preferencialmente é essencialmente livre a totalmente livre de NADs reticulados, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambas.

 A composição também é preferencialmente formulada na forma de composição com baixo VOC e alto teor de sólidos que contém teor de sólidos total de cerca de 40 a 70% em peso no momento da aplicação.

 A presente invenção é baseada no fato de que o uso de certos polímeros acrílicos lineares e ramificados modificados por caprolactona com peso molecular relativamente alto na composição de primer, ambos os quais

servem de polímeros de controle interfacial, permite que a composição evite efetivamente a intermistura das camadas de primer e revestimento base quando o revestimento base que se segue é aplicado sobre o primer de forma úmido sobre úmido, fornecendo ainda ao mesmo tempo aparência estética e propriedades de filme tais como resistência a lascas, teor de sólidos e acúmulos de filme iguais aos de primers cozidos convencionais.

A presente invenção também fornece composição de revestimento de primer com base em solvente com alto teor de sólidos que compreende os ingredientes (a) e (b) mencionados acima, para uso no método de formação de revestimento com múltiplas camadas mencionado acima. O comportamento do primer definido acima permite altos acúmulos de filme, excelente aparência tal como alto brilho, distinção de imagem e efeito visual desejado (tal como metálico ou perolado) e excelente resistência a lascas (avaliação mínima de 5 utilizando SAE J-400), apesar da ausência de cozimento de primers.

Também é incluído no escopo da presente invenção substrato, tal como carroceria de veículo ou sua parte, revestido por meio do método e com a composição de revestimento descrita no presente.

A presente invenção é especialmente útil para acabamento de toda a carroceria exterior de automóveis e caminhões e suas partes.

No presente relatório descritivo, utiliza-se uma série de termos e abreviações. São fornecidas as definições a seguir.

“Úmido sobre úmido” indica a aplicação de revestimento sobrejacente a revestimento subjacente sem cura (ou seja, cozimento) ou secagem completa do revestimento subjacente.

“Úmido sobre úmido sobre úmido”, também utilizado de forma intercambiável no presente com “úmido de três camadas”, “úmido três” e “três revestimentos e um cozimento”, indica que a camada de primer, camada de

revestimento base e camada de revestimento transparente são aplicadas sucessivamente de forma úmido sobre úmido.

“Essencialmente livre”, com relação ao revestimento de primer, deverá indicar que a composição de revestimento de primer contém menos de 1% em peso, preferencialmente 0% em peso, do componente especificado, com base no peso total da composição.

“Composição com alto teor de sólidos” indica composição de revestimento líquida com base em solvente com baixo teor de solvente que contém teor de sólidos total no momento da aplicação de pelo menos 40%, preferencialmente na faixa de 40 a 70%, percentuais em peso com base no peso total da composição. Dever-se-á compreender que “sólidos totais” indica a quantidade total de componentes não voláteis na composição, muito embora alguns dos componentes possam ser líquidos não voláteis em vez de sólidos à temperatura ambiente.

“Polímero acrílico modificado por caprolactona” indica polímero acrílico estendido por poliéster que tenha sido estendido com caprolactona tal como ípsilon-caprolactona. A extensão da cadeia de poliéster pode encontrar-se em extremidade de cadeia ou em qualquer outro ponto ao longo da cadeia principal acrílica. Naturalmente, os técnicos no assunto compreenderiam que outras lactonas cíclicas podem ser utilizadas no lugar de caprolactona e pretende-se que sejam incluídas na presente definição, a menos que indicado em contrário.

“Não gelificado” ou “substancialmente não gelificado”, com relação ao polímero acrílico ramificado, indica produtos de reação que são substancialmente livres de retícula e que possuem viscosidade intrínseca mensurável quando dissolvidos em solvente apropriado para o polímero. Conforme bem conhecido na técnica, a viscosidade intrínseca de polímero é determinada por meio de plotagem da viscosidade reduzida contra a

concentração e extrapolação até concentração zero. Produto de reação gelificado possui essencialmente peso molecular infinito e freqüentemente possuirá viscosidade intrínseca que é alta demais para ser medida.

5 “Composição com baixo VOC” indica composição de revestimento que contém menos de cerca de 0,6 kg de solvente orgânico por litro da composição, preferencialmente na faixa de menos de cerca de 0,42 kg de solvente orgânico por litro, conforme determinado com base no procedimento fornecido em ASTM D3960.

A presente invenção fornece meio simples e eficiente de produção
10 de polímeros acrílicos ramificados substancialmente não gelificados com alto peso molecular ou de produção de polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona substancialmente não gelificados. Ambos são às vezes denominados no presente polímeros acrílicos “altamente ramificados”, “hiper ramificados” ou “ramificados”. Estes polímeros acrílicos ramificados possuem
15 viscosidade mais baixa que os seus análogos lineares. Estes polímeros acrílicos ramificados são particularmente úteis na formulação de composições de revestimento líquidas com alto teor de sólidos (baixo VOC), particularmente primers automotivos com alta qualidade ou acabamentos de revestimento superior tais como revestimentos base ou revestimentos transparentes que
20 ainda possuem viscosidades úteis à temperatura ambiente para aplicação prática em equipamento padrão, tal como o equipamento de pulverização convencional encontrado em instalações de montagem de automóveis, sem a necessidade de diluição adicional do polímero produzido desta forma com solvente para manter a viscosidade dentro de limites práticos.

25

CAMADA REVESTIDA COM PRIMER:

No presente método de formação de revestimento de múltiplas camadas, emprega-se composição de revestimento de primer de superfície inovadora que possui a capacidade de evitar a intermistura da camada

revestida superior quando aplicada úmido sobre úmido sobre ela. Este primer de superfície, carga de primer ou primer resistente a lascas, denominado a seguir "primer", pode ser utilizado no método de tinta úmida de três camadas descrito no presente sem sacrificar boa aparência terminada, bom desempenho
5 de lascas e bons acúmulos de filme.

A composição de primer com base em solvente não é apenas útil em processo de aplicação úmido sobre úmido, mas pode ser formulada para que possua baixo teor de VOC (teor de orgânicos voláteis), pode ser formulada em composição cinza ou colorida que seja de fácil ocultação, forma
10 acabamentos que são duros mas ainda flexíveis, possui excelente adesão a uma série de substratos tais como aço enrolado frio, aço fosfatado, aço fosfatado coberto com primer de eletrorevestimento aplicado por meio de eletrorevestimento, substratos plásticos que podem receber primer inicial ou não recebem primer tais como fibra de vidro reforçada por poliéster, uretanos
15 moldados por injeção de reação, poliamidas parcialmente cristalinas e outros substratos plásticos e fornece superfície à qual se aderirão revestimentos superiores convencionais.

A composição de primer é particularmente útil sobre os substratos mencionados acima, pois ela pode ser utilizada como camada de superfície ou
20 carga para cobrir imperfeições em superfícies de substratos plásticos e metálicos com primer. O eletrorevestimento de substratos metálicos com primer freqüentemente resulta, por exemplo, em acabamento que possui pequenas imperfeições e esta composição pode ser aplicada para formar acabamento macio e brilhante que é livre de imperfeições. Além disso,
25 substratos plásticos tais como SMC (composto de modelagem de folhas) que é poliéster reforçado com fibra de vidro contém muitas imperfeições de superfície e deve ser revestido com primer de superfície.

A composição de primer inovadora de acordo com a presente

invenção geralmente contém aglutinante formador de filme e veículo líquido orgânico volátil, que normalmente é solvente para o aglutinante. Geralmente se deseja que a composição seja formulada na forma de composição com baixo VOC. Conseqüentemente, para composições com baixo VOC, a composição de primer contém tipicamente teor de aglutinante de formação de filme de cerca de 40 a 85% em peso e, conseqüentemente, cerca de 15 a 60% em peso de veículo líquido orgânico volátil. Geralmente, a composição também contém pigmentos em razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100.

Conforme indicado acima, a parte de formação de filme da composição de primer de acordo com a presente invenção é denominada "aglutinante" ou "sólidos aglutinantes". O aglutinante geralmente inclui todos os componentes de formação de filme que contribuem para a parte orgânica sólida da composição curada. Geralmente, catalisadores, pigmentos e aditivos químicos não poliméricos tais como estabilizantes descritos a seguir não são considerados parte dos sólidos aglutinantes. Sólidos não aglutinantes diferentes de pigmentos normalmente não representam mais de cerca de 5 a 15% em peso da composição. No presente relatório descritivo, a expressão "aglutinante" ou "sólidos aglutinantes" designa o polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona formador de filme, o agente reticulante de melamina ou poliisocianato e todos os demais componentes de formação de filme opcionais, conforme descrito adicionalmente abaixo.

Em realização preferida, o aglutinante ou componente formador de filme utilizado na composição geralmente compreende cerca de 50 a 90% em peso dos dois polímeros acrílicos mencionados acima, em que o primeiro é polímero acrílico linear modificado por caprolactona e o segundo é polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em razão em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5,

preferencialmente cerca de 75:25 a 25:75, de preferência ainda maior 50:50, e cerca de 10 a 50% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto. Dever-se-á compreender que agente reticulante de poliisocianato bloqueado pode ser utilizado para substituir o aminoplasto, no todo ou em parte, se
5 desejado. Poliisocianatos bloqueados são conhecidos, entretanto, por aumentar o custo geral da composição e, portanto, são menos desejáveis. Para a maior parte dos usos, a composição contém tipicamente cerca de 65 a 75% em peso dos dois polímeros acrílicos e de 25 a 35% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto. Cada um dos primeiro e segundo
10 polímeros pode conter opcionalmente monômeros funcionais adicionais para retícula aprimorada.

Embora sem desejar restrições à teoria, acredita-se que os polímeros acrílicos acima ajam como polímero de controle interfacial e, desta forma, evitem a intermistura do primer úmido e camadas de revestimento base por meio de (1) redução suficiente da permeabilidade do primer para evitar
15 vazamento, mas ainda mantendo viscosidade suficientemente baixa para permitir aplicação fácil tal como por meio de pulverização, sem a necessidade de empregar quantidade apreciável de solventes voláteis e/ou por meio de (2) seleção de química, principalmente química acrílica, que é preferencialmente imiscível com a camada se segue, que é a camada de revestimento base. O
20 polímero linear também fornece boas propriedades físicas que são desejadas para acabamentos automotivos tais como resistência a lascas e adesão entre camadas, enquanto o polímero ramificado fornece a boa aparência e fluxo necessário para revestimentos automotivos, de forma que pode resultar
25 acabamento de alta qualidade que necessita cozer em primeiro lugar o primer.

O primeiro polímero acrílico utilizado no presente é polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona substancialmente não gelificado. O polímero possui Mw (peso molecular ponderal médio) de cerca de

10.000 a 150.000, de maior preferência na faixa de cerca de 30.000 a 120.000, teor de monômeros de hidroxila e/ou carboxila de cerca de 1 a 65% em peso; e moles de caprolactona de cerca de 0,25 a 6 por mol de hidroxila e/ou carboxila na mistura sendo polimerizada, preferencialmente cerca de 2 moles de
5 caprolactona por mol de hidroxila. Em realização preferida, o polímero é essencialmente livre de grupos funcionais carboxila.

Todos os pesos moleculares descritos no presente são determinados por meio de cromatografia de permeação de gel utilizando poliestireno como padrão.

10 A fim de formar o polímero acrílico modificado por caprolactona ramificado desejado, o polímero é preferencialmente composto de caprolactona e pelo menos dois tipos de monômeros etilenicamente insaturados, nomeadamente 1) pelo menos um monômero monoacrílico e 2) pelo menos um monômero diacrílico ou metacrílico. Opcionalmente, o polímero pode conter
15 adicionalmente 3) pelo menos um monômero monometacrílico, desde que não exceda 40% em peso da mistura de reação total. Em realização preferida, a mistura de monômeros contém não mais de 30% em peso de monômeros diacrílicos e/ou dimetacrílicos no total, para minimizar a formação de gel sob as condições de reação descritas acima.

20 Parte das estruturas de monômeros etilenicamente insaturadas mencionadas acima também deverá conter grupo carboxila e/ou hidroxila ou outro grupo que contém hidrogênio ativo capaz de reagir com o monômero de caprolactona, a fim de estender a cadeia do polímero com a lactona e também fornecer funcionalidade de retícula ao polímero. Grupos hidroxila são geralmente preferidos. Exemplos de monômeros monoetilenicamente insaturados que contém hidroxila e podem ser utilizados para introduzir esses grupos hidroxila são acrilatos de hidroxialquila e metacrilatos de hidroxialquila, tais como: acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 3-

hidroxipropila, acrilato de 4-hidroxibutila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 3-hidroxipropila e metacrilato de 4-hidroxibutila. Outro exemplo de monômero de (meta)acrilato hidroxil funcional que é útil no presente é aquele que já tenha reagido com caprolactona tal como
5 Tone M-100®, produto da Union Carbide que é o produto de reação de um mol de acrilato de 2-hidroxietila com dois moles de ípsilon-caprolactona.

Exemplos de monômeros monoetilenicamente insaturados que contêm carboxila são: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido crotônico. A quantidade de funcionalidade
10 hidroxila e/ou carboxila pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas. Em realização preferida, até 65% em peso, preferencialmente de 5 a 40%, de maior preferência de cerca de 10 a 20% em peso da mistura de monômero contêm funcionalidade hidroxila e/ou carboxila para permitir que o polímero tenha cadeia estendida e possua a funcionalidade de retícula
15 desejada, alto peso molecular e resistência à intermistura ou intrusões mas viscosidade ainda suficientemente baixa.

Opcionalmente, além dos grupos hidroxila e/ou carboxila mencionados acima, o polímero acrílico modificado por caprolactona pode conter grupos funcionais adicionais (até cerca de 65% em peso de monômeros
20 funcionais na mistura de monômeros) tais como amino, carbamato, alcóxi silano como trimetóxi silano, epóxi e similares), para proporcionar funcionalidade de retícula adicional ao polímero e aumentar a integridade de filme do revestimento curado. Naturalmente, a quantidade de grupos funcionais pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas. Estes grupos funcionais podem
25 ser introduzidos por meio do emprego de monômero funcional que contém o grupo desejado no processo de polimerização ou por meio de pós-reação de polímero de acordo com a presente invenção para introduzir a funcionalidade adicional desejada, como será evidente para os técnicos no assunto.

Exemplos desses monômeros funcionais são monômeros que contêm silano, particularmente alcóxi silanos tais como gama-acriloxipropil trimetoxissilano, gama-metacriloxipropil trimetoxissilano (Silquest® A-174 da Crompton) e gama-metacriloxipropiltris(2-metoxietóxi) silano. Exemplos de monômeros que contêm amina úteis são metacrilato de N, N-dimetilaminoetila (amina terciária), acrilato de N, N-dimetilaminoetila (amina terciária), metacrilato de N-t-butilaminoetila (amina secundária), acrilato de N-t-butilaminoetila (amina secundária), cloridrato metacrilato de 2-aminoetila (amina primária) e similares. Exemplos de monômeros que contêm epóxi úteis são metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila e qualquer monômero acrílico com grupo hidroxila que possa ser reagido com epicloridrina para produzir os monômeros que contêm grupo epóxi. Exemplos de monômeros que contêm carbamato úteis incluem adutos de álcoois alifáticos com metacrilato de 2-isocianatoetila. Métodos de preparação de acrílicos funcionalizados com carbamato são bem conhecidos na técnica e descritos, por exemplo, em EP 0.594.142 B1 e EP 0.719.795 B1, cujos relatórios descritivos são incorporados ao presente como referência.

Tipicamente, o restante dos monômeros etilenicamente insaturados na mistura de monômeros será de monômeros não funcionais que não contêm grupos ácido carboxílico, grupos hidroxila ou outros grupos funcionais reativos ou reticuláveis.

Exemplos de monômeros metacrílicos e monoacrílicos não funcionais são acrilatos e metacrilatos de alquila, tais como: acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de isopropila, acrilato de butila, acrilato de isobutila, acrilato de hexila, acrilato de 2-etil hexila, acrilato de nonila, acrilato de laurila, acrilato de estearila, acrilato de ciclohexila, acrilato de isodecila, acrilato de propila, acrilato de fenila, acrilato de isobornila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de t-butila, metacrilato de hexila, metacrilato de 2-etil hexila, metacrilato de nonila,

metacrilato de laurila, metacrilato de estearila, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de isodecila, metacrilato de propila, metacrilato de fenila, metacrilato de isobornila e similares, ou outros componentes tais como estireno ou estireno substituído, tais como metil estireno, acrilonitrila e metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e similares.

Exemplos de monômeros diacrílicos e metacrílicos para uso como comonômero na mistura de monômeros para fornecer ramificação são diésteres de ácidos acrílico e metacrílico, tais como: diacrilato e dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de dietilenoglicol, diacrilato e dimetacrilato de trietilenoglicol, diacrilato e dimetacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 2,2-dimetilpropanodiol, diacrilato e dimetacrilato de tripropileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de 1,3-butileno glicol. Diacrilatos e dimetacrilatos de uretano podem também ser utilizados, pois eles proporcionam, em aplicações de revestimento, maior flexibilidade para a camada de revestimento curada e redução da fragilidade, quando utilizados na proporção correta com os demais ingredientes essenciais em aplicações de revestimento. Os monômeros de uretano podem ser produzidos por meio de qualquer dos métodos conhecidos dos técnicos no assunto. Dois métodos típicos são 1) reação de diisocianato com acrilato que contém hidróxi ou metacrilato que contém hidróxi, tal como acrilato de 2-hidroxietila ou metacrilato de 2-hidroxietila; e 2) reação de acrilato de isocianatoalquila ou metacrilato de isocianato com diol apropriado. Alguns dos monômeros dietilenicamente insaturados, como se pode observar a partir da lista destes monômeros acima, podem também conter grupo funcional, tal como qualquer dos relacionados acima, para proporcionar funcionalidade de retícula ao polímero.

Conforme mencionado acima, o polímero pode também conter alguns monômeros monometacrílicos. Quando esses monômeros são

empregados na reação de polimerização de radicais livres, entretanto, deseja-se que a quantidade total de monômeros monometacrílicos na mistura de monômeros não exceda cerca de 40% em peso. Quantidades mais altas podem ser utilizadas mas, em quantidades que excedem 40% em peso, esses monômeros começam a interferir com o mecanismo de ramificação (ou a chamada “mordedura para trás” descrita a seguir) e, desta forma, resultam em polímero com grau de ramificação mais baixo, conforme demonstrado por forte aumento da viscosidade, o que é indesejável. Os produtos formados nessas concentrações são muito viscosos e de difícil manipulação.

10 Além disso, dentre os monômeros monoacrílicos e metacrílicos relacionados acima, geralmente se deseja incluir (até cerca de 70% em peso da mistura de monômeros) pelo menos um monômero volumoso selecionado a partir do grupo que consiste de (meta)acrilato de isobornila, (meta)acrilatos de butila (todos os isômeros), (meta)acrilato de etil hexila (todos os isômeros), 15 (meta)acrilato de ciclohexila ou mistura desses monômeros, preferencialmente para aumentar a resistência a intermistura ou intrusões da composição de revestimento com camadas de revestimento sobrejacentes aplicadas úmido sobre úmido sobre elas.

Além disso, como o uso final pretendido do produto de polímero ramificado encontra-se em composição de revestimento de primer com alto teor de sólidos, a quantidade de monômero(s) diacrílico(s) ou dimetacrílico(s) geralmente não excederá 30% em peso do total de mistura de monômeros para evitar gelificação, embora isso possa variar dependendo dos monômeros diacrílicos ou metacrílicos específicos empregados, bem como a composição 25 da mistura de monômeros.

Em realização preferida, o polímero acrílico ramificado é composto de monômeros polimerizados de primeiro monômero de acrilato que é acrilato de isobornila, acrilato de butila (todos os isômeros), acrilato de etil

hexila (todos os isômeros) ou acrilato de ciclohexila, ou mistura destes monômeros, e segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, ou monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas desses monômeros, monômero de diacrilato ou dimetacrilato ou mistura desses monômeros, e caprolactona polimerizada a ele enxertada, em que os grupos hidroxila e/ou carboxila, no todo ou em parte, são reagidos com caprolactona para formar a cadeia de enxerto de lactona sobre o polímero acrílico ramificado antes, durante ou depois da polimerização de radicais livres.

10 Polímero acrílico ramificado especialmente preferido contém cerca de 40 a 98% em peso do primeiro acrilato, 1 a 30% do segundo acrilato ou metacrilato e 1 a 30% em peso do diacrilato ou dimetacrilato. Naturalmente, o percentual total de monômeros no polímero é igual a 100% e, portanto, caso se empregue quantidade igual ou próxima do máximo de monômero específico, as quantidades relativas dos monômeros restantes devem ser proporcionalmente reduzidas.

Polímero acrílico ramificado particularmente preferido contém os componentes a seguir nas faixas de percentuais acima: acrilato de isobornila, metacrilato de hidróxi etila e diacrilato de 1,6-hexanodiol, em que os grupos hidroxila são reagidos com caprolactona, preferencialmente ípsilon-caprolactona, para formar o enxerto de lactona sobre o polímero ramificado.

Naturalmente, podem também ser utilizadas outras lactonas cíclicas, como serão evidentes para os técnicos no assunto. Além de ípsilon-caprolactona, algumas das lactonas apropriadas incluem gama-caprolactona; gama-butirolactona; gama-valerolactona; delta-valerolactona; gama-butirolactona; e lactonas dos ácidos hidróxi carboxílicos correspondentes, tais como ácido glicólico; ácido láctico; ácidos 3-hidroxicarboxílicos, tais como ácido 3-hidroxiopropiônico, ácido 3-hidroxiбутírico, ácido 3-hidroxi-valérico e ácido

hidroxipiválico. O de maior preferência destes, entretanto, é ípsilon-caprolactona.

O polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona descrito acima pode ser preparado por meio de uma série de métodos de
5 polimerização de soluções em que os monômeros são misturados com meio de reação líquido, iniciador de polimerização de radicais livres, opcionalmente caprolactona, opcionalmente monômero modificado por caprolactona, opcionalmente catalisador para a caprolactona e, opcionalmente, agente de transferência de cadeias e aquecidos até temperatura relativamente alta de
10 tipicamente pelo menos 130 °C, preferencialmente pelo menos 150 °C, de maior preferência pelo menos 160 °C, por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente por duas a oito horas para formar polímero ramificado substancialmente não gelificado. Geralmente, sob temperaturas de menos de 130 °C, a quantidade de retícula interna aumenta e
15 a quantidade relativa de subprodutos também aumenta. Além disso, sob temperatura de reação baixa demais, a viscosidade da mistura de reação aumenta rapidamente até ponto em que a mistura de reação é viscosa demais para agitação e a reação é de difícil controle e necessita ser encerrada. Quando a caprolactona não é incluída neste processo, ela é adicionada ao
20 polímero acrílico previamente formado junto com catalisador de polimerização para a caprolactona e aquecida a 75 °C até 165 °C por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente por duas a oito horas para formar polímero.

Conforme indicado acima, a parte de polimerização de radicais
25 livres do processo utilizado no presente para formar a estrutura de polímero acrílico ramificado pode ser conduzida utilizando métodos convencionais, tais como por meio de aquecimento dos monômeros na presença de iniciadores e/ou catalisadores e solventes variáveis, com a ressalva de que a temperatura

de reação durante a polimerização deve ser suficientemente alta (ou seja, geralmente mais de 130 °C) para induzir ramificação sem causar a gelificação do polímero.

Embora sem desejar limitações a nenhum mecanismo específico, acredita-se que o processo de polimerização de radicais livres sob alta temperatura utilizado no presente envolva a chamada “mordedura para trás”, que evita a gelificação da mistura de monômeros. No processo de polimerização descrito, acredita-se que a abstração de hidrogênio com cadeia principal metina ocorra para gerar radical terciário que gera a formação de ponto de ramificação e, por fim, polímero ramificado por meio de adição de monômeros subsequente. Acredita-se que a abstração do hidrogênio a partir da cadeia principal ocorra por meio de transferência de cadeias intramoleculares ou a chamada mordedura para trás, que melhor representa a ramificação observada, ao contrário da formação de polímero gelificado, como se esperaria que normalmente ocorresse em polimerização de radicais livres clássica que utiliza quantidades maiores que as insignificantes de monômeros de diacrilato ou dimetacrilato. Essas reações de mordedura para trás em polimerização de acrilato sob alta temperatura são descritas mais completamente em Peck e Grady, *Polym. Preprints*, 2002, 43 (2), 154, incorporado ao presente como referência.

Na presente invenção, observou-se inesperadamente que, mesmo na presença de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos, temperaturas de reação mais altas favorecem essa mordedura para trás, com a formação de pouco ou nenhum polímero gelificado. Acreditava-se anteriormente que a presença de grandes quantidades de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos na mistura de reação causasse a gelificação da mistura de reação. O processo descrito emprega, portanto, temperaturas de reação bastante altas para aumentar a incidência de abstração de hidrogênio da cadeia principal e

aumentar a incidência de ramificação. O aumento da quantidade de pontos de ramificação sobre cadeia de polímero gera viscosidade mais baixa. Sabe-se bem que a viscosidade inerente de polímeros ramificados é mais baixa que para polímeros lineares correspondentes com peso molecular igual, o que
5 permite o uso do polímero ramificado formado desta maneira em revestimento com alto teor de sólidos com baixa viscosidade suficiente para aplicação prática, tal como por meio de pulverização.

A parte de polimerização de radicais livres do processo que é utilizada para formar a estrutura ramificada e a cadeia principal de polímero
10 acrílico é preferencialmente conduzida na presença de iniciador de polimerização de radicais livres, sendo tipicamente empregados perbenzoato de butila terciário, peroctoato de butila terciário, hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoíla, peróxido de butila diterciário, peróxido de di-cumeno, peróxido de metil etil cetona ou compostos de peroxigênio similares, ou
15 composto azo tal como azobisisobutironitrila. A quantidade de iniciador de polimerização de radicais livres pode variar, dependendo do peso molecular desejado, mas cerca de 0,05 a 8% em peso com base no peso de monômero polimerizável total são típicos. Faixa preferida é de 0,05 a 4% em peso. Pode-se utilizar mistura de dois ou mais iniciadores.

20 Solvente não é essencial, mas é preferencialmente utilizado como meio de reação líquido. O solvente pode ser utilizado de 0 a cerca de 75% do total da mistura de reação. Qualquer dos solventes de polimerização convencionais pode ser utilizado no presente processo sob alta temperatura para preparar os polímeros acrílicos ramificados. Os solventes com ebulição
25 mais alta são preferidos devido à sua baixa pressão de vapor sob alta temperatura necessária para induzir ramificação. Geralmente, solventes que possuem ponto de ebulição acima de 100 °C, especialmente 150 °C, são de maior preferência. Exemplos desses solventes com ebulição mais alta incluem

ésteres e misturas de ésteres e éteres, Cellosolve (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), butil Cellosolve, acetato de Cellosolve, os Carbitóis (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), os dialquil éteres de (poli)alquilenoglicol e similares. Qualquer solvente é aceitável, desde que a funcionalidade do solvente não interfira com a funcionalidade do monômero. A reação pode também ser conduzida sob pressão, de forma que o ponto de ebulição de solvente com baixo ponto de ebulição possa ser aumentado até temperaturas desejadas para produzir os polímeros de acordo com a presente invenção.

Além disso, várias frações de hidrocarbonetos podem ser utilizadas, em que as de maior preferência são Solvesso 150 ou Solvesso 100 (marca comercial registrada da Exxon Mobil Oil Company). Podem também ser empregados solventes aromáticos, tais como tolueno, xileno, cumeno e etilbenzeno. Cuidado especial é exercitado quando são desejados solventes funcionais. Solventes funcionais ácidos, álcool e amina possuem o potencial de reação com caprolactona e, portanto, não deverão ser introduzidos até que a caprolactona tenha sido reagida com o local desejado sobre o polímero acrílico.

Após a inclusão dos monômeros capazes de reagir com lactona cíclica ou monômeros que tenham sido previamente reagidos com lactona na mistura de reação, vários métodos de processamento diferentes podem ser utilizados para estender a cadeia do polímero acrílico ramificado com a lactona cíclica e preparar os polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona finais. As principais diferenças envolvem o ponto específico em que a lactona, preferencialmente caprolactona, é introduzida no processo de reação.

Método útil na presente invenção é a reação prévia da lactona desejada com o monômero etilicamente insaturado carboxil ou hidroxil funcional na presença de catalisador apropriado para formar novo monômero

estendido por lactona com união dupla etilenicamente insaturada (preferencialmente acrílica ou metacrílica) e grupo hidroxila ou carboxila pendente. A razão molar entre lactona e monômero carboxila ou hidroxila etilenicamente insaturado pode variar de cerca de 0,1 a 20 moles, preferencialmente 0,25 a 6 moles, de maior preferência 1 a 3. Exemplo típico desse monômero é Tone M-100®, produto da Union Carbide que é produto de reação de um mol de acrilato de 2-hidroxietila com dois moles de ípsilon-caprolactona.

Em um segundo método, a lactona é carregada no reator junto com os solventes orgânicos. Estes materiais são aquecidos à temperatura de reação e os monômeros etilenicamente insaturados são adicionados junto com catalisador de radicais livres e reagidos na presença do solvente e da lactona. Catalisador para a polimerização de lactona pode ser adicionado simultaneamente com os monômeros acrílicos ou pode ser agregado antes da adição desses monômeros. A temperatura é mantida por tempo suficiente para formar o polímero acrílico ramificado com cadeia estendida desejado.

Em um terceiro método, o polímero acrílico ramificado é formado em primeiro lugar por meio de processo de polimerização sob alta temperatura. Ao término do processo, a lactona desejada é adicionada em seguida junto com catalisador para a polimerização de lactona e é formado o produto desejado.

Em todos os casos, a razão molar entre lactona e monômero carboxila ou hidroxila etilenicamente insaturado adicionado à mistura de reação pode variar. A razão molar varia tipicamente de cerca de 0,1 a 20, de maior preferência cerca de 0,25 a 6. Os técnicos no assunto seriam capazes de variar a quantidade de catalisador de polimerização, temperatura de reação e outras condições para afetar a polimerização de lactona.

Além do catalisador de polimerização de radicais livres, o meio de

polimerização poderá incluir catalisador de polimerização ao utilizar caprolactona na composição.

Tipicamente, este catalisador de caprolactona pode ser alcóxido de metal alcali ou alcalino-terroso, tal como metóxido de sódio ou cálcio; isopropóxido de alumínio, compostos de organoestanho, tais como dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho, octoato de estanho e óxido de dibutil estanho, titanatos de tetraalquila, acrilatos e quelatos de titânio, sais de chumbo e óxidos de chumbo, borato de zinco, óxido de antimônio, octoato de estanho, ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos tais como sulfúrico, clorídrico e fosfórico e ácidos Lewis tais como trifluoreto de boro. O catalisador preferido é dilaurato de dibutil estanho.

Em qualquer dos processos descritos acima, a polimerização preferencialmente prossegue até que o polímero ramificado formador de filme resultante possua o peso molecular desejado, funcionalidade de retícula e ramificação necessária e resistência a intermistura e intrusões desejada, mas viscosidade ainda baixa para uso na composição de revestimento de primer de acordo com a presente invenção.

O segundo polímero acrílico é polímero acrílico linear modificado por caprolactona. Este polímero é similar na composição do polímero acrílico ramificado descrito acima, mas é preparado de maneira levemente diferente (sem utilizar diacrilatos ou dimetacrilatos), de maneira a formar polímero linear. O polímero linear possui Mw (peso molecular ponderal médio) de cerca de 10.000 a 150.000, preferencialmente cerca de 15.000 a 60.000, teor de monômero hidroxila e/ou carboxila de cerca de 1 a 90% em peso, preferencialmente de 10 a 90%, de maior preferência cerca de 30 a 70%, de preferência superior cerca de 40 a 60% em peso da mistura de monômeros; e cerca de 0,1 a 20 moles, preferencialmente 0,25 a 6 moles, de preferência superior 1 a 3 moles de caprolactona por mol de grupos hidroxila e/ou

carboxila. Em realização preferida, o polímero contém funcionalidade hidroxila e carboxila.

A fim de formar o polímero acrílico linear modificado por caprolactona desejado, o polímero é preferencialmente composto de caprolactona e pelo menos dois tipos de monômeros etilenicamente insaturados. Parte da estrutura de monômero etilenicamente insaturado deverá também conter grupo carboxila e/ou hidroxila ou outro grupo que contém grupo funcional capaz de reagir com o monômero de caprolactona a fim de estender a cadeia do polímero com a lactona e também fornecer funcionalidade de retícula ao polímero. Quaisquer dos monômeros acrílicos hidroxil e/ou carboxil funcionais monoetilenicamente insaturados relacionados acima para uso no polímero acrílico ramificado podem também ser utilizados nos polímeros acrílicos lineares.

Opcionalmente, além dos grupos hidroxila e/ou carboxila mencionados acima, o polímero acrílico modificado por caprolactona pode conter grupos funcionais reativos adicionais (até cerca de 90% em peso de monômeros funcionais na mistura de monômeros) tais como amino, carbamato, alcóxi silano como trimetóxi silano, epóxi e similares), para proporcionar funcionalidade de retícula adicional ao polímero e aumentar a integridade de filme do revestimento curado. Estes grupos funcionais podem ser introduzidos da mesma forma mencionada acima para o polímero acrílico ramificado.

Tipicamente, o restante dos monômeros etilenicamente insaturados será de monômeros não funcionais que não contêm grupos ácido carboxílico, grupos hidroxila ou outros grupos funcionais reativos ou reticuláveis. Exemplos desses monômeros são quaisquer dos monômeros monoetilenicamente insaturados não funcionais relacionados acima para uso no polímero acrílico ramificado.

Em uma realização preferida, o polímero acrílico linear é

composto de monômeros polimerizados de estireno, primeiro monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de isobornila, acrilato ou metacrilato de butila (todos os isômeros), acrilato ou metacrilato de etil hexila (todos os isômeros) ou acrilato ou metacrilato de ciclohexila, ou mistura destes
5 monômeros, e segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, ou monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas destes monômeros e caprolactona polimerizada enxertada a elas. A caprolactona polimerizada é formada sobre o polímero por meio de reação de
10 caprolactona, que é capaz de sofrer adição de abertura de anéis com os grupos hidroxila e/ou carboxila acima para formar cadeia de enxerto sobre o polímero acrílico linear.

O primeiro conjunto de monômeros de acrilato ou metacrilato em particular, que são utilizados acima na realização preferida, são monômeros
15 relativamente volumosos que, na presente formulação, são selecionados para construir peso molecular e ocupar espaço significativo em composição de revestimento formulada com eles. Este volume tende a evitar contração de filme e intermistura com camadas de revestimento subjacentes aplicadas úmido sobre úmido e é, portanto, particularmente desejado.

20 Polímero acrílico especialmente preferido contém cerca de 5 a 20% em peso de estireno, 10 a 40% em peso do primeiro metacrilato ou acrilato, 35 a 60% em peso do acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que tenha sido modificado por caprolactona e 1 a 3% de monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila. Naturalmente, o percentual total de
25 monômeros no polímero é igual a 100% e, portanto, caso seja empregada quantidade igual ou próxima do máximo de um monômero específico, as quantidades relativas dos monômeros restantes devem ser proporcionalmente reduzidas.

Um polímero acrílico particularmente preferido é polímero acrílico linear modificado por ípsilon-caprolactona que contém os componentes a seguir nas faixas percentuais acima: estireno, metacrilato de butila, acrilato de butila, ácido acrílico e Tone® M100, para formar o enxerto de lactona sobre o polímero linear.

Naturalmente, pode-se também utilizar uma série de outras lactonas cíclicas, como será evidente para os técnicos no assunto. Além de ípsilon-caprolactona, qualquer das outras lactonas mencionadas acima para uso com o polímero acrílico ramificado pode ser utilizada para elaborar o polímero acrílico linear. Destes, entretanto, o de maior preferência é ípsilon-caprolactona.

O polímero acrílico linear modificado por caprolactona pode também ser preparado por meio de uma série de métodos de polimerização de solução nos quais os monômeros são misturados com meio de reação líquido, iniciador de polimerização de radicais livres, opcionalmente caprolactona, opcionalmente monômero modificado por caprolactona, opcionalmente catalisador de polimerização para a caprolactona e, opcionalmente, agente de transferência de cadeias, e aquecido a 75 °C até 165 °C por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente por duas a oito horas para formar polímero. Quando a caprolactona não é incluída neste processo, ela é adicionada ao polímero acrílico previamente formado junto com catalisador de polimerização para a caprolactona e aquecido a 75 °C até 165 °C por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente por duas a oito horas para formar polímero.

Os mesmos tipos e quantidades de iniciadores de polimerização de radicais livres, solventes e catalisadores utilizados acima para elaboração do polímero acrílico ramificado podem também ser utilizados na fabricação do polímero acrílico linear. Os mesmos três métodos de introdução da lactona

podem também ser utilizados.

Opcionalmente, um agente de transferência de cadeias é utilizado para controlar o comprimento da cadeia principal de polímero acrílico modificada por caprolactona. Os agentes de transferência de cadeias mais típicos são compostos de enxofre tais como: dodecil mercaptan, 2-mercapto etanol, butil mercaptan, n-octil mercaptan e similares. O agente de transferência de cadeias é utilizado em nível de cerca de 0,5 a 6% em peso sobre polímero sólido.

Em qualquer dos processos descritos acima, a polimerização preferencialmente prossegue até que o polímero linear formador de filme resultante possua o peso molecular desejado, funcionalidade de ramificação necessária e resistência a intemistura e intrusões desejada, mas viscosidade ainda suficientemente baixa para uso na composição de revestimento de primers de acordo com a presente invenção.

Além do componente de polímero acrílico formador de filme acima, a composição de primer também contém, como parte do aglutinante formador de filme, agente reticulante. O agente reticulante utilizado na composição é resina de aminoplasto ou resina de poliisocianato bloqueado, ou mistura de ambas. Resinas de aminoplasto tais como condensados de formaldeído melamina são geralmente preferidas. Geralmente, resinas de aminoplasto são produtos de condensação de aldeído de melamina, uréia, benzoguanamina ou composto similar. Normalmente, o aldeído empregado é formaldeído, embora produtos úteis possam ser elaborados a partir de outros aldeídos, tais como acetaldeído, crotonaldeído, acroleína, benzaldeído, furfural e outros. Produtos de condensação de melamina ou uréia são os mais comuns e preferidos, mas produtos de outras aminas e amidas em que pelo menos um grupo amina está presente podem também ser empregados.

Dos condensados de melamina, resinas condensadas de

formaldeído melamina monoméricas ou poliméricas que são total ou parcialmente alquiladas são geralmente preferidas. Estas resinas preferidas são solúveis em solventes orgânicos e disponíveis comercialmente com o nome comercial Cymel® da Cytec Industries, Inc., West Patterson, Nova Jérsei.

5 Um agente reticulante preferido é resina de formaldeído melamina butilada ou isobutilada e metilada que possui grau de polimerização de cerca de 1 a 3. Geralmente, esta resina de formaldeído melamina contém cerca de 50% de grupos butilados ou grupos isobutilados e 50% de grupos metilados. Outra melamina preferida, para bom equilíbrio de propriedades, é resina totalmente
10 butilada conhecida como Cymel 1156®.

Outros agentes reticulantes possíveis naturalmente podem também ser utilizados, tais como formaldeído uréia, formaldeído benzoquanamina e poliisocianatos bloqueados ou não bloqueados ou misturas compatíveis de quaisquer dos reticulantes acima.

15 O(s) agente(s) reticulante(s) de aminoplasto descrito(s) acima, por exemplo, pode(m) ser substituído(s) ou opcionalmente combinado(s) com qual(is)quer dos agentes reticulantes de poliisocianato bloqueado convencionais para propriedades de filme aprimoradas. Os agentes bloqueadores típicos são álcoois, cetiminas, oximas, pirazóis e similares.

20 Exemplos típicos de poliisocianatos são compostos de isocianato que contêm de dois a quatro grupos isocianato por molécula, tais como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 2,4-tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de tetrametilxilideno e similares.

25 Poliisocianatos que contêm unidades estruturais de isocianurato podem também ser utilizados, tais como o isocianurato de diisocianato de hexametileno que é disponível com o nome comercial Desmodur N-3390® da Bayer Corporation de Pittsburgh, Pensilvânia, o isocianurato de diisocianato de

isoforona (isocianurato) que é disponível com o nome comercial Desmodur Z-4470® da Bayer Corporation e similares.

Podem também ser utilizados adutos funcionais de poliisocianato que são formados a partir de qualquer dentre o poliisocianato orgânico acima e poliol. Polióis tais como trimetilol alcanos como trimetilol propano ou etano podem ser utilizados. Um aduto útil é o produto de reação de diisocianato de tetrametilxilideno e trimetilol propano e é disponível com o nome comercial Cythane 3160®. Quando a resina reticulável de acordo com a presente invenção é utilizada em revestimentos externos, o uso de isocianato alifático ou cicloalifático é preferível ao uso de isocianato aromático, do ponto de vista de resistência a condições climáticas e resistência ao amarelamento. Exemplo de isocianato bloqueado apropriado que pode ser utilizado no presente sistema é poliisocianato bloqueado por pirazol de diisocianato de 1,6-hexametileno que é disponível por meio da Bayer Corporation.

Opcionalmente, além dos componentes aglutinantes formadores de filme acima, a composição pode também conter, como parte do aglutinante formador de filme, outras resinas aglutinantes formadoras de filme e/ou resinas reticulantes, tais como resinas acrílicas, resinas de acrilouretano, resinas de alquídeo, resinas epóxi, resinas de poliéster, resinas de poliéster uretano e similares. Conforme indicado acima, entretanto, a composição deverá ser total ou essencialmente livre de partículas de resina de microgel reticuladas com base, por exemplo, em microgéis acrílicos e partículas de resina NAD reticuladas, com base, por exemplo, em NADs acrílicas, como parte do aglutinante formador de filme. Caso a camada de revestimento base subjacente seja formada a partir de composição de revestimento com base em poliéster (tal como revestimento base de poliéster-melamina padrão), geralmente se deseja que a composição de primer também seja livre de qualquer das resinas aglutinantes de poliéster mencionadas acima, a fim de

e elevar adicionalmente o parâmetro de solubilidade entre as duas camadas.

Além dos componentes aglutinantes formadores de filme, a composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode também incluir quantidades menores de sólidos não aglutinantes. Geralmente, catalisadores, pigmentos ou aditivos químicos tais como estabilizantes não são considerados parte dos sólidos aglutinantes. Sólidos não aglutinantes diferentes de pigmentos, conforme indicado acima, normalmente não representam mais de cerca de 5 a 15% em peso da composição. Esses aditivos adicionais naturalmente dependerão do uso pretendido da composição de revestimento.

Para aumentar a velocidade de retícula da composição na cura, pode-se adicionar catalisador à composição. Geralmente, utiliza-se cerca de 0,1 a 6% em peso, com base no peso do aglutinante, de catalisador. São típicos desse catalisador catalisadores ácidos bloqueados. Catalisadores ácidos bloqueados tipicamente úteis são ácidos sulfônicos aromáticos bloqueados com amino metil propanol ou dimetil oxazolina. Ácidos sulfônicos aromáticos tipicamente úteis são ácido para tolueno sulfônico, ácido dodecil benzeno sulfônico e ácido decil benzeno sulfônico. Um catalisador preferido é ácido dodecil benzeno sulfônico bloqueado com amino metil propanol.

Para aumentar a resistência a condições meteorológicas externas da composição e proteger o substrato revestido contra degradação prematura, a composição contém tipicamente cerca de 0,01 a 2% em peso, com base no peso do aglutinante, de estabilizantes de luz ultravioleta, expressão que inclui absorventes de luz ultravioleta, filtros e resfriadores. Estabilizantes de luz ultravioleta típicos incluem benzofenonas, triazinas, tiazóis, benzoatos, aminas obstruídas e suas misturas.

Pigmentos típicos que podem ser utilizados na composição são pigmentos de carga tais como talco, porcelana, baritas, carbonatos, silicatos e

pigmentos coloridos tais como óxidos metálicos como dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de ferro, preto de carvão e pigmentos e tinturas coloridas orgânicas. A composição de primer resultante possui razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100.

5 Os pigmentos podem ser introduzidos na composição de primer por meio da formação, em primeiro lugar, de base de moagem com dispersante de copolímero acrílico ou com outro polímero ou dispersante compatível por meio de métodos convencionais tais como moagem com areia, moagem com bolas ou moagem por atrito. A base de moagem é misturada com outros
10 componentes utilizados na composição.

Geralmente, primer de coloração cinza preparado utilizando preto de carvão e dióxido de titânio como pigmentos principais é tipicamente empregado. Entretanto, vários pigmentos coloridos podem ser empregados para fornecer várias cores, tais como os que possuem matiz similar à da
15 camada de revestimento base colorido que é aplicada diretamente em seguida. Isso é feito para permitir que o revestimento base colorido atinja ocultação completa no menor acúmulo de filme possível. Além disso, geralmente é desejável incluir pequenas quantidades de talco na composição para aumentar a resistência a lascas do revestimento.

20 Quanto ao veículo líquido, qualquer dos solventes orgânicos convencionais ou misturas de solventes pode ser utilizado para formar a composição de primer, desde que a seleção de solventes seja tal que os componentes aglutinantes poliméricos são compatíveis e fornecem revestimento de primer de alta qualidade. A seguir encontram-se exemplos de
25 solventes que podem ser utilizados para preparar a composição: metil etil cetona, metil amil cetona, metil isobutil cetona, tolueno, xileno, acetona, monobutil éter acetato de etileno glicol e outros ésteres, éteres, cetonas e solventes hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que são convencionalmente

utilizados. A proporção de solventes não é crítica, pois eles servem principalmente de veículo volátil para conduzir o material sólido para o substrato a ser revestido. O solvente é preferencialmente empregado em quantidade para fornecer concentrado estável que pode ser embarcado para plantas de montagem que é posteriormente reduzido com solvente até viscosidade de pulverização apropriada para facilidade de aplicação.

Além dos ingredientes acima, a composição pode também incluir outros aditivos de formulação convencionais tais como agentes endurecedores e agentes de controle de fluxo, tais como Resiflow® S (acrilato de polibutila), BYK® 320 e 325 (poliacrilatos com alto peso molecular). Esses aditivos adicionais naturalmente dependerão das propriedades finais desejadas da composição de revestimento, como será evidente para os técnicos no assunto. Além disso, agentes reologicamente ativos convencionais, tais como argila Garamite®, sílica defumada, agentes de controle de queda de uréia e similares, podem também ser utilizados para maior resistência à intermistura.

Conforme indicado acima, composições de primer com alto teor de sólidos geralmente são preferidas para uso no processo de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção. A composição de revestimento de primer contém preferencialmente teor total de sólidos (percentual de não voláteis) de cerca de 40 a 70% em peso no momento da aplicação e, preferencialmente, de 50 a 65% em peso, com base no peso total da composição de revestimento, a fim de manter a poluição do ar em nível mínimo. Revestimentos com alto teor de sólidos comportam-se como revestimentos líquidos com baixo teor de sólidos, mas possuem o benefício adicional de teor de solvente mais baixo e emissões significativamente reduzidas. O teor orgânico volátil ou nível de VOC nesses sólidos tipicamente traduz-se em menos de cerca de 1,6 kg de solvente orgânico por galão de composição curável, conforme determinado com base no procedimento

fornecido em ASTM D3960.

Dever-se-á compreender, entretanto, que solvente adicional pode ser agregado, se necessário, no momento da aplicação para ajustar a viscosidade de pulverização e controlar o fluxo e o nivelamento do revestimento e fornecer outras propriedades desejáveis, como será evidente para os técnicos no assunto.

A composição de primer pode ser aplicada a substrato metálico ou plástico por meio de métodos convencionais tais como pulverização, pulverização eletrostática, mergulhamento, pincelamento, revestimento de fluxo e similares.

CAMADA REVESTIDA BASE:

No método de formação do revestimento com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção, composição de revestimento base colorida é empregada para formar camada revestida base. A camada revestida base forma filme revestido superior junto com camada revestida transparente que será descrita posteriormente. Esta composição de revestimento base contém resina formadora de filme, normalmente agente de cura, pigmento colorido e, opcionalmente, pigmento de efeito, para fornecer efeito visual especial tal como cintilação, perolado, luminescente e/ou aparência metálica ou maior profundidade de coloração à composição de revestimento curado.

Qualquer das composições de revestimento base convencionalmente conhecidas pode ser utilizada no método de acordo com a presente invenção. Geralmente, a composição do revestimento base não é limitada pela presente invenção. A composição de revestimento base pode ser do tipo solvente ou do tipo com base em água.

Exemplos de resinas formadoras de filme contidas no material de revestimento base incluem, mas sem limitar-se a resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de alquídeos, resinas epóxi, resinas de uretano e similares e

as resinas podem ser empregadas isoladamente ou em combinação. A resina formadora de filme pode ser empregada em combinação com agente de cura. Exemplos dos agentes de cura típicos incluem resinas amino tais como condensados de formaldeído melamina e/ou resinas de isocianato bloqueado.

5 Exemplo de revestimento base com base em solvente com alto teor de sólidos típico, além de pigmentos coloridos, flocos de alumínio opcionais e absorvente de UV compreende, em peso de composição, cerca de 10% de microgel para controle de reologia, 21% de resina de formaldeído melamina, 15% de resina de poliéster ramificado, 5% resina acrílica hidróxi
10 funcional, 1% catalisador ácido dodecil benzil sulfônico e 40% de solvente para dispersar e/ou diluir os polímeros mencionados acima e facilitar a aplicação de pulverização.

CAMADA REVESTIDA TRANSPARENTE

Para formar a camada revestida transparente, é empregada
15 composição de revestimento transparente. A composição de revestimento transparente não é particularmente restrita e pode ser composição de revestimento transparente que contenha resina formadora de filme, agente de cura e similares. A composição de revestimento transparente pode ser de tipo solvente, tipo com base em água ou tipo de pó.

20 Revestimentos transparentes com base em solvente com alto teor de sólidos que possuem baixo VOC (teor de orgânicos voláteis) e atendem regulamentações de poluição atuais geralmente são preferidos. Revestimentos transparentes com base em solvente tipicamente úteis incluem, mas sem limitar-se a sistemas 2K (dois componentes) de polímeros de poliálcool reticulados
25 com isocianato e sistemas 1K de poliálcool acrílico reticulados com melamina ou sistemas de acrilossilano 1K em combinação com poliálcool e melamina.

Sistemas de revestimento transparente de acrilossilano com base em solvente 1K apropriados que podem ser utilizados no processo de acordo

com a presente invenção são descritos na Patente Norte-Americana nº 5.162.426, incorporada ao presente como referência. Sistemas de revestimento transparente acrílicos/de melamina com base em solvente 1K apropriados são descritos na Patente Norte-Americana nº 4.591.533, incorporada ao presente
5 como referência.

Sistemas ácidos epóxi podem também ser utilizados. Esses acabamentos fornecem a automóveis e caminhões acabamento externo similar a espelho que possui aparência estética atraente, que inclui alto brilho e DOI (distinção de imagem).

10

SUBSTRATO

O método de formação de filme revestido de acordo com a presente invenção pode ser aplicado a vários substratos tais como metais, plásticos, corpos com espuma e suas combinações, preferencialmente a moldes e superfícies metálicas e, de maior preferência, a produtos metálicos
15 sobre os quais formou-se filme revestido por eletrodeposição catiônica.

Exemplos dos substratos metálicos incluem ferro, cobre, alumínio, estanho, zinco e similares e ligas que contêm esses metais, tais como aço. Produtos específicos incluem carrocerias e partes de automóveis tais como carros de passageiros, caminhões, motocicletas e ônibus.

20

Os substratos metálicos que são particularmente preferidos são os preliminarmente submetidos a tratamento de formação com sal de fosfato, sal de cromato ou similares.

O substrato pode possuir filme revestido por eletrodeposição sobre a superfície submetida a tratamento de formação. O filme revestido por eletrodeposição pode ser formado a partir de composição de revestimento por
25 eletrodeposição aniônico ou catiônico. Entretanto, é preferido material de revestimento por eletrodeposição catiônica, pois ele fornece excelente resistência à corrosão.

Exemplos de substratos plásticos que podem ser revestidos segundo o método de acordo com a presente invenção incluem fibra de vidro reforçada por poliéster, uretanos moldados por injeção de reação, poliamidas parcialmente cristalinas e similares ou suas misturas, que podem receber primer ou não ou ser tratadas de outra forma, bem como antes do tratamento por meio do método de revestimento descrito no presente. Estes substratos plásticos são freqüentemente utilizados na fabricação de partes de carrocerias automotivas específicas, tais como pára-lamas, pára-choques e/ou partes de estofamento.

MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO

Segundo o método de formação de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção, conforme exemplificado na Fig. 1, camada revestida de primer 12 é formada sobre substrato (carroceria automotiva 10 exibida na Fig. 1) utilizando a composição de revestimento de primer e, em seguida, é formada camada revestida base 14 utilizando o material de revestimento base e camada revestida transparente 16 é formada utilizando o material de revestimento transparente, nesta ordem, de forma úmido sobre úmido.

Segundo a presente invenção, quando as três composições de revestimento descritas acima forem aplicadas a carrocerias automotivas, podem ser conduzidos métodos de revestimento convencionais tais como pulverização, pulverização eletrostática, sinos eletrostáticos rotacionais em alta velocidade e similares. Os métodos preferidos de aplicação de todos os três revestimentos são pulverização atomizada a ar com ou sem aumento eletrostático e sinos eletrostáticos de atomização rotatórios em alta velocidade, pois estes métodos são tipicamente empregados em instalações de montagem de caminhões e automóveis modernas.

Quando o material de revestimento de primer é aplicado a

carrocerias automotivas de acordo com a presente invenção, pode-se utilizar qualquer dos métodos acima.

A composição de revestimento de primers forma camada curada que possui espessura normalmente de 7 a 60 μm , preferencialmente 12 a 36 μm ,
5 mas pode variar de acordo com o uso pretendido. Caso a espessura seja maior que o limite superior, a nitidez da imagem pode deteriorar-se ou pode ocorrer problema tal como irregularidade ou queda no momento da aplicação. Caso seja menor que o limite inferior, o substrato que recebeu eletroprimer não pode ser oculto e pode ocorrer descontinuidade do filme, que poderá expor a camada de
10 eletrorrevestimento inferior a excesso de transmissão de UV e degradação.

Sobre a camada de composição de revestimento de primer não curada, composição de revestimento base e composição de revestimento transparente são aplicados da forma úmido sobre úmido para formar camada revestida base e camada revestida transparente.

15 A composição de revestimento base pode ser aplicada, como a composição de revestimento de primer, utilizando revestimento de pulverização eletrostática em ar ou sino eletrostático atomizador giratório, de forma a ter espessura seca de 10 a 30 μm .

O material revestido transparente é aplicado em seguida sobre a
20 camada revestida base, para o propósito de amaciar a rigidez ou brilho que ocorre devido à presença de pigmento colorido brilhante e para proteger superfície da camada revestida base. O material revestido transparente pode ser aplicado, como o material de revestimento base, utilizando os sinos eletrostáticos de atomização giratória.

25 A camada revestida transparente é preferencialmente formada de maneira a ter espessura seca de cerca de 25 a 75 μm .

As camadas revestidas com múltiplas camadas obtidas conforme descrito acima são curadas em seguida (ou seja cozidas) simultaneamente, conforme

exibido na Fig. 1, para formar filme revestido em camadas. Isso é o que chamamos de “método três revestimentos e um cozimento”. Este método não exige forno para secagem da camada revestida com primer antes de ser revestida com base (o que é necessário no processo convencional exibido na Fig. 2) e é favorável do ponto de vista econômico e ambiental.

O filme revestido em três camadas é curado em seguida em forno de cura sob temperatura de cura na faixa de 100 a 180 °C, preferencialmente 130 a 160 °C, de forma a obter filme revestido curado com alta densidade de retícula. O tempo de cura pode variar, dependendo da temperatura de cura, mas tempo de cura de dez a trinta minutos é adequado quando a temperatura de cura for de 130 °C a 160 °C.

Segundo o processo de acordo com a presente invenção, o revestimento de múltiplas camadas é formado de maneira a ter espessura de 75 a 120 µm. É importante ter acúmulo de filme adequado em cada uma das camadas de acordo com a presente invenção, pois baixo acúmulo de filme afetará a aparência, propriedades mecânicas e a quantidade de transmissão de UV para as camadas subjacentes. Filme baixo demais pode permitir a penetração de radiação UV na camada eletrorrevestida. A maior parte das camadas de eletrorrevestimento não é formulada com absorventes UV e elas tendem a ser muito suscetíveis à degradação por UV.

Os exemplos a seguir ilustram adicionalmente a presente invenção, mas não devem ser considerados limitadores da presente invenção aos seus detalhes. Todas as partes e percentuais são com base em peso, a menos que indicado em contrário. Todos os pesos moleculares descritos no presente são determinados por meio de GPC (cromatografia de permeação de gel) utilizando poliestireno como padrão. A menos que especificado em contrário, todas as substâncias e reagentes podem ser obtidos por meio da Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI.

EXEMPLOS

Os copolímeros acrílicos ramificados a seguir foram preparados e utilizados em seguida para formar as composições de revestimento de primer úmido 3 de acordo com a presente invenção a seguir.

5

EXEMPLO 1

**PREPARAÇÃO DE POLÍMERO ACRÍLICO RAMIFICADO MODIFICADO POR
CAPROLACTONA COM ALTO MW**

Frasco de doze litros foi equipado com termômetro, agitador, funis de adição, manta de aquecimento, condensador de refluxo e meios de manutenção de cobertor de nitrogênio sobre os reagentes. O frasco foi mantido sob pressão positiva de nitrogênio e foram empregados os ingredientes a seguir.

10

<u>Porção 1</u>	<u>Peso (gramas)</u>
Solnesso 100®	1758,6
<u>Porção 2</u>	
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	703,4
Acrilato de isobornila	3033,6
Metacrilato de hidroxietila	659,5
Acetato de t-butilperóxi	44
Solnesso 100®	703,4
<u>Porção 3</u>	
Ípsilon-caprolactona	885,3
Solnesso 100®	412,2
Dilaurato de dibutil estanho	3,0
Total	8203

15

A mistura da Porção 1 foi carregada no frasco e a mistura foi agitada e aquecida até a temperatura de refluxo. Mantendo ao mesmo tempo a batelada em refluxo, a Porção 2 foi previamente misturada e alimentada ao frasco por período de cinco horas e a mistura de reação foi mantida à temperatura de refluxo ao longo de todas as adições. O refluxo prosseguiu por mais sessenta minutos e a Porção 3 foi

previamente misturada e alimentada ao frasco por período de trinta minutos sob refluxo. Após o término da adição, a temperatura de reação foi elevada para 150 °C e mantida por três horas adicionais. Em seguida, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e preenchida. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 65,8% e a viscosidade Gardner-Holdt (ASTM D1545-98) medida a 25 °C foi X. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 37690 e a polidispersão foi de 11, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE POLÍMERO ACRÍLICO MODIFICADO POR CAPROLACTONA LINEAR

COM ALTO MW, S/BMA/BA/TONE M-100/AA, 15/10/23/50/2 % EM PESO

Frasco de doze litros foi equipado com termômetro, agitador, funis de adição, manta de aquecimento, condensador de refluxo e meios de manutenção de cobertor de nitrogênio sobre os reagentes. O frasco foi mantido sob pressão positiva de nitrogênio e foram empregados os ingredientes a seguir.

<u>Porção 1</u>	<u>Peso (gramas)</u>
Acetato de amila	2963
Xileno	324,5
<u>Porção 2</u>	
Estireno (S)	792
Metacrilato de butila (BMA)	528
Tone M-100®	2640
Acetato de butila (BA)	1214,4
Ácido acrílico (AA)	105,6
2,2'-Azobis(metilbutironitrila) (Vazo® 67 da DuPont Co., Wilmington DE)	55
<u>Porção 3</u>	
2,2'-Azobis(metilbutironitrila) (Vazo® 67 da DuPont Co., Wilmington DE)	17,6
Acetato de amila	211,12
Total	8778

A mistura da Porção 1 foi carregada no frasco e a mistura foi aquecida até a temperatura de refluxo e mantida em refluxo por cerca de vinte minutos. A Porção 2 foi alimentada ao frasco por quatro horas e a mistura de reação foi mantida sob temperatura de refluxo ao longo de todas as adições. O refluxo prosseguiu por mais trinta minutos e a Porção 3 foi previamente misturada e alimentada para o frasco por vinte minutos sob refluxo. O refluxo prosseguiu por mais duas horas e a solução foi resfriada à temperatura ambiente e preenchida.

A solução de polímero resultante foi solução de polímero transparente e continha teor de sólidos de 60% e viscosidade Brookfield de 454 centipoise a 25 °C. O polímero apresentou Mw 49.173 (peso molecular ponderal médio) e Mn 5866 (peso molecular numérico médio).

EXEMPLO 3

PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS QUE CONTÊM PRIMER ÚMIDO 3 ACIMA

Composição de primer de superfície com coloração cinza foi preparada por meio de mistura dos ingredientes a seguir em recipiente de mistura apropriado na ordem exibida:

<u>Componentes</u>	<u>Partes em peso</u>
Dispersão de pigmento preto de carvão ¹	0,46
Dispersão de pigmento branco ²	18,62
Acetato de butila ³	1,96
Isopropanol ⁴	3,99
Solução de catalisador ácido ⁵	1,47
Formaldeído melamina monomérica (99,8% NV) ⁶	7,84
Dispersão de sílica amorfa ⁷	9,80
Acrílico hiper ramificado (65% NV) ⁸	24,50
Dispersão de pigmento de sulfato de bário ⁹	5,00
Acrílico linear (60% NV) ¹⁰	26,46
Total	100,00

Notas de rodapé da tabela:

¹ 18% sólidos de pigmento preto de carvão dispersos em 19% sólidos de agente de dispersão de pigmento em solvente éster.

² 68% sólidos de pigmento dióxido de titânio disperso em resina
5 acrílica em solvente éster.

³ Solvente acetato de butila.

⁴ Solvente isopropanol.

⁵ 48% de Nacure® XP-221, ácido sulfônico aromático, fornecido
pela King Industries, Norwalk, Connecticut.

10 ⁶ Cymel® 1168, resina de formaldeído melamina monomérica
totalmente alquilada (50% metila; 50% isobutila) fornecida pela Cytec Industries
Inc., West Patterson, Nova Jérsei.

⁷ 9% sólidos de dispersão de sílica em solução de resina acrílica e
solvente hidrocarboneto aromático.

15 ⁸ Acrílico hiper ramificado do Exemplo 1.

⁹ 64% de sulfato de bário em solução de resina acrílica e solvente
de hidrocarboneto aromático.

¹⁰ Acrílico linear do Exemplo 2.

A composição de primer de superfície úmida 3 resultante contém
20 teor de sólidos teórico de 61% e sólidos de pulverização foram de 58% em
peso.

EXEMPLO 4 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2

MÉTODO DE REVESTIMENTO ÚMIDO 3 UTILIZANDO PRIMER ÚMIDO 3 PREPARADO

ACIMA EM COMPARAÇÃO COM PRIMER COZIDO CONVENCIONAL APLICADO POR MEIO

DE MÉTODO CONVENCIONAL E MÉTODO ÚMIDO 3

25 Painéis de aço fosfatados foram revestidos de três formas
diferentes: (1) utilizando método de revestimento úmido 3 com primer
preparado acima (Exemplo 3); (2) utilizando método de revestimento úmido 3

mas com primer de cozimento padrão (exemplo comparativo 1); e (3) utilizando processo de cozimento de primer convencional com primer de cozimento padrão (exemplo comparativo 2) como controle.

No Exemplo 3, o primer de superfície do Exemplo 2 foi aplicado por meio de pulverização de primer de superfície sobre painéis de aço fosfatado revestido com primer de eletrodeposição com base em resina epóxi catódica curada (Cormax® 6 ED da DuPont Company, Wilmington DE) para obter acúmulos de filme de 12, 29 e 49 micra. As camadas de primer de superfície e todas as camadas seguintes foram aplicadas aos painéis utilizando xícara de sino serrada 55. Após a aplicação de primer de superfície, os painéis foram mantidos em secagem por ignição a ar à temperatura ambiente por três minutos e isso foi seguido pela aplicação de revestimento base com base em solvente Pueblo Gold (código comercial 647A01099 da DuPont Company) em dois revestimentos com ignição por três minutos para obter acúmulo de filme seco de dezoito micra e seguido pela aplicação de revestimento transparente de acrilossilano (Gen® 4 ES da DuPont Company, Wilmington DE) seco por ignição por dez minutos e cozido por trinta minutos a 140 °C sobre posição horizontal e vertical para este estudo.

A composição de primer de superfície úmido 3 de acordo com a presente invenção foi aplicada em comparação com Titânio Geada 2 comercial em primer de cozimento 1 708-DN079 da DuPont Company utilizando o mesmo processo úmido 3 descrito acima (Exemplo Comparativo 1) e também aplicada utilizando processo convencional de cozimento do primer entre a aplicação de revestimento base (Exemplo Comparativo 2) e os painéis revestidos foram comparadas em seguida. Os resultados são relatados nas Figs. 3 a 6 e na Tabela abaixo.

As Figs. 3 e 4 demonstram que o Primer Úmido 3 (do Exemplo 3) produz aparência de qualidade automotiva similar a primers cozidos convencionais elaborados e aplicados utilizando o método de cozimento de

primers padrão (Exemplo Comparativo 2). As figuras também demonstram que os primers cozidos padrão são incapazes de condução em linha de revestimento Úmido 3 (Exemplo Comparativo 1) em qualidade automotiva. A determinação de se a aparência era de qualidade automotiva, ou seja, se o revestimento apresentou aparência estética que atende ao padrão de acabamentos automotivos, foi realizada por meio de medições tomadas por meio de Instrumento WaveScan DOI da BYK Gardner. Este instrumento mede a aparência visual de acabamento observando ondas mais longas que indicam condição comumente conhecida como casca de laranja e observando também ondas mais curtas que ajudam a quantificar a chamada “distinção de imagem” ou DOI. Estes parâmetros tomados em combinação (por meio de leituras WaveScan CF) podem ser utilizados para quantificar a aparência visual geral de acabamento de veículo. Mínimo de 60 horizontal e 50 vertical é desejável para uso automotivo.

A Fig. 5 exibe o efeito metálico ou dupla tonalidade dos acabamentos testados. Os valores de dupla tonalidade foram calculados a partir de medições determinadas pela máquina X-Rite® da X-Rite Inc., que mede a propriedade de brilho de cada painel a partir de ângulos de 15°, 45° e 110°. Média de três leituras é tomada em cada ângulo e a fórmula a seguir é utilizada para calcular a dupla tonalidade:

$$\text{Variação} = ((L15^\circ - L110^\circ) * 10 / L45^\circ)$$

A resistência a lascas e adesão para os revestimentos de múltiplas camadas produzidos acima também foram testadas. Foram utilizados os procedimentos de teste a seguir.

Adesão: a adesão de 0 a 5 foi determinada de acordo com o método de teste ASTM D3359 - avaliação de pelo menos 4B é mínimo aceitável.

Resistência a lascas: que mede a capacidade de sistema de revestimento de resistir a lesões físicas contra impacto de material duro, mais comumente pedras ou cascalho que são atirados contra o veículo pelas rodas

de carros que passam, ou no caso de painéis oscilatórios atirados contra o carro pelas rodas do mesmo carro, foi determinada utilizando gravêlômetro e segue o procedimento descrito no método de teste SAE J-4400 - avaliação de pelo menos 5 é mínimo aceitável.

- 5 Os resultados de testes encontram-se resumidos na Tabela abaixo.

TABELA 1

PROPRIEDADES FÍSICAS DE PAINÉIS UTILIZANDO PROCESSO CONVENCIONAL DE PRIMER 708 LINE CONTRA PRIMER ÚMIDO 3 E PROCESSO ÚMIDO 3

	Primer	Processo	Adesão	Lascas (SAE J400)
Exemplo Comparativo 2	708DN079	Convencional	5 (sem falhas)	5A
Exemplo 4	Primer Úmido 3 do Exemplo 3	Úmido 3	5 (sem falhas)	5A

- 10 As Figs. 6A, 6B e 6C são quadros de vistas de seção cruzada de painéis revestidos preparados nos Exemplos 4 e nos Exemplos Comparativos 1 e 2, respectivamente, e exibem os níveis de intermistura entre o primer e o processo. Claramente, o primer cozido convencional não pode ser conduzido utilizando processo de aplicação processo úmido 3 (Exemplo Comparativo 1; Fig. 15 6B), enquanto o primer de acordo com a presente invenção (Exemplo 3), quando aplicado utilizando processo úmido 3 (Exemplo 4; Fig. 6A) produziu resultados similares ao de primer cozido convencional aplicado utilizando processo de cozimento de primers convencional (Exemplo Comparativo 2; Fig. 6C).

- 20 Em resumo, os resultados indicaram que pode ser obtida aparência de qualidade automotiva utilizando a composição de revestimento de primer de acordo com a presente invenção em processo de três revestimentos e um cozimento (ou seja, úmido 3).

Diversas outras modificações, alterações, adições ou substituições dos componentes dos processos e composições de acordo com a presente invenção serão evidentes para os técnicos no assunto sem abandonar o espírito e escopo da presente invenção. A presente invenção não é limitada pelas realizações ilustrativas descritas no presente, mas sim é definida pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS, caracterizado pelo fato de que o mencionado revestimento em múltiplas camadas compreende a aplicação seqüencial de uma camada de composição de revestimento de primer, aplicação de uma
5 camada de composição de revestimento base e uma camada de composição de revestimento transparente sobre um substrato; e cura simultânea das três camadas aplicadas por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: um aglutinante de formação de filme e um
10 veículo líquido orgânico e, opcionalmente, um pigmento em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100; em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 50 a 90% em peso, com base no peso do aglutinante, de um componente de polímero acrílico formador de filme que compreende dois
15 polímeros acrílicos, em que o primeiro é um polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é um polímero acrílico linear modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em uma relação em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5; e

(b) 10 a 50% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de
20 aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que cada um dos primeiro e segundo polímeros contém um teor de monômero hidroxila e/ou carboxila, que reagiu no todo ou em parte com
25 lactona cíclica, de cerca de 1 a 65% em peso e de 1 a 90% em peso, respectivamente, e ambos possuem um peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 150.000, e contêm opcionalmente monômeros funcionais adicionais para aprimorar a reticulação.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento de primer é total ou essencialmente livre de partículas de resinas de dispersão não aquosa reticulada e/ou resinas de microgel reticuladas.

5 4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é um substrato que recebeu primer previamente, em que o mencionado substrato possui um filme revestido por eletrodeposição.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é uma carroceria de veículo ou parte desta.

10 6. REVESTIMENTO DE MÚLTIPLAS CAMADAS, caracterizado pelo fato de que compreende:

- um primer de superfície;
- um revestimento base pigmentado; e
- um revestimento transparente aplicado sobre o revestimento

15 base;

em que o primer de superfície é o revestimento de múltiplas camadas conforme descrito na reivindicação 1.

7. REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que, abaixo do primer de superfície, encontra-se um
20 revestimento de primer eletrodepositado.

8. REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o revestimento é um acabamento externo para automóveis e caminhões.

9. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER,
25 caracterizada pelo fato de que compreende um aglutinante de formação de filme, um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, pigmento(s), em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100, em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 50 a 90% em peso, com base no peso do aglutinante, de um componente de polímero acrílico formador de filme que compreende dois polímeros acrílicos, em que o primeiro é um polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é um polímero acrílico linear modificado por caprolactona, em que os polímeros são fornecidos em uma relação em peso relativa de cerca de 5:95 a 95:5; e

(b) 10 a 50% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas.

10 10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que cada um dos dois polímeros acrílicos contém um teor de monômero hidroxila e/ou carboxila, que foi reagido no todo ou em parte com lactona cíclica, de cerca de 1 a 65% em peso e de 1 a 90% em peso, respectivamente, e ambos possuem um peso molecular ponderal médio de
15 cerca de 10.000 a 150.000 e contêm opcionalmente monômeros funcionais adicionais para aprimorar a reticulação.

11. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona é composto de caprolactona, pelo menos um monômero
20 monoacrílico e pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico e, opcionalmente, o polímero pode conter adicionalmente pelo menos um monômero monometacrílico, desde que não exceda 30% em peso da mistura de reação total.

12. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 11,
25 caracterizada pelo fato de que a mistura de monômeros contém não mais de 30% em peso de monômeros diacrílicos e/ou dimetacrílicos no total.

13. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico ramificado modificado por

caprolactona é composto de caprolactona e monômeros polimerizados de um primeiro monômero de acrilato que é acrilato de isobornila, acrilato de butila (todos os isômeros), acrilato de etil hexila (todos os isômeros) ou acrilato de ciclohexila, ou misturas desses monômeros, e um segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, ou monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas desses monômeros, monômero de diacrilato ou dimetacrilato ou mistura desses monômeros, e caprolactona polimerizada a eles enxertada.

14. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico linear modificado por caprolactona é composto de caprolactona e monômeros polimerizados de estireno, um primeiro monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de butila (todos os isômeros), acrilato ou metacrilato de etil hexila (todos os isômeros) ou misturas desses monômeros e um segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila ou um monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas destes monômeros.

15. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que a resina de aminoplasto é um condensado de formaldeído melamina monomérica ou polimérica parcial ou totalmente alquilada.

16. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de que contém adicionalmente cerca de 0,1 a 6% em peso, com base no peso do aglutinante, de catalisador ácido bloqueado.

17. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que é total ou essencialmente livre de partículas de resinas de dispersão não aquosa reticuladas e/ou resinas de microgel reticuladas.

18. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de que contém uma concentração total de sólidos de pelo menos 40%.

19. COMPOSIÇÃO, de acordo com uma das reivindicações 9 ou 17, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição é um primer de superfície abaixo de um acabamento de revestimento base/revestimento transparente composto.

20. SUBSTRATO, caracterizado pelo fato de que é revestido com uma camada seca e curada da composição, conforme descrita em uma das reivindicações 9 ou 17.

21. SUBSTRATO, de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o substrato é uma carroceria de veículo ou parte desta.

22. MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ACÚMULOS DE FILME NORMAIS, sobre substrato automotivo utilizando um sistema de tinta úmida de três camadas sem cozimento de primer, em que o método é caracterizado pelo fato de que compreende:

a. aplicação de uma composição de primer de superfície conforme descrita em uma das reivindicações 9 ou 17 a um substrato;

b. aplicação de uma composição de revestimento base úmido sobre úmido sobre o mencionado primer de superfície;

c. aplicação de uma composição de revestimento transparente úmido sobre úmido sobre o mencionado revestimento base; e

d. cura das três camadas em peso aplicadas juntas em um único cozimento.

Fig. 1

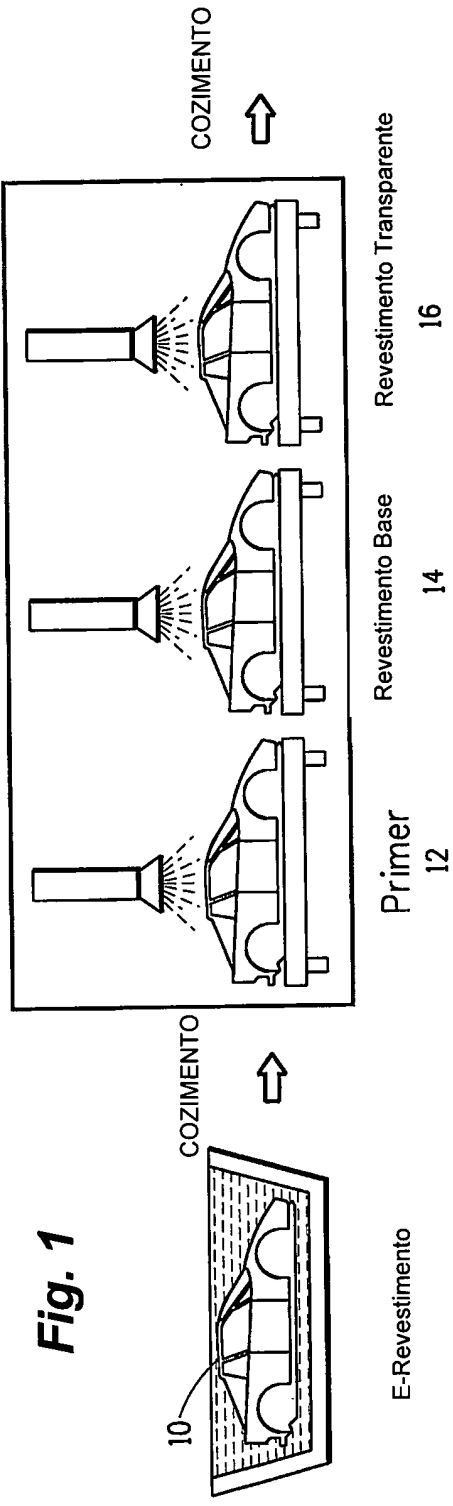
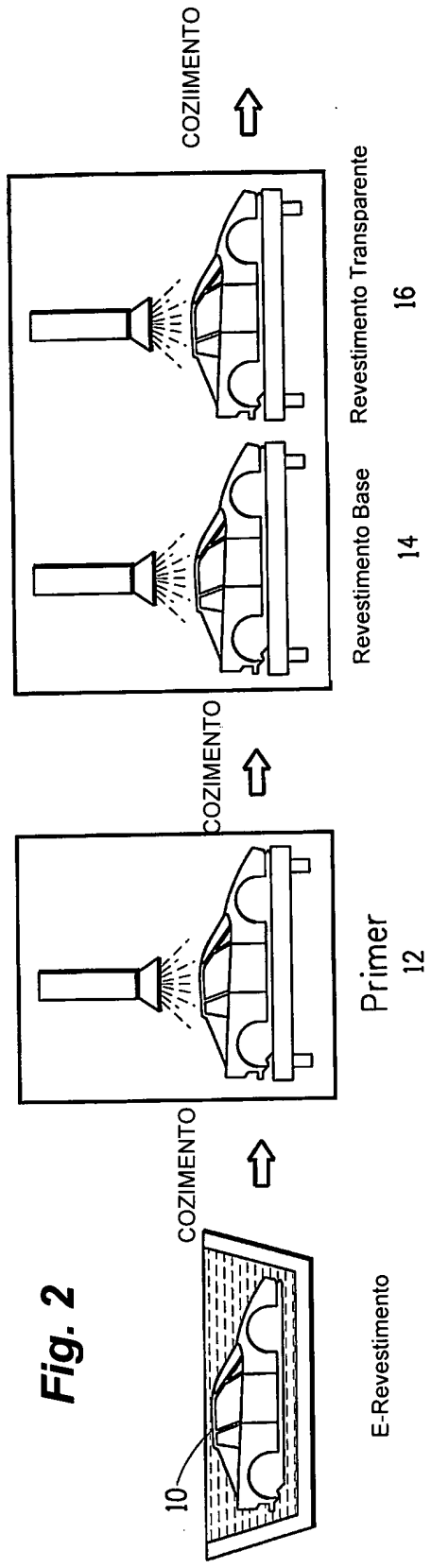


Fig. 2



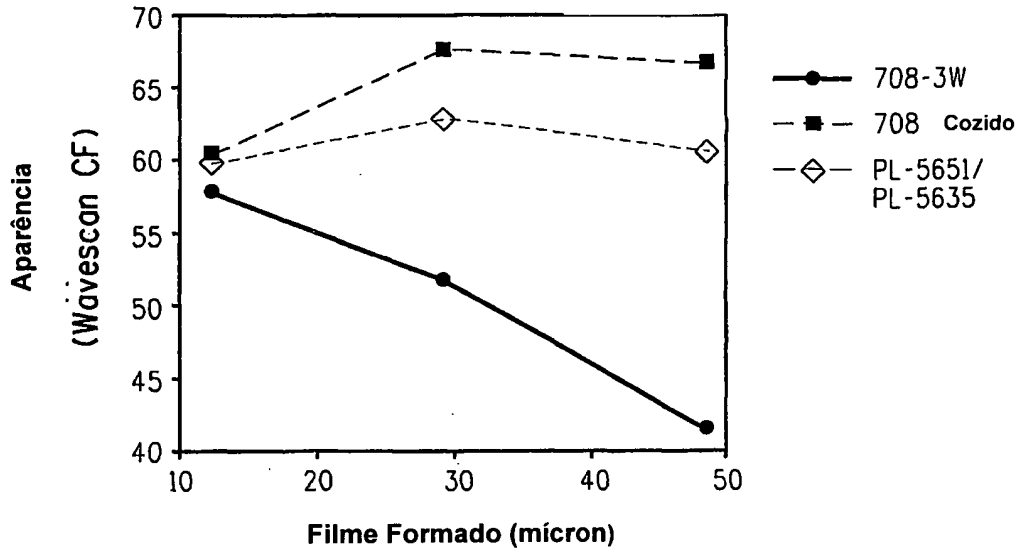


Fig. 3

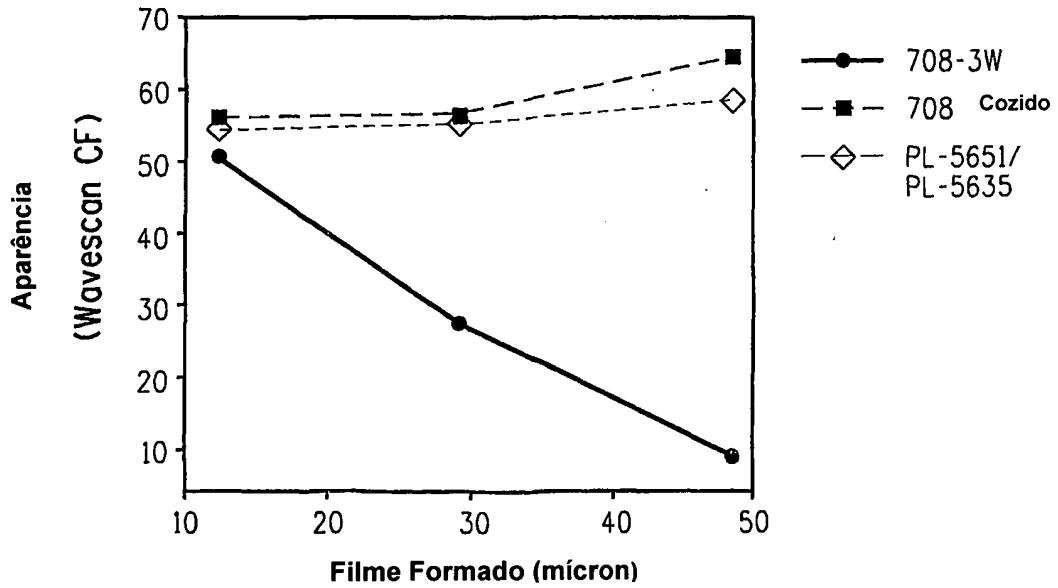
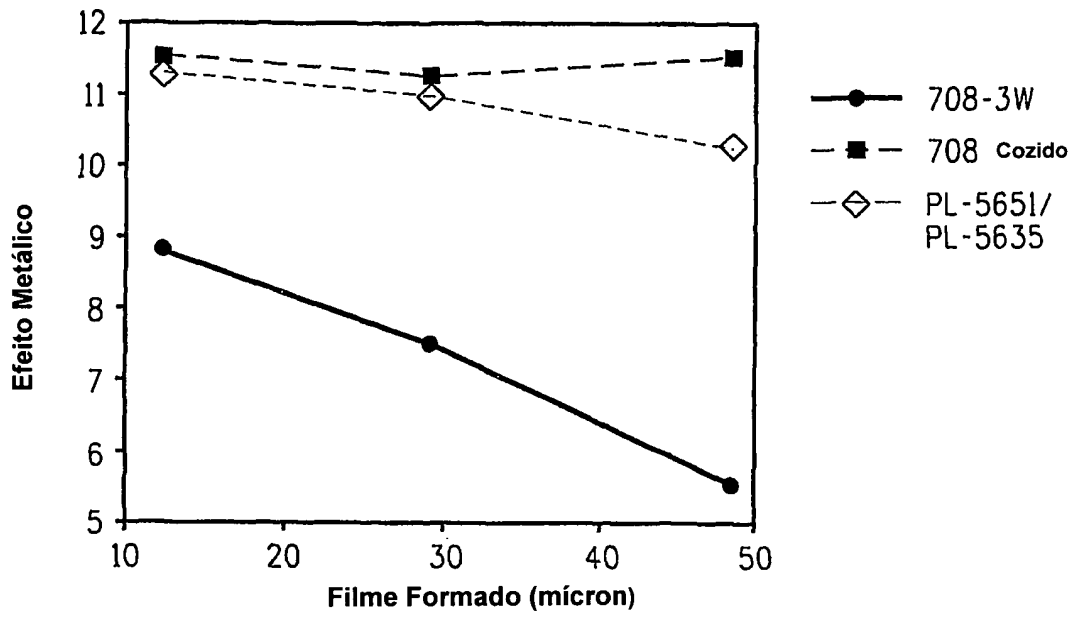


Fig. 4

**Fig. 5**

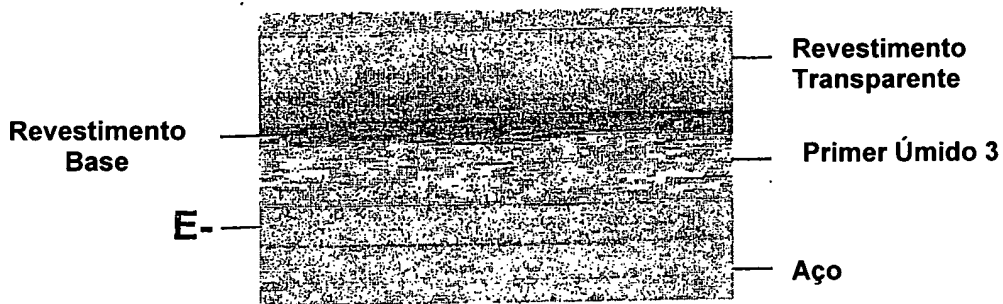


Fig. 6A

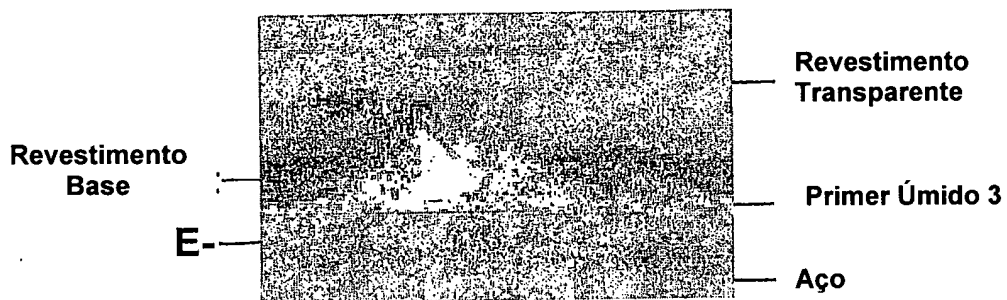


Fig. 6B

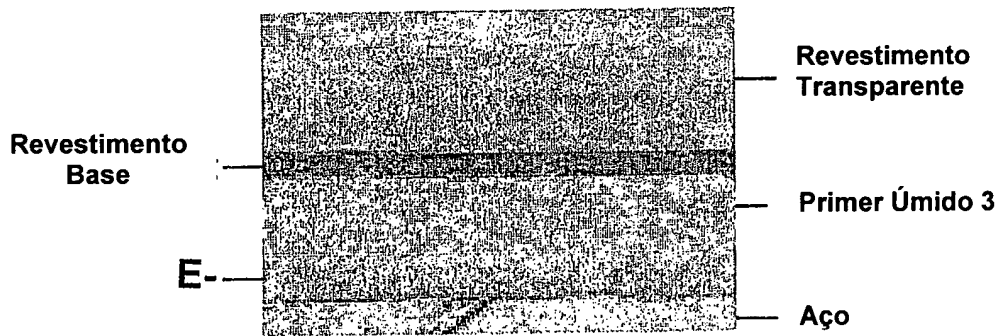


Fig. 6C

RESUMO**“MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS
CAMADAS, REVESTIMENTO DE MÚLTIPLAS CAMADAS, COMPOSIÇÃO
DE REVESTIMENTO DE PRIMER, SUBSTRATO E MÉTODO DE
5 OBTENÇÃO DE ACÚMULOS DE FILME NORMAIS”**

A presente invenção refere-se a método de formação de revestimento com múltiplas camadas sobre carroceria de veículo, composto de aplicação de camadas de revestimento de primer, revestimento base e revestimento transparente de forma úmido sobre úmido sobre úmido e cura
10 simultânea das três camadas aplicadas juntas em uma única etapa de cozimento. A camada de primer compreende algutinante formador de filme que compreende dois polímeros acrílicos, em que o primeiro é polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona e o segundo é polímero acrílico linear modificado por caprolactona, e agente reticulante selecionado a partir de resina
15 de aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas, em que a composição é essencialmente livre de partículas de resina de dispersão não aquosa reticuladas, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambas. O revestimento com múltiplas camadas resultante possui excelente aparência estética, resistência a intrusões, resistência a lascas, resistência a queda e
20 acúmulo de filme mesmo quando formado em método de aplicação de três camadas úmidas.