



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

(21) **PI0615465-4 A2**

(22) Data de Depósito: 05/09/2006
(43) Data da Publicação: 17/05/2011
(RPI 2106)



(51) Int.Cl.:

C08G 18/00
C08G 18/38
C08G 18/32
C08G 18/28
C09D 161/28
C09D 161/32
C08K 5/00
C08K 5/3492

(54) Título: **MELAMINA POLIOL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E MÉTODOS DE REVESTIR UM AUTOMÓVEL E UM SUBSTRATO PLÁSTICO**

(30) Prioridade Unionista: 21/09/2005 EP 05 108691.6, 07/09/2005 US 11/221,129, 07/09/2005 US 11/221,129, 21/09/2005 EP 05 108691.6

(73) Titular(es): Akzo Nobel Coatings International B.V.

(72) Inventor(es): Alexander Leo Yahkind, Dhruv Vrajlal Parekh, Xueting Qiu

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006066022 de 05/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/028792 de 15/03/2007

(57) Resumo: MELAMINA POLIOL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E MÉTODOS DE REVESTIR UM AUTOMÓVEL E UM SUBSTRATO PLÁSTICO. A presente invenção refere-se a novos polióis oligoméricos de baixas viscosidades e o uso do mesmo em composições de revestimento. Os novos polióis oligoméricos de baixas viscosidades podem ser preparados por reação de pelo menos uma resina de melamina aldeído e pelo menos um de α,β -diol, α -diol, ou sua mistura. A reação pode ocorrer na presença de um catalisador de ácido. São descritos também composições de revestimento com um baixo teor de VOC, capazes de curar sob condições ambientes e secas forçadas, ao mesmo tempo proporcionando boas características de aplicação e desempenho, tais como uma resistência aperfeiçoada ao arranhão.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "MELAMINA POLIOL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E MÉTODOS DE REVESTIR UM AUTOMÓVEL E UM SUBSTRATO PLÁSTICO".

5 A presente invenção refere-se aos novos polióis oligoméricos de baixa viscosidade e ao seu uso em composições de revestimento. Os novos polióis oligoméricos de baixa viscosidade são preparados por reação de pelo menos uma resina de melamina aldeído e pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou da mesma.

Antecedentes da Invenção

10 Muitos dos revestimentos automotivos com alto teor de sólidos presentemente em uso são baseados em sistemas poliméricos compreendidos de um aglutinante que compreende polióis à base de poliésteres ou à base de poliacrílicos e agentes reticuladores para o mesmo. Estes revestimentos são geralmente fornecidos como sistemas de "uma embalagem" ou
15 "duas embalagens".

Em um sistema típico de uma embalagem, todos os ingredientes do revestimento são combinados em uma mistura estável na armazenagem. Com a aplicação, o componente de poliol é reticulado, geralmente com uma resina de aminoplástico (tal como uma resina de melamina) ou um isocianato bloqueado,
20 normalmente sob condições de cura térmica de 120°C ou acima. Em um sistema típico de duas embalagens, o componente de poliol é combinado com um agente reticulador, geralmente um isocianato, imediatamente antes da aplicação, com a cura sendo conduzida nas temperaturas ambiente e/ou elevadas.

Os revestimentos usados para a pintura de veículos motores e a
25 restauração da tinta original são desejados terem boas propriedades físicas, tais como dureza, resistência mecânica, e resistência à água, aos ácidos, e aos solventes. Os revestimentos são também desejados terem boas propriedades de aspecto, proporcionando filmes lisos e um alto brilho e uma alta distinção de imagem. É também desejável que tais revestimentos tenham
30 uma excelente resistência à lavagem do carro, ao arranhão, e ao dano.

Um grande número de carros e veículos de transporte é revestido com um sistema de cobertura de topo de múltiplas camadas, onde uma

cobertura transparente não pigmentada é aplicada sobre uma cobertura de base pigmentada. Tanto as coberturas transparentes quanto as coberturas de base contidas em solventes e contidas em água estão em uso. As assim chamadas coberturas de base metálicas compreendem os flocos metálicos.

5 Por razões ambientais, está se tornando cada vez mais importante desenvolver sistemas poliméricos com baixas viscosidades em solução, que permitam a formulação de revestimentos com altos teores de sólidos com baixas viscosidades de aplicação, adequadas para a pulverização. Os revestimentos com altos teores de sólidos (geralmente 50% em peso ou
10 mais de sólidos) significativamente diminuem a quantidade de compostos orgânicos voláteis (VOC) que entram na atmosfera na secagem/cura do revestimento.

Um modo de obter um teor de solvente menor é usar as assim chamadas composições com altos teores de sólidos. Tais composições
15 compreendem um nível relativamente alto de materiais não voláteis, tais como polímero formador de filme, pigmentos, e cargas, e um nível relativamente baixo de solvente orgânico. Um problema quando formulando composições de revestimento com altos teores de sólidos é que tais composições têm uma viscosidade inaceitavelmente alta devido ao alto peso molecular do
20 polímero formador de filme convencional. A alta viscosidade dá surgimento a problemas na aplicação por pulverização, com atomização deficiente da tinta e escoamento insatisfatório e, conseqüentemente, baixos níveis de brilho e aspecto insatisfatório.

O uso de polímeros formadores de filmes de baixos pesos moleculares resulta em viscosidades adequadas de aplicação. Entretanto, a
25 composição de revestimento baseada neste tipo de resinas geralmente usa o reticulador para ter propriedades aceitáveis do filme. Porém, a resistência ao arranhão e ao dano pode ser influenciada negativamente, especialmente em composições de revestimento de 2K.

30 Os poliuretanos polióis, tais como aqueles descritos na patente U.S. número 6.753.386, são atualmente utilizados nas formulações de revestimento para aperfeiçoar os revestimentos resistentes a arranhões. Entretanto,

to, estes poliuretanos polióis podem ser onerosos para se produzir com base no alto custo dos poliisocianatos. Ademais, embora estes poliuretanos polióis sejam efetivos em baixas temperaturas, é desejável ter um poliol que tenha mais reatividade em sistemas de baixo cozimento.

5 As resinas de melamina formaldeído são utilizadas como reticuladores em muitas aplicações de revestimento. Entretanto, devido à sua reatividade, estas resinas têm uma predisposição para a autocondensação, tornando-as difíceis de utilizar. Ademais, os reticuladores de melamina formaldeído são geralmente utilizados para sistemas de alto cozimento.

10 No EP-A-0 199 605, descrevem-se pastas de pigmentos, principalmente para uso em tintas, compreendendo um agente dispersante de pigmento e, opcionalmente, um solvente orgânico. O agente dispersante de pigmento pode ser obtido por co-condensação de um composto de amino tipo triazina, o formaldeído sozinho ou em conjunção com um outro aldeído e
15 um álcool monoídrico ou alifático.

 A WO 2003/091347 refere-se aos aditivos poliméricos de dispersão com estruturas hiper-ramificadas e ao uso de poliuretanos hiper-ramificados modificados e não modificados.

 A WO 2003/029318 refere-se aos copolímeros em blocos de poliuretano contendo um ou mais grupos hidrofílicos e ao uso de tais copolímeros como aditivos de dispersão reticuláveis para preparações de corantes.

 A patente U.S. nº 4.271.286 refere-se a um processo para a preparação de metilaminotriazinas eterificadas com alcanóis tendo, por mol da aminotriazina, 0,6n a 2n grupos metiol até a proporção de 30% a 60%, n
25 sendo o número de grupos amino na amino triazina.

 A patente GB nº 1465426 refere-se à mistura de baixa viscosidade de metilaminotriazinas eterificadas, com grau médio de metilolação substancialmente 50% a 80%, para uso com resinas contendo hidroxila.

 A patente U.S. nº 3.293.212 refere-se aos produtos de reação de éteres hexaalquílicos de hexametilolmelaminas e bisfenóis.

30 A patente DE nº 1620217 refere-se a um processo de limpeza para a remoção de glicol residual em mistura de melamina.

A patente U.S. nº 4.528.344 descreve uma resina não coagulada, reticulável contendo um grupo hidroxil e um peso molecular de menos de 4500, o qual é o produto de reação de um poliol não-aromático tendo um peso molecular de menos de 230, e um aminoplástico.

5 Portanto, é um objetivo da presente invenção proporcionar polióis oligoméricos de baixa viscosidade, para uso em composições de revestimento.

É um objetivo adicional desta invenção proporcionar polióis oligoméricos de baixa viscosidade para uso em composições de revestimento que curarão sob condições ambientes e secas forçadas, ao mesmo tempo proporcionando boas características de aplicação e desempenho.

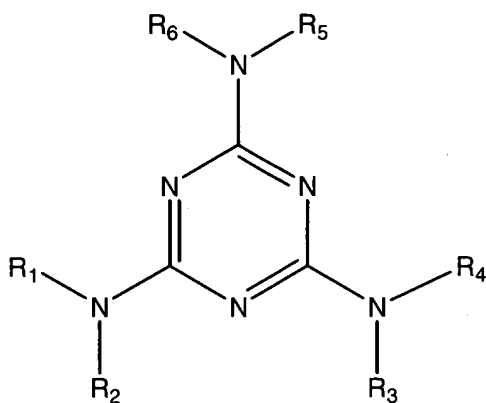
É também um objetivo desta invenção proporcionar polióis oligoméricos de baixa viscosidade para uso em composições de revestimento com um VOC reduzido.

15 É adicionalmente um objetivo desta invenção proporcionar polióis oligoméricos de baixa viscosidade para uso em composições de revestimento, resultando em revestimentos secos e curados com uma resistência ao arranhão aperfeiçoada, em particular comparados aos revestimentos preparados a partir de uma composição de revestimento compreendendo um poliol acrílico e um composto de poliisocianato.

Sumário da Invenção

De acordo com a presente invenção, os polióis oligoméricos de baixa viscosidade (daqui por diante referidos como melamina polióis) compreendem o produto de reação de:

25 (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I)



(I)

onde R_1 a R_6 são, cada um, selecionados a partir de $-H$, $-CH_2OH$, $-CH_2OR_7$, e podem ser iguais ou diferentes, onde R_7 é um grupo C_1 a C_5 alquila,

- (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura, e, opcionalmente,
- 5 (c) um composto (c) contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais,

em que o diol (b) e a resina (a) são reagidos em tais quantidades relativas, que a razão do número de grupos hidroxila do diol (b) em relação ao número
10 total dos grupos R_1 a R_6 da resina (a) e de 1,25 para 2,25.

A melamina polióis resultante tem uma baixa polidispersidade, por exemplo, $P_m/M_n \leq 3,5$, ou $\leq 2,5$, ou ≤ 2 .

A melamina polióis da presente invenção é produzida por reação de

- 15 (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I) acima descrita,
- (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura, e, opcionalmente,
- (c) um composto (c) contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos
20 funcionais, na presença de um catalisador de ácido.

Ademais, a presente invenção refere-se a um método (A) de preparar melamina polióis, compreendendo reagir em uma temperatura entre cerca de 50°C a 130°C

- 25 (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I) acima descrita,
- (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura, e, opcionalmente,
- (c) um composto (c) contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais, na presença de um catalisador de ácido,

30 em que o diol (b) e a resina (a) são reagidos em tais quantidades relativas, que a razão do número de grupos hidroxila do diol (b) em relação ao número total dos grupos R_1 a R_6 da resina (a) e de 1,25 para 2,25.

A presente invenção também refere-se a um outro método (B) de preparar melamina polióis, compreendendo

- (i) reagir em uma temperatura entre cerca de 50°C a 80°C
 - (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I) acima descrita,
 - (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura; e, opcionalmente,
 - (c) um composto contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais, na presença de um catalisador de ácido,
 - (ii) aumentar a temperatura da mistura de reação para entre 85°C e 130°C, e
 - (iii) destilar a mistura de reação para remover substancialmente todo o álcool residual,
- em que o diol (b) e a resina (a) são reagidos em tais quantidades relativas, que a razão do número de grupos hidroxila do diol (b) em relação ao número total dos grupos R₁ a R₆ da resina (a) e de 1,25 para 2,25.

A presente invenção também refere-se às composições de revestimento compreendendo estes nova melamina polióis.

Conforme indicado pelos pesos moleculares e valores de hidroxila resultantes, foi surpreendentemente verificado que as resinas de melamina aldeído acima mencionadas reagem com os dióis acima mencionados predominantemente com extremidades únicas, apesar das muitas reações colaterais potenciais, incluindo a autocondensação das resinas de melamina.

Ademais, foi também inesperadamente verificado que as composições de revestimento preparadas a partir dos dióis e das resinas de melamina aldeído acima mencionados *in situ* resultam em contração significativa no revestimento, indicando que a presente melamina polióis não podem ser preparada *in situ* pelas mesmas razões.

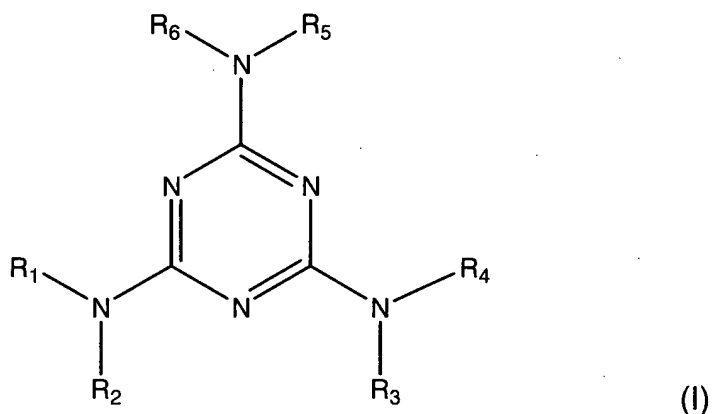
30 Descrição Detalhada da Invenção

Melamina polióis

A nova melamina polióis da presente invenção é de grande utili-

dade para as composições de revestimento e compreende o produto de reação de:

- (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I)

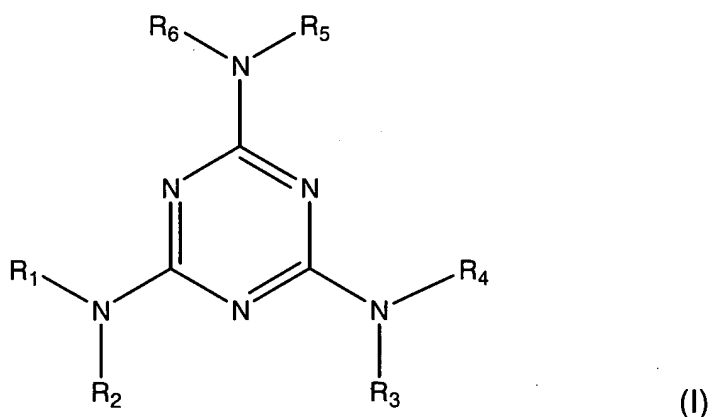


5 onde R_1 a R_6 são, cada um, selecionados a partir de $-H$, $-CH_2OH$, $-CH_2OR_7$, e podem ser iguais ou diferentes, onde R_7 é um grupo C_1 a C_5 alquila,

- (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura, e, opcionalmente,
 (c) um composto contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais,

10 em que o diol (b) e a resina (a) são reagidos em tais quantidades relativas, que a razão do número de grupos hidroxila do diol (b) em relação ao número total dos grupos R_1 a R_6 da resina (a) e de 1,25 para 2,25.

15 As resinas de melamina aldeído úteis para a presente reação têm a fórmula (I):



onde R_1 a R_6 são, cada um, selecionados a partir de $-H$, $-CH_2OH$, $-CH_2OR_7$, e podem ser iguais ou diferentes, onde R_7 é um grupo C_1 a C_5 alquila. Em

uma modalidade, R_7 é selecionado a partir de $-\text{CH}_3$ ou $-\text{C}_4\text{H}_9$. Em uma outra modalidade, R_1 a R_6 são, cada um, $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$.

As resinas de melamina aldeído de fórmula (I) são conhecidas na técnica e muitas estão comercialmente disponíveis. Os exemplos de resinas de melamina aldeído comercialmente disponíveis, adequadas, incluem, porém não estão limitadas às resinas de melamina do tipo hexametoximetila (HMMM), tais como Cymel 303 e Cymel 303LF, disponíveis comercialmente da Cytec Industries Inc., e Resimene 747 e Resimene CE7103, disponíveis comercialmente da Surface Specialties.

A resina de melamina aldeído é reagida com um α,β -diol ou α,γ -diol, ou uma mistura destes.

Em uma modalidade, o α,β -diol ou o α,γ -diol tem de 2 a 18 átomos de carbono. Em uma outra modalidade, ele tem 2 a 15 átomos de carbono. Uma modalidade adicional tem 2 a 10 átomos de carbono. Os exemplos de dióis adequados incluem, porém não estão limitados ao etileno glicol, 1,2 propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metil-butano-1,3-diol, ciclopenteno-1,3-diol, 1,2-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol (EHDO), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-octanodiol, 2-n-butil-2-etil-1,3-propano diol (BEPD), 2,4,4-trimetilhexano-3,4-diol, 1,2-decanodiol, 2,3,4,5-tetrametilhexano-3,4-diol, e 1,2-octadecanodiol.

Opcionalmente, um terceiro composto (c) pode ser usado para preparar a nova melamina polióis. Estes compostos contêm um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído (c1), ou estes compostos contêm um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e outros grupos funcionais (c2).

Os exemplos de compostos (c1) são os monoálcoois. Os exemplos dos outros grupos funcionais dos compostos (c2) incluem os grupos carboxil-funcionais, os grupos funcionais de óxido de etileno, os grupos etilenicamente insaturados, os grupos funcionais mercapto, os grupos funcionais acetoacetato, e as suas misturas. Também, as misturas dos compostos (c1) e c2) podem ser usadas.

Por exemplo, a melamina polióis hidrofílica de baixo peso mole-

- cular, para a aplicação reduzível com água, podem ser produzidos por reação de compostos carboxil ou óxido de etileno funcionais com a resina de melamina aldeído e o diol. Um exemplo de tal composto é o ácido 2,2-bis(hidroxil metil) propiônico. Para aplicações de cura por UV, os compostos etilenicamente insaturados, tais como os compostos anidrido funcionais, tais como o anidrido maléico, ou os monômeros de (met)acrilato hidroxil funcionais, podem ser reagidos com a resina de melamina aldeído e o diol. Uma melamina poliol mercapto funcional pode ser desenvolvida por reação da resina de melamina aldeído e o diol com um composto mercapto funcional.
- 5 etilenicamente insaturados, tais como os compostos anidrido funcionais, tais como o anidrido maléico, ou os monômeros de (met)acrilato hidroxil funcionais, podem ser reagidos com a resina de melamina aldeído e o diol. Uma melamina poliol mercapto funcional pode ser desenvolvida por reação da resina de melamina aldeído e o diol com um composto mercapto funcional.
- 10 Uma composição de revestimento compreendendo uma melamina poliol mercapto funcional pode reagir com o poliisocianato e as resinas de epóxi em baixa temperatura. Para as aplicações que requeiram boa adesão e resistência à corrosão, tais como os iniciadores, e mesmo uma viscosidade menor, os monômeros de acetoacetato podem ser incorporados na melamina poliol. Um exemplo de tal composto é o metóxi acetato.
- 15

- Em uma modalidade, o composto (c) é um monoálcool. Os álcoois monofuncionais podem ser lineares ou ramificados, cíclicos ou acíclicos, e os álcoois podem ser primários, secundários ou terciários. Em uma modalidade, os monoálcoois de C_{1-24} alifáticos são usados; em uma outra, os monoálcoois de C_{6-20} são usados. Os exemplos incluem o metanol, o etanol, o butanol, o 2-etilhexanol, o cicloexanol, o álcool benzílico, o álcool estearílico, o 4-terc. butil cicloexanol, e as suas misturas. O composto (c) pode ser monoálcoois ramificados, tais como os álcoois de Guerbet. Os álcoois de Guerbet são álcoois monofuncionais primários, ramificados, que têm duas cadeias de carbono lineares, com o ponto de ramificação sempre na segunda posição de carbono. Os álcoois de Guerbet são quimicamente descritos como 2-alkil-1-alcanóis. Os exemplos de álcoois de Guerbet incluem o 2-etil-1-hexanol, o 2-hexil-1-decanol, o 2-octil-1-decanol, o 2-octil-1-dodecanol, o 2-hexil-1-dodecanol, e as suas misturas. Os álcoois de Guerbet estão comercialmente disponíveis a partir da Sasol Chemie GmbH como álcoois Isofol®.
- 20
- 25
- 30

Quando um composto (c) for usado, a resina de melamina aldeído, o diol, e o composto (c) são reagidos conjuntamente, em uma quantida-

de tal que a razão de grupos hidroxila e o único grupo funcional capaz de reação com a resina de melamina aldeído do compósito (c) para o número total de grupos R_1 a R_6 esteja tipicamente na faixa de 0,5 a 3, ou 1 a 2,5, ou 1,25 a 2,25.

- 5 Em uma modalidade, a melamina polióis da presente invenção têm um peso molecular médio numérico entre 700 e 4000; em uma outra modalidade, entre 1500 e 3000. Dentro destas faixas, o peso molecular da melamina poliól pode ser adaptado através da escolha do diol utilizado para a reação. Em uma modalidade, a melamina polióis têm uma baixa polidispersidade, tal como $Pm/Mn \leq 3,5$, $\leq 2,5$, ou ≤ 2 . A melamina polióis da presente invenção têm um peso equivalente de hidroxila de 75 a 350. Em uma modalidade, na faixa de 100 a 300.

Preparação da melamina polióis

- 15 A resina de melamina aldeído e o α,β -diol ou os α,γ -dióis podem ser reagidos na presença de um catalisador de ácido. O catalisador de ácido pode estar bloqueado ou não-bloqueado. Os exemplos de catalisadores adequados incluem, porém não estão limitados aos, ácidos minerais, tais como ácido clorídrico, ácido nítrico, e ácido sulfúrico, ácido dodecilbenzeno sulfônico (DDBSA), ácido dinonilnaftaleno sulfônico (DNNSA), ácido oxálico, 20 ácido hexâmico, ácido fosfórico, ésteres de fosfato de alquila, ácido ftálico, ácido acrílico copolimerizado, e catalisadores de sais de metais, tais como brometo de magnésio. Os nitratos de zinco ou magnésio podem também ser utilizados, embora a descoloração possa ocorrer nas temperaturas maiores do que cerca de 120°C. Os ácidos sulfônicos, tais como o ácido paratoluenossulfônico (PTSA), são menos corrosivos para o equipamento visto que os 25 ácidos minerais podem influenciar negativamente as propriedades de revestimento. Obviamente, a escolha particular do tipo e da quantidade de catalisador será ditada sobre diversos fatores, tais como os componentes escolhidos que estão sendo reagidos e as condições de reação escolhidas. Estes e 30 outros fatores são bastante conhecidos para aqueles versados na técnica, que podem fazer escolhas adequadas conformemente. A pessoa versada pode também escolher o tipo e a quantidade de catalisador que limitará a

quantidade de diol residual na mistura de reação. Ademais, devido à tendência da resina de melamina de autocondensar, o catalisador deve ser escolhido com base na temperatura de reação que está sendo utilizada.

Em uma modalidade, o catalisador de ácido está presente em
5 uma quantidade variando de 0,001 a 5% em peso sobre os sólidos; em uma outra, 0,01 a 7,5% em peso, em mais uma outra, 0,1 a 5% em peso.

Opcionalmente, os solventes podem ser adicionados à presente reação. Os solventes adequados incluem, porém não estão limitados às, cetonas, éster acetatos, álcoois e aromáticos. Os solventes miscíveis em
10 água podem ser usados, tais como a N-metil-2-pirrolidona e o éter dimetílico de dipropileno glicol. Em uma modalidade, o solvente é o acetato de butila.

Um agente neutralizante pode ser adicionado após a reação, para neutralizar o catalisador de ácido. Os exemplos incluem a trietil amina, o 2-(dimetilamino)-2-metil-1-propanol, o 2-amino-2-metil-1-propanol, o 2-
15 imino-*a*-fenil-3-tiazolidina etanol, a dietileno triamina, a dimetiletanolamina, a isoforonadiamina, a morfolina, a *N,N*-dietil-*p*-fenilenodiamina, a *N*-etil-morfonolina, a piperidina, a piridina, a trietanolamina, e a trimetilexanodiamina.

A preparação pode ser realizada sob uma camada de nitrogênio.

A nova melamina polióis da presente invenção pode ser produzida pelo menos por um dos três processos, dependendo do peso molecular
20 desejado e das características de teor de sólidos da melamina poliól resultante.

Método A

Em uma modalidade, a(s) resina(s) de melamina aldeído é(são)
25 alimentada(s) ao(s) componente(s) de diol, na presença do catalisador, em uma faixa de temperaturas entre cerca de 50°C e cerca de 130°C, durante um período de tempo de duas a três horas e mantidos por um período de tempo adicional após tal alimentação estar completa. Subseqüentemente, um agente neutralizante pode ser adicionado para neutralizar o catalisador
30 de ácido. Em uma modalidade, a reação é realizada em temperaturas entre cerca de 95°C e 130°C; em uma outra modalidade, entre 115°C e 120°C. A melamina polióis resultante tem, em relação à outra melamina polióis de a-

cordo com esta invenção, altos pesos moleculares médios numéricos entre cerca de 2000 a 3000. Tal melamina polióis também tem baixas viscosidades, por exemplo, entre cerca de 25 cps e 700 cps, isto é, viscosidade Brookfield medida em teor de sólidos de 40%, a 25°C, eixo nº 4 e 20 RPM, que
5 a torna particularmente útil para composições de revestimento aplicadas por pulverização.

Método B

Em uma outra modalidade, a(s) resina(s) de melamina aldeído é(são) alimentada(s) ao(s) componente(s) de diol em uma temperatura entre
10 cerca de 50°C e cerca de 80°C, tipicamente por 2-3 horas, seguido por neutralização do catalisador de ácido e destilação do álcool em uma temperatura de cerca de 85°C a cerca de 130°C. Subseqüentemente, uma outra quantidade de agente neutralizante pode ser adicionada para neutralizar mais o catalisador de ácido. A melamina polióis que é o produto de reação deste
15 processo B terá, em relação à outra melamina polióis da presente invenção, um baixo peso molecular médio numérico, por exemplo, entre cerca de 1500 a 2000. Tal melamina polióis tem viscosidades Brookfield entre cerca de 1500 cps e 1800 cps, a 25°C, medidas conforme mencionado acima, em teor de sólidos de 70%.

Método C

Alternativamente, o processo pode ser realizado sob vácuo. Então, a(s) resina(s) de melamina aldeído é(são) alimentada(s) ao(s) componente(s) de diol em uma temperatura entre cerca de 50°C e cerca de 80°C, sob um vácuo de 5 a 10 kPa (50 a 100 mbar), em uma modalidade por 2-3
25 horas, seguido por neutralização do catalisador de ácido e destilação do álcool em uma temperatura de cerca de 50°C e cerca de 80°C, sob um vácuo de 5 a 10 mPa (50 a 100 mbar). Subseqüentemente, uma outra quantidade de agente neutralizante pode ser adicionada, para neutralizar mais o catalisador de ácido.

30 Composições de revestimento compreendendo melamina polióis

A presente invenção também refere-se às composições de revestimento compreendendo pelo menos uma melamina poliól e pelo menos

um reticulador.

Existem diversos tipos de reticuladores reativos com os grupos hidroxila que podem ser usados com a melamina polióis, tais como os poliiisocianatos, os poliisocianatos bloqueados e/ou as resinas de aminoplástico.

5 As resinas de aminoplasto são, falando de uma forma geral, produtos de condensação de melamina, uréia, benzoguanamina ou compostos similares com aldeído. O aldeído mais comumente usado é o formaldeído. Estes produtos de condensação contêm metilol ou grupos alquilol similares, e estes grupos alquilol são, de um modo comum, pelo menos parcialmente
10 eterificados com um álcool, tal como o metanol ou o butanol, para formar éteres alquilados. A resina reticuladora pode ser substancialmente monomérica ou polimérica, dependendo das propriedades finais desejadas do revestimento curado. As resinas de melamina monoméricas permitem a formulação de revestimentos com teores de sólidos mais elevados. As melaminas
15 poliméricas são úteis em revestimentos onde deva ser evitado o uso de um catalisador de ácido forte. Os exemplos de reticuladores de amino prontamente disponíveis do tipo descrito acima incluem: hexametoximetilmelamina, tal como Cymel 303, disponível da Cytec Industries, Inc.; éter metóxi/butóxi metilmelamina mista, tal como Cymel 1135, também disponível da Cytec;
20 butóxi metilmelamina polimérica, tal como M-281-M, disponível da Cook Composites and Polymers; e metoximetilmelamina polimérica com alto teor de imino, tal como Cymel 325, disponível da Cytec. Esta lista poderia incluir muitos outros reticuladores que diferem pelo grau de polimerização, teor de imino, teor de metilol livre, e razões de álcoois usados para a eterificação.

25 Estes agentes reticuladores de aminoplástico podem ser utilizados em razões em peso amplamente variadas de melamina poliol para aminoplástico, geralmente variando de cerca de 90:10 a 40:60, e em uma modalidade, cerca de 90:10 a 50:50.

30 O composto de poliisocianato é um reticulador que reage com os grupos hidróxi. Os poliisocianatos são compostos com dois ou mais grupos isocianato por molécula, e são bastante conhecidos na técnica de revestimento. Os poliisocianatos adequados são os poliisocianatos alifáticos, tais

como o diisocianato de trimetileno, o diisocianato de 1,2-propileno, o diisocianato de tetrametileno, o diisocianato de 2,3-butileno, o diisocianato de hexametileno, o diisocianato de octametileno, o diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano, o diisocianato de 2,2,4-trimetil hexametileno, o diisocianato de 2,4,4-trimetil hexametileno, o diisocianato de dodecametileno, o diisocianato de éter α,α' -dipropílico, e o diisocianato de transvinilideno; os poliisocianatos alicíclicos, tais como o diisocianato de 1,3-ciclopentileno, o diisocianato de 1,2-cicloexileno, o diisocianato de 1,4-cicloexileno, o diisocianato de 4-metil-1,3-cicloexileno, o diisocianato de 4,4'-dicicloexileno metano, o diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-dicicloexileno metano, o diisocianato de norbornano, e o diisocianato de isoforona; os poliisocianatos aromáticos, tais como o diisocianato de m- e p-fenileno, o 1,3- e 1,4-bis(isocianato metil) benzeno, o 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato metil) benzeno, o 1,3,5-triisocianato benzeno, o diisocianato de 2,4- e 2,6-tolueno, o triisocianato de 2,4,6-tolueno, o diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil o-, m-, e p-xilileno, o diisocianato de 4,4'-difenileno metano, o diisocianato de 4,4'-difenileno, o diisocianato de 3,3'-dicloro-4,4'-difenileno, e o 1,5-diisocianato de naftaleno; e as misturas dos poliisocianatos antes mencionados.

Também, tais compostos podem ser adutos de poliisocianatos, por exemplo, biuretos, isocianuratos, alofonatos, uretdionas, pré-polímeros de poliisocianatos, e suas misturas. Os exemplos de tais adutos são o aduto de duas moléculas de diisocianato de hexametileno ou diisocianato de isoforona para um diol, tal como o etileno glicol, o aduto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno para 1 molécula de água, o aduto de 1 molécula de trimetilol propano para 3 moléculas de diisocianato de isoforona, o produto de reação de 3 mols de diisocianato de m- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilxileno com 1 mol de trimetilol propano, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol para 4 molécula de diisocianato de tolueno, o isocianurato de diisocianato de hexametileno, disponível da Bayer sob a designação comercial Desmodur[®] N3390 e Desmodur[®] LS2025, a uretdiona de diisocianato de hexametileno, disponível da Bayer sob a designação comercial Desmodur[®] N3400, o alofonato de diisocianato de hexametileno, disponível da Bayer sob a designação comercial

Desmodur® LS 2101, o aduto de 3 mols de diisocianato de tolueno para 1 mol de trimetilol propano, disponível da Bayer sob a designação comercial Desmodur® L, e o isocianurato de diisocianato de isofoforona, disponível da Hüls sob a designação comercial Vestanat® T1890. Além disso, os (co)polímeros de monômeros isocianato funcionais, tais como o isocianato de α, α' -dimetil-m-isopropenil benzila, são adequados para uso.

Os isocianatos acima mencionados e os seus adutos podem estar presentes na forma de isocianatos bloqueados, como é conhecido para a pessoa versada. Os agentes bloqueadores para o poliisocianato bloqueado podem ser as cetoximas, os álcoois, os compostos fenólicos, os ésteres málicos ou os acetoacetatos.

O composto de poliisocianato é usado em uma quantidade tal que a razão de grupos isocianato para o número total de grupos hidróxido, na composição de revestimento, esteja na faixa de 0,5 a 3, e em uma modalidade, 0,8 a 2.

A composição de revestimento pode também compreender catalisadores. Os exemplos de catalisadores para a reação entre isocianato-hidróxi incluem o dilaurato de dibutil estanho, a trietil amina, e similares. Geralmente, 0,1 a 5 por cento em peso do catalisador ativo são usados, com base no teor de não-voláteis da formulação de revestimento.

Os catalisadores de ácidos são usados para aumentar a taxa da reação de reticulação nas composições curadas por melamina. Geralmente, 0,1 a 5 por cento em peso do catalisador ativo são usados, com base no teor de não-voláteis da formulação de revestimento. Estes ácidos podem estar bloqueados por um composto adequado, de modo que o catalisador esteja inativo até o revestimento ser cozido. Opcionalmente, o catalisador pode ser usado em uma forma não-bloqueada, a qual pode necessitar a formulação de um revestimento de dois componentes. Os exemplos de ácidos que podem ser usados incluem o ácido fosfórico, os fosfatos ácidos de alquila, o ácido sulfônico e os ácidos sulfônicos substituídos, e o ácido maléico ou os maleatos ácidos de alquila. Os exemplos de catalisadores prontamente disponíveis incluem: o ácido para-toluenossulfônico (PTSA), tal como o Cypat

4040, disponível da Cytek; o ácido dodecilbenzeno sulfônico (DDBSA), tal como o Bio-Soft 5-100, disponível da Stepan; o fosfato ácido de fenila (PAP); o DDBSA bloqueado com amina, tal como o Nacure 5226 e o Nacure XP-158, disponível da King Industries; o PTSA bloqueado com amina, tal como o VP-451, disponível da Byk-Mallinckrodt; o ácido dinonilnaftaleno disulfônico (DNNDSA); e o ácido maléico. Esta lista poderia incluir diversos catalisadores adicionais (bloqueados e não-bloqueados) conhecidos para aqueles versados na técnica. O tipo de catalisador usado é determinado pelo programa de cozimento desejado.

10 As composições de revestimento podem também conter pigmentos. Os pigmentos inorgânicos, bem como orgânicos, podem ser usados. A composição pode adicionalmente compreender aditivos convencionais, tais como estabilizantes, tensoativos, cargas, absorvedores de UV, bloqueadores de catalisadores, antioxidantes, dispersantes de pigmentos, aditivos de escoamento, agentes de controle da reologia, agentes de nivelção, e solventes. O solvente pode ser qualquer solvente conhecido na técnica, isto é, os hidrocarbonetos alifáticos e/ou aromáticos. Os exemplos incluem o Solvesso[®] 100, o tolueno, o xileno, o butanol, o isopropanol, o acetato de butila, o acetato de etila, a acetona, a metil isobutil cetona, a metil isoamil cetona, a metil etil cetona, o éter, o éter álcool, e o éter éster, ou uma mistura de quaisquer destes.

Além da melamina polióis e do reticulador, outros compostos podem estar presentes na composição de revestimento de acordo com a presente invenção. Tais compostos podem ser os aglutinantes principais e/ou os diluentes reativos. Os exemplos incluem os aglutinantes hidroxil-funcionais, por exemplo, os poliéster polióis, os poliéter polióis, os poliacrilato polióis, os poliuretano polióis, o acetobutirato de celulose, as resinas epóxi hidroxil-funcionais, as alquidas, e os polióis dendriméricos. Estes aglutinantes hidroxil-funcionais podem ser utilizados em razões em peso amplamente variadas de melamina poliol para aglutinantes hidroxil-funcionais, geralmente variando de cerca de 10:90 a 90:10, e em uma modalidade, de cerca de 25:75 a 75:25.

Em uma modalidade, a composição de revestimento compreende menos do que 500 g/l de solvente orgânico volátil com base na composição total; em uma outra modalidade, menos do que 480 g/l; em mais uma outra modalidade, menos do que 420 g/l. O teor de sólidos em uma modalidade é maior do que 50% em peso; em uma outra modalidade, maior do que 52% em peso; e em mais uma outra, maior do que 58% em peso.

As composições de revestimento são formuladas em um sistema de 1, 2 ou 3 componentes, dependendo da escolha do reticulador e do catalisador no sistema.

10 A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada a qualquer substrato. O substrato pode ser, por exemplo, o metal, o plástico, a madeira, o vidro, a cerâmica, ou uma outra camada de revestimento. A outra camada de revestimento pode ser compreendida da composição de revestimento da presente invenção ou ela pode ser uma composição de revestimento diferente. As composições de revestimento da presente invenção mostram utilidade particular como coberturas transparentes, coberturas de base, coberturas de topo pigmentadas, iniciadores, e cargas. Uma modalidade da presente invenção é o uso da composição de revestimento da presente invenção como cobertura transparente. No caso da composição de revestimento ser uma cobertura transparente, a cobertura de base pode ser uma cobertura de base convencional, conhecida na técnica de revestimentos. A composição de cobertura transparente é então aplicada à superfície de uma cobertura de base e então curada. Pode ser introduzida uma etapa de cura intermediária para a cobertura de base.

25 As composições de revestimento podem ser aplicadas por meios convencionais, tais como por pistola de pulverização, pincel, ou rolo. As temperaturas de cura estão, em uma modalidade, entre 0 e 200°C, e em uma outra modalidade, entre 20 e 100°C.

30 As composições são particularmente adequadas na preparação de substratos de metais revestidos, tal como na indústria de acabamento, tal como na oficina de lanternagem de automóveis, para reparar os automóveis e os veículos de transporte e no acabamento de grandes veículos de trans-

5 porte, tais como os trens, os caminhões, os ônibus, e os aviões. As compo-
 sições de revestimento compreendendo a nova melamina polióis são tam-
 bém bastante adequadas na preparação de plásticos revestidos. Os plásti-
 cos são usados em um número crescente de aplicações internas e externas
 10 na indústria automotiva, tais como coberturas de airbags, pára-choques, pai-
 néis de instrumento verticais entre o teto e o pára-brisa do carro, pára-lamas,
 espelhos retrovisores laterais, almofadas de porta, coberturas do segmento
 dos pára-lamas, coberturas de painéis, coberturas de painéis de caminhões.
 Em uma outra modalidade, as formulações de revestimento de acordo com a
 10 presente invenção também podem ser usadas para uma ampla faixa de apli-
 cações de revestimentos industriais, incluindo a bobina e a madeira.

A descrição precedente é adicionalmente ilustrada pelos exem-
 plos não limitativos a seguir.

MÉTODOS

15 Nos Exemplos descritos abaixo, foram usados os métodos que
 se seguem.

A viscosidade Brookfield (CPS) foi medida a 25°C, eixo nº 4, e
 20 RPM.

20 Os pesos moleculares médios numéricos e médios ponderais
 foram medidos usando o padrão de poliestireno 1940.

O teor de sólidos foi medido usando ASTM 2D2369.

A estabilidade térmica foi testada a 50°C (120°F), por 6 semanas.

25 A adesão foi testada como hachura de acordo com ASTM D
 3359-95, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test
 ("Métodos Padrões de Teste para Medir a Adesão pelo Teste da Fita").

30 A dureza Persoz foi testada de acordo com ASTM D 4366-95,
 Standard Test Methods for Hardness of Organic Coating by Pendulum Dam-
 ping Tests ("Métodos Padrões de Teste para a Dureza do Revestimento Or-
 gânico pelos Testes de Amortecimento Pendular"), método de teste B - Per-
 soz Pendulum Hardness Test ("Teste de Dureza Pendular Persoz").

A dureza Tukon foi testada de acordo com ASTM 1474.

O teste de esfregar de dois modos com a MEK é um teste pa-

drão, conhecido na técnica para determinar a resistência ao solvente. O teste envolve saturar um pano com metil etil cetona e esfregar os painéis de revestimento com um movimento completo de um lado para o outro, sobre a superfície de revestimento.

- 5 A espessura do filme foi medida com um Fisher Permascope.

EXEMPLOS

Preparação de melamina polióis

Exemplos 1 a 3 e Exemplos Comparativos A e B (Método A)

- Uma resina de melamina do tipo HMMM foi reagida com um α,β -diol ou α,γ -diol (exemplos 1, 2 e 3) e com os 1,4- e 1,6-dióis (exemplos comparativos A e B). Para todos os testes, 105,7 g de Resimene CE 7103 foram alimentados, a 120°C, para um reator adequado contendo 1,67 vezes equivalentes do diol especificado abaixo (a razão do número de grupos OH do diol para o número de grupos OCH₃ da resina [razão OH:OCH₃] era de 1,67), 40% em peso de acetato de n-butila no total, e 0,5% em peso de ácido paratoluenossulfônico com base nos sólidos, por 2 a 3 horas, e manteve-se por uma hora adicional após a alimentação. O uso dos 1,4- e 1,6-dióis, comparados aos α,β -dióis e α,γ -dióis, resultou na gelificação durante a reação. A viscosidade Brookfield em teor de sólidos de 40% em peso e os pesos moleculares da melamina polióis de acordo com a presente invenção foram determinados e são listados na Tabela 1.

Tabela 1

Exemplo	Tipo de Diol	Viscosidade	Pm	Mn	D (Pm/Mn)
1	Etileno glicol	100	2003	817	2.45
2	2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol	45	3361	1802	1,865
3	1,3-butanodiol	60	5575	1723	3,23
A	1,4-butanodiol	Gelificou	n.d.	n.d.	n.d.
B	1,6-hexano diol	Gelificou	n.d.	n.d.	n.d.

Exemplo 4 (Método A)

- Uma melamina polioliol foi preparada por adição de 130 g de Cy-mel 303 LF a uma mistura de 322 g de 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 100 g de acetato de butila, e 2,5 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 2 a 3

horas, sob 120 a 130°C. A razão de OH: OCH₃ era 2:1. A reação foi mantida por uma hora adicional após a alimentação estar terminada.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 2167, um Pm de 5680, e uma dispersidade de 2,62. O teor de sólidos era 43%. A viscosidade Brookfield era 38 cps. O peso equivalente de OH teórico é 160.

Exemplo 5 (Método A)

Uma melamina polioliol foi preparada por adição de 720 g de Cymel 303 a uma mistura de 1200 g de 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 690 g de acetato de butila, e 9,6 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 2 horas, sob 115 a 120°C. A razão de OH: OCH₃ era 1,34:1. A reação foi mantida por uma hora adicional após a alimentação estar terminada.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 2680, um Pm de 8043, e uma dispersidade de 3. O teor de sólido era 60%. A viscosidade Brookfield era 445 cps. O peso equivalente de OH experimental é 240.

Exemplo 6 (Método B)

Uma melamina polioliol foi preparada por adição de 853 g de Cymel 303 a uma mistura de 1409 g de 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 200 g de acetato de butila, e 11 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 2 horas, sob 70°C. A razão de OH: OCH₃ era 1,34:1. A reação foi mantida por uma hora adicional após a alimentação estar terminada. 7,8 g de N,N-dimetil benzil amina foram adicionados para neutralizar o ácido paratoluenossulfônico. Então, a temperatura foi elevada para 105°C para destilar o metanol até um rendimento de 85% ser atingido.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 1997, um Pm de 5372, e uma dispersidade de 2,69. O teor de sólidos era 70%. A viscosidade Brookfield era 1570 cps. O peso equivalente de OH experimental é 225.

Exemplos 7 a 10

A melamina polióis foi preparada e testados quanto à estabilidade térmica. O teor de sólido, a viscosidade, e os pesos moleculares foram medidos para quatro polióis, tanto inicialmente (Tabela 2-A), quanto após seis semanas (Tabela 2-B).

A melamina polioliol de acordo com o exemplo 7 foi preparada em

um modo similar ao método descrito no exemplo 5 (Método A).

A melamina poliol de acordo com o exemplo 8 era a melamina poliol de acordo com o exemplo 7, porém a trietilamina foi adicionada como um neutralizador após a reação estar completada (Método A).

- 5 A melamina poliol de acordo com o exemplo 9 foi preparada em um modo similar ao método descrito no exemplo 6 (Método B).

A melamina poliol de acordo com o exemplo 10 era a melamina poliol de acordo com o exemplo 9, porém a trietilamina foi adicionada como um neutralizador após a reação estar completada (Método B).

10

Tabela 2-A: Inicial

Nº do Exemplo	Teor de sólidos (%)	Viscosidade Brookfield	Mn/Pm	Dispersidade
7	60,8	690	2121/7290	3,43
8	60,4	660	2121/7290	3,43
9	68,2	1545	1858/5962	3,2
10	68,0	1540	1858/5962	3,2

Tabela 2-B: Seis Semanas

Nº do Exemplo	Teor de sólidos (%)	Viscosidade Brookfield	Mn/Pm	Dispersidade
7	61,8	1420	3366/10998	3,27
8	59,7	590	2369/7542	3,2
9	68,7	1735	2260/8074	3,57
10	68,1	1510	1964/6016	3,06

Exemplo 11: melamina poliol modificado com monoálcool (Método B)

- 15 Uma melamina poliol modificada com monoálcool foi preparada por adição de 1365 g de Cymel 303 a uma mistura de 1512 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 530 g de acetato de butila, 591,5 g de 2-etil-1-hexanol, e 17,4 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 1-3 horas, sob 90°C. A reação foi mantida por uns 30 minutos adicionais, a 90°C, após a alimentação estar terminada. Então 12,5 g de N,N-dimetil benzil amina foram adicionados
- 20 para neutralizar o ácido paratoluenossulfônico, antes de elevar a temperatu-

ra para 105°C. Um total de 350 g de destilados foi coletado.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 1673, um Pm de 4520, e uma dispersidade de 2,7. O teor de sólidos era 72,2%.

Exemplo 12: Melamina polioliol reduzível com água (Método A)

- 5 Uma melamina polioliol reduzível com água foi preparada por adição de 245,7 g de Cymel 303 a uma mistura de 350 g de 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 46,9 g de ácido 2,2-bis(hidroxil metil) propiônico, 50 g de N-metil-2-pirrolidiona, 100 g de éter dimetílico de dipropileno glicol, e 3 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 1,5 hora, sob 95°C. A reação foi mantida por uns 30 minutos adicionais, a 95°C, após a alimentação estar terminada. A batelada foi esfriada e 35 g de trietil amina foram adicionados para neutralizar o ácido paratoluenossulfônico.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 2037, um Pm de 7691, e uma dispersidade de 3,78. O teor de sólidos era 60,1%.

15 Exemplo 13: melamina polioliol modificado com acetoacetato (Método B)

- Uma melamina polioliol modificada com acetoacetato foi preparado por adição de 856,6 g de Cymel 303 a uma mistura de 1057 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 143 g de acetato de butila, 255 g de metóxi acetato, e 10,9 g de ácido paratoluenossulfônico, durante 1,5 hora, sob 90 a 95°C. A reação foi mantida por uns 30 minutos adicionais, a 90°C, após a alimentação estar terminada. Então 7,5 g de N,N-dimetil etanol amina foram adicionados para neutralizar o ácido paratoluenossulfônico, antes de elevar a temperatura para 105°C. O metanol foi coletado até um rendimento de cerca de 80% ser atingido.

- 25 A melamina polioliol resultante tem um Mn de 1636, um Pm de 4859, e uma dispersidade de 2,97. O teor de sólidos era 64,5%.

Exemplo 14: preparação de melamina polioliol sob vácuo (Método C)

- Uma melamina polioliol foi preparada por adição de 170,6 g de Cymel 303 a uma mistura de 281,8 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol e 2,2 g de ácido paratoluenossulfônico, durante cerca de 3 horas, sob 55 - 60°C, a 8 kPa (80 mbar). A razão de OH:OCH₃ foi de 1,49. A reação foi mantida por uma hora adicional, a 65°C, após a alimentação estar terminada. A batelada

foi esfriada e 1,8 g de N,N-dimetil benzil amina foi adicionado para neutralizar o ácido paratoluenossulfônico. Então, a temperatura foi elevada para 60°C, a 8 kPa (80 mbar), para destilar o metanol.

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 2534, um Pm de 9995, e uma dispersidade de 3,94. O teor de sólidos era mais do que 95%.

Exemplo 15: preparação de melamina polioliol (Método B)

Em um frasco de 12 l, equipado com agitador mecânico, termopar com termorrelógio, manta de aquecimento, sifão de dean stark, e um orifício adicional adaptado com uma bomba masterflex e uma tubulação Viton nº 16, sob uma camada de nitrogênio, carregou-se uma mistura de 4931,5 g de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 700 g de acetato de n-butila, e 38,5 g de ácido paratoluenossulfônico. A mistura foi aquecida para 70°C e manteve-se até o diol ser derretido e formar uma solução homogênea. Em uma velocidade de mistura de 150 RPM e a 70°C, uma mistura de 2985,5 g de Cymel 303 e 850 g de acetato de n-butila foi adicionada, gota a gota, durante um período de 1 a 2 horas, usando a bomba masterflex.

Após a adição da mistura de Cymel 303 estar completada, a mistura de reação foi mantida por uma hora a 70°C. Subseqüentemente, 18,07 g de dimetil etanol amina foram adicionados e a temperatura foi aumentada para 105°C. A destilação do metanol começou em $\pm 95^\circ\text{C}$. A temperatura foi mantida a 105°C, até a quantidade desejada de metanol ser coletada (a quantidade teórica de metanol que pode ser coletado é 985 g). Isto levou uma a duas horas. A batelada foi esfriada para 60°C. A dimetil etanol amina foi adicionada para neutralizar o ácido, com base no valor medido de ácido (100% de neutralização do ácido).

A melamina polioliol resultante tem um Mn de 1518, um Pm de 3912, e uma dispersidade de 2,6.

Exemplos 16 a 19

As melamina polióis foram preparadas e testadas quanto à estabilidade térmica. Os pesos moleculares foram medidos para quatro polióis, após três semanas (Tabela 3).

A melamina polioliol de acordo com o exemplo 16 foi preparada de

acordo com o Exemplo 15, exceto que o ácido não foi neutralizado após a reação (0% de neutralização do ácido).

5 A melamina poliol de acordo com o exemplo 17 foi preparada de acordo com o Exemplo 15, exceto que o ácido foi neutralizado para 50% após a reação.

A melamina poliol de acordo com o exemplo 18 foi preparada de acordo com o Exemplo 15.

10 A melamina poliol de acordo com o exemplo 19 foi preparada de acordo com o Exemplo 15, exceto que o ácido foi neutralizado para 150% após a reação.

Os pesos moleculares iniciais eram: Mn 1518 e Pm 3912.

Tabela 3

Nº do Exemplo		Mn/Pm	Dispersidade
16	0% de neutr. do ácido	1659/4535	2,73
17	50% de neutr. do ácido	1615/4290	2,66
18	100% de neutr. do ácido	1571/4086	2,6
19	150% de neutr. do ácido	1559/4065	2,6

Composições de revestimento

Exemplos 20 e 21 e Exemplo comparativo C

15 Duas melamina polióis preparadas de acordo com os exemplos 4 e 5 foram usadas para preparar uma composição de revestimento 1K com o Cymel 303 como um reticulador, em uma quantidade de 80% em peso de melamina poliol e 20% em peso de reticulador com base nos sólidos totais, e 1% com base nos sólidos totais de um catalisador, isto é, o ácido dodecil-

20 benzeno sulfônico. O Exemplo Comparativo C utilizou um poliuretano poliol preparado a partir do 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol e o do Desmodur® N3300 da Bayer, em uma razão equivalente de OH: NCO de 2:1 (PUPO). Todas as três formulações de revestimento de menos do que 420 g/l de VOC foram

25 revestidas sobre aço para laminação a frio e curadas a 121,11°C (250°F), por 30 minutos. A dureza Tukon foi medida após 72 horas e as Esfregaduras de Dois Modos com MEK foram testadas após 24 horas.

Tabela 4

Nº do Exemplo	Tipo de Polioli	Dureza Tukon	Esfregaduras de Dois Modos com MEK
20	Exemplo 4	10,8	100+
21	Exemplo 5	13,0	100+
C	PUPO	16,9	100+

Conforme pode ser visto na Tabela 4 acima, todos os painéis de teste estavam inalterados após 100 esfregaduras de dois modos. Assim, as melamina polióis da presente invenção produziram revestimentos 1K que tinham boa resistência química e boa dureza de filme.

Exemplo 22 e Exemplo comparativo D

Uma melamina polioli preparada de acordo com o exemplo 5 foi usada para preparar uma composição de revestimento 2K com o Desmodur[®] N3300 como um reticulador, em uma razão equivalente de NCO:OH de 1,2:1. Não foi utilizado nenhum catalisador. O Exemplo comparativo D utilizou o PUPO acima mencionado. As duas formulações de revestimento (menos do que 420 g/l de VOC) foram revestidas sobre aço para laminação a frio e curadas a 80°C (180°F), por 30 minutos. A espessura do filme a seco era 0,03556 - 0,0381 mm (1,4 - 1,5 mils). A dureza Tukon foi medida após 1 hora, 24 horas, e 72 horas e as Esfregaduras de Dois Modos com MEK foram testadas após 72 horas.

Tabela 5

Nº do Exemplo	Tipo de Polioli	Dureza Tukon			Esfregaduras de Dois Modos com MEK
		1 h	24 h	72 h	
22	Exemplo 5	2,3	7,2	12,3	100+
D	PUPO	5,42	9,73	10,1	100+

Conforme pode ser visto na Tabela 5 acima descrita, todos os painéis de teste estavam inalterados após 100 esfregaduras de dois modos. Desse modo, a melamina polioli da presente invenção produziu um revestimento 2K que tinha boa resistência química e boa dureza de filme.

Exemplos 23 a 25

Uma melamina polioli preparada de acordo com o exemplo 5 foi

- utilizada para produzir uma composição de revestimento 2K com o Desmodur® N75 da Bayer como um reticulador, em uma razão equivalente de NCO:OH de 1,1:1. Não foi utilizado nenhum catalisador. Os painéis de aço foram revestidos com a formulação 2K (menos do que 420 g/l de VOC) e submetidos à cura em diferentes temperaturas. Os painéis foram testados, após 24 horas, quanto à espessura do filme, dureza, MEK, e adesão.

Tabela 6: Efeitos da Temperatura

Nº do Exemplo	Condições de Cura		Espessura do Filme (mm)	Dureza (Persoz)	MEK (Esfregadura de Dois Modos)	Adesão
	Temp.	Tempo				
23	Ambiente	24 h	0,054864 (2,16 mils)	65	62	10
24	60°C (140°F)	10 min	0,060706 (2,39 mils)	55	90	10
25	82,22°C (180°F)	10 min	0,065024 (2,56 mils)	100	100+	10

- Conforme pode ser visto na Tabela 6 acima descrita, os revestimentos 2K, que compreendem melamina polióis de acordo com a presente invenção proporcionaram excelentes propriedades em uma faixa de temperaturas de cura.

Exemplo 26

- Uma melamina polioli preparada de acordo com o exemplo 4 foi utilizada para produzir um revestimento 2K com o Desmodur® N75 da Bayer como um reticulador, em uma razão equivalente de NCO:OH de 1,1:1. Não foi utilizado nenhum catalisador. Um painel de aço foi revestido com a formulação 2K (menos do que 420 g/l de VOC) e submetido à cura na temperatura ambiente. Após uma semana, a espessura do filme, a dureza e a MEK do revestimento foram medidos.

Tabela 7: Cura Ambiente

Nº do Exemplo	Espessura do Filme (mm)	Dureza (Persoz)	MEK (Esfregadura de Dois Modos)
26	0,051308 (2,02 mils)	241	100+

Conforme pode ser visto acima, a formulação de revestimento

2K demonstrou excelentes propriedades na cura a temperatura ambiente.

Exemplos 27 e 28 e exemplo comparativo E

Três formulações de cobertura transparente, com um VOC de 420 g/l, foram preparadas conforme descrito na Tabela 8 abaixo.

5

Tabela 8: formulações de cobertura transparente

	Exemplo 27	Exemplo 28	Exemplo Comparativo E
Matéria-prima	% em peso	% em peso	% em peso
Melamina poliol do Exemplo 6	16,14	17,60	-----
Poliacrilato poliol Setalux 27-9712	29,43	-----	49,33
Poliéster poliol Setal 26-9552	-----	30,12	-----
Agente de controle de fluxo arílico Coroc A 620 da CCP	0,45	0,50	0,45
Solução a 10% de dilaurato de dibutil estanho	0,05	0,06	0,05
Metil acetato de 1,2-propano diol	2,74	2,97	2,73
Acetato de butila	27,24	22,69	27,31
isocianurato de diisocianato de hexametileno (Desmodur N3390)	23,95	26,06	20,13
total	100,00	100,00	100,00

Os painéis de aço foram revestidos com uma cobertura de base preta de dois componentes Nobel AT 331 da Akzo, em uma espessura de filme seco de cerca de 20 micra. As composições de cobertura transparente, como preparadas acima, foram aplicadas por pistola de pulverização sobre a cobertura de base, em uma aplicação úmida sobre úmida. Os revestimentos foram cozidos a 82°C (180°F) por 30 minutos. As propriedades das composições de revestimento foram comparadas com o sistema de controle onde a cobertura transparente não tinha nenhuma melamina poliol.

Todos os sistemas atuaram similares em termos de resposta à cura, como medida pela dureza Tukon e pelas esfregaduras de dois modos com MEK.

Um teste onde as composições de acordo com a invenção atuaram superiores à composição de revestimento de controle foi a conservação de brilho pelo teste da Lavagem de Carros. A capacidade de um revestimen-

to de atuar contra os arranhões encontrados durante a lavagem de carros é simulada no Medidor de bancada da lavagem de carros, aprovado como equipamento de teste na especificação OEM. A % de perda de brilho após o teste é uma medida da resistência ao arranhão. Quanto menor o número, quanto melhor a resistência ao arranhão.

Na verificação em duplicata para este teste, a composição de revestimento do Exemplo 27, baseada no poliol acrílico, mostrou cerca de 50% menos redução no brilho do que o controle E. A composição de revestimento do Exemplo 28, baseada no poliéster poliol, mostrou cerca de 30% menos redução no brilho do que o controle E.

Exemplo 29 e Exemplo comparativo F

Uma melamina poliol preparada de acordo com o exemplo 2 foi avaliada em uma cobertura transparente 1K, juntamente com uma composição de revestimento compreendendo os reagentes Cymel 303 e o 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol, na mesma razão que a usada para preparar a melamina poliol. A composição de revestimento 1K compreende a melamina poliol ou os seus reagentes e o Cymel 303 como um reticulador em uma quantidade de 80% em peso de melamina poliol e 20% em peso de reticulador, com base nos sólidos totais, e 0,5% em peso, com base nos sólidos totais, de um catalisador, isto é, o ácido dodecilbenzeno sulfônico bloqueado.

Embora ambas estas composições de revestimento tivessem resposta à cura em um pote, de acordo com ASTM 2369 (1 hora, 110°C), o Exemplo comparativo F mostrou uma queda em torno de 14% nos não-voláteis quando comparada à sua % teórica. Isto indica que algum 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol tinha volatilizado durante o processo de cura. Em contraste, uma composição de revestimento baseada na melamina poliol de acordo com a invenção não mostrou nenhuma diferença significativa (menos do que 3%) entre os valores teórico e experimental na % de não-voláteis.

Exemplo 30

Uma composição de cobertura transparente foi preparada com um poliacrilato poliol preparado de acordo com o Exemplo A4, divulgado no pedido de patente não publicado EP 05107563.8, e uma melamina poliol de

acordo com a presente invenção. A composição de cobertura transparente foi preparada conforme descrito na Tabela 9 abaixo.

Tabela 9: formulações de cobertura transparente

Matéria-prima	Exemplo 30
	% em peso
Melamina poliol do Exemplo 15 (83% s.c.)	52,1
Poliacrilato poliol (Exemplo A4) (74% s.c.)	32,2
Byk 331 (12% s.c.)	1,1
Ácido benzóico (12% s.c.)	14,1
Solução a 10% de dilaurato de dibutil estanho	1,5
Tinuvin 292	1,2
Tinuvin 1130	0,7
Glicol acetato de butila	4,5
Acetato de butila	42,1
Tolonate HDT-LV	52,9

A formulação de cobertura transparente tinha uma razão de NCO:OH de 1:1. O teor de sólidos da composição de revestimento era 61,4%. O VOC era 389 g/l.

Um painel de aço foi revestido com uma composição de cobertura de base cinza-escura, metálica, à base de água. A cobertura transparente, como preparada acima, foi aplicada por pistola de pulverização sobre a cobertura de base. O fundo do painel recebeu uma camada adicional para 10 checar a sensibilidade a buraquinhos. Os revestimentos foram curados a 60°C. As propriedades das composições de revestimento são listadas na Tabela 10.

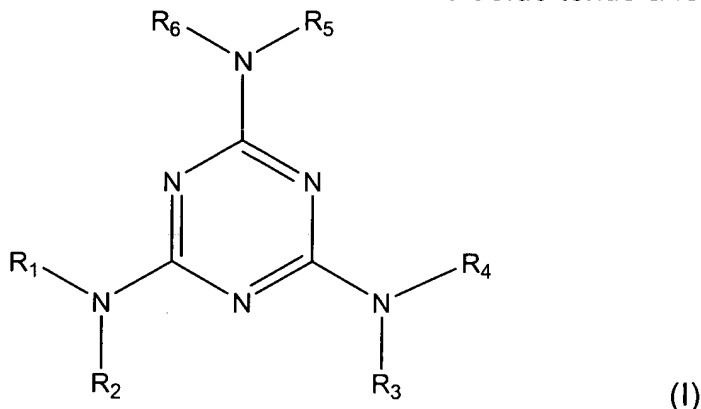
Tabela 10

Nº do Exemplo	Viscosidade (s, DC 4)			Cura 60°C		Dureza Persoz			Aspecto
	Início	40 min	90 min	15 min	25 min	2 h	1 dia	7 dias	
30	13,8	16,7	22,4	FTH, muito pegajoso	FTH, pegajoso	22	70	87	7, nenhum defeito (nenhum buraquinho)

REIVINDICAÇÕES

1. Melamina poliol, caracterizada pelo fato de que compreende o produto de reação de:

(a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I)



5 em que R_1 a R_6 são, cada um, selecionados a partir de $-H$, $-CH_2OH$, $-CH_2OR_7$, e podem ser iguais ou diferentes, onde R_7 é um grupo C_1 a C_5 alquila,

(b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou mistura do mesmo, e, opcionalmente,

10 (c) um composto (c) contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais,

em que o diol (b) e a resina (a) são reagidos em tais quantidades relativas que a razão do número de grupos hidroxila do diol (b) para o número total de grupos R_1 a R_6 da resina (a) está na faixa de 1,25 a 2,25.

15

2. Melamina poliol de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que R_1 a R_6 são iguais.

3. Melamina poliol de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que R_1 a R_6 são, cada um, $-CH_2OCH_3$.

20 4. Melamina poliol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o diol é o 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, o 1,3-butanodiol, ou etileno glicol.

5. Melamina poliol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a melamina poliol tem um peso molecular médio numérico entre 700 e 4000.

25

6. Melamina poliol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o composto (c) é um monoálcool.

7. Melamina poliol de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a resina de melamina aldeído, o diol e o composto (c) são reagidos conjuntamente, em quantidades tais que a razão dos grupos hidroxila e o único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído para o número total de grupos R_1 a R_6 esteja na faixa de 1,25 a 2,25.

8. Processo para preparar a melamina poliol como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que é por reação de:

- (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I),
- (b) pelo menos um componente α,β -dióis, α,γ -dióis, ou suas misturas, e, opcionalmente,
- (c) um composto contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos funcionais, na presença de um catalisador de ácido.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ácido é um catalisador de ácido bloqueado ou não-bloqueado.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de ácido é o ácido paratoluenossulfônico.

11. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a reação é realizada em uma temperatura entre 50°C a 130°C.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que compreende:

- (i) reagir em uma temperatura entre 50°C a 80°C
 - (a) pelo menos uma resina de melamina aldeído tendo a fórmula (I),
 - (b) pelo menos um α,β -diol, α,γ -diol, ou mistura do mesmo, e, opcionalmente,
 - (c) um composto contendo um único grupo funcional capaz de reagir com a resina de melamina aldeído e, opcionalmente, outros grupos fun-

cionais, na presença de um catalisador de ácido,

(ii) aumentar a temperatura da mistura de reação para entre 85°C e 130°C; e

(iii) destilar a mistura de reação para remover substancialmente todo o
5 álcool residual.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que um agente neutralizante é adicionado entre as etapas de processo (i) e (ii), para neutralizar pelo menos parcialmente o catalisador de ácido.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado
10 pelo fato de que o agente neutralizante é dimetil etanol amina.

15. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de que compreende uma melamina poliol como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7 e um reticulador.

16. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação
15 15, caracterizada pelo fato de que a composição adicionalmente compreende um aglutinante hidroxil funcional.

17. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 15 ou 16, caracterizada pelo fato de que o reticulador é um poliisocianato bloqueado ou não-bloqueado.

20 18. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações 15 a 17, caracterizada pelo fato de que é uma composição de cobertura transparente.

19. Método de revestir um automóvel, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar uma composição de revestimento como definida em
25 qualquer uma das reivindicações 15 a 18 a pelo menos uma parte da superfície de um automóvel.

20. Método de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que ele é implementado para reparar um automóvel.

21. Método de revestir um substrato plástico, caracterizado pelo
30 fato de que compreende aplicar a composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações 15 a 17, a pelo menos uma parte de um substrato plástico.

20. Método de reparar um automóvel, o dito método compreendendo aplicar uma composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações 15, 16 ou 17 precedentes, a pelo menos uma parte da superfície de um automóvel que sofre reparo.

- 5 21. Método de revestir um substrato plástico, o dito método compreendendo aplicar a composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações 15, 16 ou 17 precedentes, a pelo menos uma parte de um substrato plástico.

RESUMO

Patente de Invenção: **"MELAMINA POLIOL, PROCESSO PARA A SUA PREPARAÇÃO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, E MÉTODOS DE REVESTIR UM AUTOMÓVEL E UM SUBSTRATO PLÁSTICO"**.

- 5 A presente invenção refere-se a novos polióis oligoméricos de baixas viscosidades e o uso do mesmo em composições de revestimento. Os novos polióis oligoméricos de baixas viscosidades podem ser preparados por reação de pelo menos uma resina de melamina aldeído e pelo menos um de α,β -diol, α,γ -diol, ou sua mistura. A reação pode ocorrer na presença
- 10 de um catalisador de ácido. São descritos também composições de revestimento com um baixo teor de VOC, capazes de curar sob condições ambientes e secas forçadas, ao mesmo tempo proporcionando boas características de aplicação e desempenho, tais como uma resistência aperfeiçoada ao arranhão.