República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0906689-6 B1

(22) Data do Depósito: 31/01/2009

(45) Data de Concessão: 27/10/2020

(54) Título: COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO EM PÓ, E, MÉTODO PARA REVESTIR UM ARTIGO E/OU SUBSTRATO COM UMA COMPOSIÇÃO EM PÓ

(51) Int.Cl.: C09D 167/02; C09D 167/06; C08L 33/06.

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2008 EP 08101147.0.

(73) Titular(es): ALLNEX ITALY S.R.L..

(72) Inventor(es): ROBERTO CAVALIERI; ALESSANDRO MINESSO; LUC MOENS; DELFIO FAVRIN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009051045 de 31/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/095460 de 06/08/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/07/2010

(57) Resumo: COMPOSICAO, PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSICAO EM PO, E, METODO PARA REVESTIR UM ARTIGO E/OU SUBSTRATO COM UMA COMPOSICAO EM PO E descrito um po curavel por termocura e/ou radiacaéo com um aglutinante preparado a partir de um poliéster (PE) obtido de um poliol com quantidades mais baixas de neopentil glicol (NPG). O pó forma revestimentos lisos livres de defeito e 6 resistente 4 contaminacdo a partir de PE rico em NPG convencional. O pé compreende um aglutinante de uma combinação coreagivel de (1) 40 a 98% em peso (p/p) de pelo menos um OH, COOH ou PE etilenicamente funcional (fn) tendo numero de acido ou OH 10 a 100 mgKOH/g, T, > 40° C, onde o PE é obtido da reagdo de um poliacido compreendendo 70 a 100% em peso de acido tereftalico (TPA) e/ou Acido isoftalico IPA) e 0 a 30% p/p de um outro poliacido; com um poliol compreendendo 0 a 85 p/p de NPG e 15 a 100% p/p de um outro poliol poliidrico; (ii) 2 a 60% p/p de pelo menos umaresina de polifendxi fn de glicidila ou isocianato; poliepoxi e/ou reticulador de B-hidroxialquilamida ou oligdmero etilenicamente funcional; e (iii) 0,2 a 5 p/p de pelo menos um copolimero acrilico fn de COOH ou (...).

"COMPOSIÇÃO, PROCESSO PARA FABRICAR UMA COMPOSIÇÃO EM PÓ, E, MÉTODO PARA REVESTIR UM ARTIGO E/OU SUBSTRATO COM UMA COMPOSIÇÃO EM PÓ"

INTRODUÇÃO

A presente invenção diz respeito ao campo de composições em pó (pós curáveis por termocura e radiação) que fornecem revestimentos que são substancialmente livres de defeito.

Composições em pó são amplamente usadas como tintas e vernizes para revestir muitos artigos visto que elas têm numerosas vantagens. Elas são preferidas para composições usando solventes orgânicos que são difíceis para manejar e também existe pouca perda, visto que apenas o pó em contato direto com o artigo é retido nele, e qualquer pó em excesso é, em princípio, inteiramente recuperável e reutilizável. Pós geralmente contêm um aglutinante orgânico, cargas, pigmentos, catalisadores e vários aditivos para adaptar suas propriedades ao seu uso intencionado.

Existem vários tipos de aglutinantes incluindo aqueles que contêm uma mistura de poliésteres compreendendo um ou mais grupos funcionais (tais como poliésteres funcionais em carbóxi) e um de mais compostos tendo grupos funcionais reagíveis com os grupos funcionais de poliéster (tais como isocianurato de triglicidila, e/ou copolímeros acrílicos funcionais em glicidila).

Poliésteres adequados para preparar vernizes e tintas em pó já foram descritos em numerosos artigos e patentes. Estes poliésteres são usualmente preparados a partir de ácidos dicarboxílicos aromáticos, principalmente ácido tereftálico (TPA) e ácido isoftálico (IPA) e opcionalmente uma porção menor de ácidos dicarboxílicos alifáticos ou

cicloalifáticos, e de vários polióis tais como etileno glicol, neopentil glicol (NPG), 1,6-hexanodiol, e/ou trimetilolpropano (TMP).

Geralmente os polióis usados para preparar estes poliésteres contêm uma alta proporção (tipicamente > 85 % em peso) de NPG para melhorar a capacidade de formação de película do poliéster resultante e a composição em pó que o contém. Isto resulta em um revestimento sem defeitos superficiais. NPG é caro, deste modo para preparar composições em pó de preço mais acessível que também podem ser livres de defeitos superficiais é desejável preparar o componente de poliéster usando-se quantidades mais baixas de NPG e maior proporção de álcoois poliídricos mais baratos (tais como por exemplo etileno glicol e dietileno glicol). Quando poliésteres são formados a partir de misturas de poliol contendo uma proporção aumentada de glicóis tais como etileno glicol e dietileno glicol, os defeitos superficiais do revestimento aumentam.

Não obstante, poliésteres formados de polióis mais ricos em etileno glicol e dietileno glicol foram descritos em várias publicações.

TÉCNICA ANTERIOR

A JP 1999-228676 reivindica uma composição de resina para revestimento em pó com resistência ao intemperismo e solvente melhorada. O poliéster é funcional em carbóxi com um número de ácido (A) de 13 a 85 mg KOH/g e compreende um componente de diácido de 70 a 100 % em mol de IPA e de 0 a 30 % em mol de um outro ácido dicarboxílico, e um componente de glicol de 70 a 100 % em mol de etilenoglicol e de 0 a 30 % em mol de um outro diol alifático. O agente de cura é um agente de cura de β-hidroxialquilamida ou isocianurato de triglicidila.

A US 4065438 reivindica um processo para produzir resinas de poliéster ácido que são usadas para fabricar produtos de revestimento por reação com uma resina epóxi, o dito poliéster sendo produzido a partir da reação de um pré-polímero tendo um OH_n entre 40 e 200 mg KOH/g, o dito

pré polímero sendo preparado a partir da reação de pelo menos um álcool

[redacted]

alifático divalente, mais particularmente etileno glicol, usado em uma quantidade correspondendo a 25 a 35 % em peso com base no peso total da mistura de reação com TPA usado em uma quantidade de 35 a 50 % em peso, ácido trimelítico, usado em uma quantidade de 8 a 15 % em peso com IPA usado em uma quantidade de 5 a 30 % em peso resultando assim em um pré-polímero funcional em hidróxi que em reação com IPA e opcionalmente ácido adípico é convertido em um poliéster funcional em ácido carboxílico com um AN de 50 a 100 mg KOH/g. Os poliésteres têm uma funcionalidade entre 2 e 3. Os poliésteres como ilustrado (Exemplo 1, 3, 4, 5 & 6) todos são fundamentados em etileno glicol como o único diol, TPA, IPA e anidrido trimelítico. Os pós, obtidos de um aglutinante composto do poliéster e uma resina epóxi de Bisfenol A - a resina epóxi estando presente em uma quantidade igual ou preponderante relativa à resina de poliéster - fornecem revestimentos que são caracterizados por seu aspecto uniforme e por seu tempo de endurecimento que é particularmente curto.

ainda uma necessidade para fornecer um tal revestimento em pó que está disponível para o uso em aplicações gerais que pode fornecer uma superfície livre de defeito e é resistente à contaminação.

A Requerente agora surpreendentemente verificou que alguns ou todos os problemas descritos aqui podem ser resolvidos pela invenção como descrito aqui.

Portanto amplamente de acordo com a presente invenção é fornecida uma composição em pó que compreende, como um aglutinante, uma mistura de:

(A) um poliéster (obtido de polióis compreendendo quantidades mais baixas de neopentil glicol (NPG)) onde o poliéster compreende uma primeira funcionalidade,

(B) uma quantidade pequena (preferivelmente até cerca de 10 % em peso do aglutinante) de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade; e

(C) um ingrediente adicional opcional;

onde;

(I) a primeira funcionalidade é carbóxi, a segunda funcionalidade onde presente é selecionada de grupos carbóxi e/ou glicidila, e o ingrediente adicional compreende um reticulador que tem grupos funcionais que podem reagir com carbóxi no poliéster; ou

(II) a primeira funcionalidade é hidróxi, a segunda funcionalidade onde presente é selecionada de grupos hidróxi e/ou isocianato; e o ingrediente adicional compreende um reticulador que tem grupos funcionais que podem reagir com o hidróxi no poliéster; ou

(III) a primeira funcionalidade, e segunda funcionalidade onde presentes, são um grupo etilenicamente insaturado e o ingrediente adicional onde presente compreende um ou mais oligômeros tendo grupos etilenicamente insaturados e a composição em pó é curável por radiação.

Vantajosamente o poliéster (A) é obtido de polióis compreendendo quantidades mais baixas de neopentil glicol (NPG). Vantajosamente o poliéster (A) é preparado a partir de um poliol compreendendo até 85 % em peso de neopentil glicol (NPG).

Vantajosamente o copolímero acrílico, opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade, é usado em uma quantidade pequena. Vantajosamente o copolímero acrílico é usado em uma quantidade até 10 % em peso do aglutinante. Geralmente menos do que 9 %, vantajosamente menos do que 8 %, preferivelmente menos do que 7 %, mais preferivelmente menos do que 6 %, em peso, de copolímero acrílico é usado. Vantajosamente pelo menos 0,2 %, preferivelmente pelo menos 0,3 %, mais preferivelmente pelo menos 0,5 %, pelo menos 1 %, ou possivelmente pelo menos 1,5 %, em peso, de copolímero acrílico é usado.

Geralmente o copolímero acrílico é usado em uma quantidade de 0,2 a 5 %, preferivelmente de 0,3 a 5 %, mais preferivelmente de 0,2 a 3,5 %, o mais preferivelmente de 0,3 a 3 %, em peso (do aglutinante).

O copolímero acrílico vantajosamente é composto de (ou é obtido de):

(A) de 30 a 100 % em mol (preferivelmente de 30 a 95 % em mol) de (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla;

(B) de 0 a 60 % em mol (preferivelmente de 5 a 60 % em mol) de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila caracterizado em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, o dito grupo (ciclo)alquila preferivelmente selecionado de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila, e

(C) de 0 a 45 mol de um monômero tendo uma ligação dupla

etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

Opcionalmente, o (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila é halogenado.

Preferivelmente os monômeros de copolímero acrílico usados compreendem pelo menos 60 % em mol do dito (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou do dito monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla.

Em uma forma de realização da invenção o copolímero acrílico compreende a dita segunda funcionalidade. Vantajosamente, entretanto, o copolímero acrílico não compreende a dita segunda funcionalidade. Vantajosamente o copolímero acrílico não compreende nenhum grupo funcional que participa na reação de reticulação. Vantajosamente o copolímero acrílico não compreende nenhum grupo selecionado de grupos carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

Opcionalmente um outro ingrediente ou adicional é misturado ao poliéster (A) e ao copolímero acrílico (B). Por adicional (ou outro) é vantajosamente significado que (C) é outro que não (B) e (A).

Uma forma de realização da presente invenção fornece composições em pó que compreendem, como um aglutinante, uma mistura de um poliéster funcional em carboxila (obtido de polióis compreendendo quantidades mais baixas de NPG), uma quantidade pequena de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo grupos funcionais em grupo carboxila e/ou glicidila; e um reticulador que tem grupos funcionais que podem reagir com grupos ácido carboxílico no(s) polímero(s).

Preferivelmente esta forma de realização primária da presente invenção fornece composição de revestimento em pó de termocura compreendendo como um aglutinante co-reagível:

(a) de cerca de 40 % a cerca de 98 % em peso de pelo menos

um poliéster funcional em carboxila com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 40° C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a cerca de 30 % em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a cerca de 85 % em peso do poliol de neopentil glicol (NPG) e de cerca de 15 a cerca de 100 % em peso do poliol de um outro poliol poliídrico;

(b) de cerca de 0,2 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 15000, o copolímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) em carbóxi e/ou grupo(s) funcional(is) em glicidila;

(c) de cerca de 2 a cerca de 60 % em peso de pelo menos uma resina de polifenóxi funcional em glicidila e/ou um reticulador de poliepóxi e/ou β-hidroxialquilamida; onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100 %.

Mais preferivelmente esta forma de realização primária da presente invenção fornece composição de revestimento em pó de termocura compreendendo como um aglutinante co-reagível:

(a) de cerca de 40 % a cerca de 96 % em peso de pelo menos um poliéster funcional em carboxila com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 40° C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a cerca de 30 % em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a cerca de 80 % em peso do

poliol de neopentil glicol (NPG) e de cerca de 20 a cerca de 100 % em peso do poliol de um outro poliol poliídrico;

(b) de cerca de 0,3 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 15000, o copolímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) em carbóxi e/ou grupo(s) funcional(is) em glicidila;

(c) de cerca de 3 a cerca de 60 % em peso de pelo menos uma resina de polifenóxi funcional em glicidila e/ou um reticulador de poliepóxi e/ou β-hidroxialquilamida;

onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100 %.

Uma forma de realização secundária, adicional da presente invenção fornece composições em pó que compreendem, como um aglutinante, uma mistura de um poliéster funcional em hidróxi (obtido de polióis compreendendo quantidades mais baixas de NPG), uma quantidade pequena de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo grupos funcionais em grupo hidróxi e/ou isocianato; e um reticulador que tem grupos funcionais que podem reagir com os grupos hidróxi no(s) polímero(s).

Preferivelmente esta forma de realização secundária da presente invenção fornece uma composição de revestimento em pó de termocura compreendendo como um aglutinante co-reagível:

(a) de cerca de 40 % a cerca de 96 % em peso de pelo menos um poliéster funcional em hidróxi, com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 40° C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a cerca de 30 % em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a cerca de 85 % em peso do poliol de neopentil glicol (NPG) e de cerca de 15 a cerca de 100 % em peso do poliol de um outro poliol poliídrico;

(b) de cerca de 0,2 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 15000, o copolímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) em hidróxi e/ou grupo(s) funcional(is) em isocianato;

(c) de cerca de 3 a cerca de 60 %, mais preferivelmente de cerca de 4 a cerca de 60 %, ainda mais preferivelmente de cerca de 5 a cerca de 60 %, em peso de pelo menos um reticulador de isocianato bloqueado ou não bloqueado;

onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100 %.

Mais preferivelmente esta forma de realização secundária da presente invenção fornece uma composição de revestimento em pó de termocura compreendendo como um aglutinante co-reagível:

(a) de cerca de 40 % a cerca de 96 % em peso de pelo menos um poliéster funcional em hidróxi, com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 40° C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a cerca de 30 % em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a cerca de 80 % em peso do poliol de neopentil glicol (NPG) e de cerca de 20 a cerca de 100 % em peso do poliol de um outro poliol poliídrico;

(b) de cerca de 0,3 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a

15000, o copolímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) em hidróxi e/ou grupo(s) funcional(is) em isocianato;

(c) de cerca de 3 a cerca de 60 %, em peso de pelo menos um reticulador de isocianato bloqueado ou não bloqueado;

onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100 %.

Ainda uma outra forma de realização terciária da presente invenção fornece composições em pó curáveis por radiação que compreendem como um aglutinante uma mistura de um poliéster compreendendo grupos etilenicamente insaturados, uma quantidade pequena de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo grupos funcionais insaturados; e opcionalmente um ou mais oligômeros tendo grupos etilenicamente insaturados.

Preferivelmente esta terceira forma de realização da presente invenção fornece uma composição de revestimento em pó curável por radiação compreendendo como um aglutinante co-reagível:

(a) de cerca de 70 % a cerca de 99 % em peso de pelo menos um grupo etilenicamente insaturado contendo poliéster, com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 35° C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a cerca de 30 % em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a cerca de 80 % em peso do poliol de neopentil glicol (NPG) e de cerca de 20 a cerca de 100 % em peso do poliol de um outro poliol poliídrico;

(iii) opcionalmente um poliisocianato

(iv) um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e pelo menos um grupo funcional reagível com um grupo carbóxi ou um grupo isocianato

(b) de cerca de 0,3 a cerca de 5 % em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 15000, o copolímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) etilenicamente insaturado(s);

(c) de cerca de 0 a cerca de 30 % em peso de pelo menos um oligômero contendo grupo etilenicamente insaturado

onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100 %.

Outros ingredientes convencionais adequados podem ser adicionados às composições e/ou aglutinantes da invenção (por exemplo a qualquer uma das formas de realização descritas aqui). Tais ingredientes podem ser aqueles ingredientes adicionais descritos aqui ou outros ingredientes que seriam bem conhecidos àqueles habilitados na técnica de formulação. Por exemplo, moduladores de fluxo são vantajosamente adicionados às composições da invenção.

As composições da invenção foram descobertas ter fluxo excelente e podem ser usadas para preparar revestimentos lisos com boas propriedades mecânicas e sem nenhum defeito na aplicação e cura.

Ainda fornecido é um processo para fabricar uma composição em pó, o dito método compreendendo as etapas de

(a) combinar

(A) um poliéster (obtido de polióis compreendendo quantidades mais baixas de NPG) onde o poliéster compreende uma primeira funcionalidade,

(B) uma quantidade pequena de um copolímero acrílico

opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade; e

(C) um ingrediente adicional opcional;

para formar uma mistura de aglutinante;

(b) opcionalmente adicionar outros ingredientes à mistura de aglutinante para formar uma formulação

(c) homogeneizar e/ou triturar a formulação da etapa (b) para formar uma composição em pó.

Mais em particular, fornecido é um processo para fabricar uma composição em pó compreendendo as etapas de

(a) combinar

(A) um poliéster, onde o poliéster compreende uma primeira funcionalidade;

(B) um copolímero acrílico, opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade; e

(C) um ingrediente adicional opcional;

para formar uma mistura de aglutinante;

(b) opcionalmente adicionar outros ingredientes à mistura de aglutinante para formar uma formulação

(c) homogeneizar e/ou triturar a formulação da etapa (b) para formar uma composição em pó.

Ainda fornecido é um método de revestir um artigo e/ou substrato com uma composição em pó da invenção compreendendo a etapa de:

(a) aplicar uma composição em pó da invenção ao dito artigo e/ou ao dito substrato para formar um revestimento neste; e

(b) curar o revestimento termicamente e/ou por irradiação.

Ainda um outro aspecto diz respeito a um artigo e/ou substrato revestido pelo dito método. A invenção leva em consideração ainda um artigo e/ou substrato revestido com uma composição da invenção.

Ainda fornecido é o uso de um copolímero acrílico da invenção em um aglutinante para preparar uma composição de revestimento com defeitos superficiais reduzidos, o dito aglutinante compreendendo ainda um poliéster (A) como descrito e possivelmente um outro ingrediente (C) que pode ser um reticulador.

A invenção também leva em consideração um aglutinante (usado) para preparar uma composição de revestimento em pó com defeitos superficiais reduzidos, o dito aglutinante compreendendo uma mistura de (A) um poliéster como descrito, (B) um copolímero acrílico da invenção e possivelmente um outro ingrediente (C) que pode ser um reticulador.

Por toda a invenção, o(s) poliéster(es), copolímero(s) acrílico(s) e outro(s) ingrediente(s) podem ser qualquer um daqueles descritos até aqui ou descritos em sequência.

Os copolímeros acrílicos usados na composição da presente invenção devem ser distinguidos de polímeros acrílicos que são adicionados como promotores de fluxo a composições em pó convencionais. Tais aditivos de polímero são usados para nivelar o revestimento visto que eles migram para a superfície. Entretanto o requerente verificou que tais aditivos não resolvem o problema de susceptibilidade à contaminação quando um poliéster preparado a partir de quantidades mais baixas de NPG é usado.

DEFINIÇÕES

Como usado aqui a menos que o contexto dite de outro modo as propriedades seguintes foram medidas como segue:

Peso molecular é um peso molecular médio numérico (também denotado por M_n) em unidades de daltons medidas por cromatografia de permeação em gel (GPC).

Temperatura de transição vítrea (também denotada T_g) medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) de acordo com ASTM D3418 com um gradiente de aquecimento de 20° C por minuto.

A viscosidade é uma viscosidade cone/placa medida em mPa.s pelo método de Brookfield na temperatura específica de acordo com ASTM D4287-88.

AN denota o número de ácido de um material medido como a quantidade em mg de KOH requerido para neutralizar um grama de material.

Como usado aqui 'curável por radiação' denota um material que polimerizará quando irradiado por exemplo com radiação actínica e/ou luz ultravioleta (UV) (opcionalmente na presença de um outro ingrediente tal como um fotoiniciador) e/ou radiação ionizante (tal como feixe de elétrons). Radiação actínica é a radiação eletromagnética capaz de produzir ação fotoquímica, mas de energia insuficiente para produzir íons em um meio de materiais comuns e usualmente tem um comprimento de onda de mais do que 185 nanômetros. Luz UV é energia radiante tendo um comprimento de onda de 180 a 400 nanômetros (1,8 a 4,0 x 10 7 metros). Radiação ionizante é a energia de partícula ou eletromagnética (tal como raios gama ou raios X); capaz de produzir íons em materiais comuns, usualmente energias de mais do que cerca de 10 elétron-volts ou 16 x 10 19 joules. Feixe de elétrons (feixe de e) é um feixe de elétrons tipicamente deslocados de um filamento metálico por uma fonte de alta voltagem de aceleração. Métodos preferidos para obter polimerização por radiação compreendem luz UV e/ou feixe de e. O mecanismo de polimerização pode ser qualquer método adequado que pode ser induzido por radiação (por exemplo, radical livre, catiônica etc).

Outros termos convencionais de ciência de polímero que são usados aqui (tais como polímero, monômero, oligômero etc) devem ter aqueles significados recomendados pela IUPAC, por exemplo como definido em Pure Appl. Chem., Vol. 68, Nº 12, páginas 2287-2311, 1996, os conteúdos do qual são incorporados aqui por referência.

O termo "compreendendo" como usado aqui será entendido a significar que a lista seguinte não é completa e pode incluir ou não quaisquer

outros itens adequados adicionais, por exemplo uma ou mais característica(s), componente(s), ingrediente(s) e/ou substituinte(s) adicionais conforme apropriado.

POLIÉSTER

O poliéster funcional em carboxila que é usado para preparar a forma de realização primária da presente invenção pode ter preferivelmente um número de ácido (A) de cerca de 10 a cerca de 100 mg KOH/g, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 90 mg KOH/g, o mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 70 mg KOH/g.

O poliéster funcional em hidróxi que é usado para preparar a forma de realização secundária da presente invenção pode ter preferivelmente um número de hidróxi (OHN) de cerca de 10 a cerca de 450 mg KOH/g, mais preferivelmente de cerca de 15 a cerca de 400 mg KOH/g, o mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 350 mg KOH/g.

O poliéster compreendendo um grupo etilenicamente insaturado que é usado para preparar a forma de realização terciária da presente invenção pode ter preferivelmente um grau de insaturação de 0,2 a 6,0 mais preferivelmente de 0,4 a 4,0 e o mais preferivelmente de 0,5 a 2,5 miliequivalentes de ligações duplas por grama de poliéster.

Também é preferido que os poliésteres usados na presente invenção (tais como os poliésteres funcionais em carbóxi, funcionais em hidróxi ou etilenicamente insaturados) sejam amorfos. Mais preferivelmente os poliésteres usados na presente invenção também podem ser caracterizados ainda por uma ou mais das propriedades seguintes:

M_n de cerca de 1100 a cerca de 15000 daltons, mais preferivelmente de cerca de 1600 a cerca de 8500 daltons; T_g de 40 a 80° C; e/ou viscosidade, de cerca de 5 mPa.s a 175° C a cerca de 15000 mPa.s a 200° C.

Se o poliéster for funcional em carbóxi, então ele está

preferivelmente presente em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 98 %, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 96 %, em peso (no aglutinante). Se o poliéster for funcional em hidróxi, então ele está preferivelmente presente em uma quantidade de cerca de 40 a cerca de 96 %, mais preferivelmente de cerca de 40 a cerca de 95 % em peso (no aglutinante). Se o poliéster for insaturado então ele está vantajosamente presente em uma quantidade de cerca de 70 % a cerca de 99 % em peso (no aglutinante).

PREPARAÇÃO

POLIÁCIDO

O ácido usado para preparar os poliésteres usados na presente invenção, preferivelmente podem compreender de cerca de 70 a cerca de 100 % em peso de TPA e/ou IPA e de 0 a cerca de 30 % em peso de um outro poliácido que pode ser selecionado de um ou mais: diácidos alifáticos, cicloalifáticos e/ou aromáticos. Mais preferivelmente tais outros poliácidos podem compreender: ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido citracônico, anidrido ftálico do ácido mesacônico, ácido 1,4-cicloexanodicarboxílico, ácido 1,3-cicloexanodicarboxílico, ácido 1,2-cicloexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido 1,12-dodecanodióico, ácido trimelítico ou ácido piromelítico, qualquer um de seus anidridos correspondentes, e/ou quaisquer misturas destes. O mais preferivelmente ácido adípico e/ou anidrido trimelítico são usados para reagir com os álcoois poliídricos descritos aqui para preparar o componente de poliéster em composições da presente invenção.

POLIOL

O poliol usado para preparar os poliésteres preferivelmente compreende de cerca de 0 a 85 % em peso do poliol de NPG e de 100 a 15 % em peso do poliol de um outro álcool poliídrico tal como um glicol que mais

preferivelmente pode ser selecionado de um ou mais: glicóis (ciclo)alifáticos tais como: etilenoglicol, dietileno glicol, 2-metil-1,3propanodiol, propilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-cicloexanodiol, 1,4-cicloexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentil glicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol e/ou misturas destes. O mais preferivelmente etileno glicol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol e/ou trimetilolpropano são usados para reagir com os ácidos descritos aqui para preparar o componente de poliéster em composições da presente invenção.

O poliol usado para preparar os poliésteres usados na presente invenção, podem compreender preferivelmente de cerca de 0 a 80 % em peso de NPG e de 100 a 20 % em peso de um outro álcool poliídrico tal como um glicol que mais preferivelmente pode ser selecionado de um ou mais: glicóis (ciclo)alifáticos tais como: etilenoglicol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, propilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-cicloexanodiol, 1,4-cicloexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentil glicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol e/ou misturas destes. O mais preferivelmente etileno glicol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol e/ou trimetilolpropano são usados para reagir com os ácidos descritos aqui para preparar o componente de poliéster em composições da presente invenção.

Vantajosamente o poliol compreende (de 0) até 75 %, até 70 %, mais preferivelmente até 65 %, até 60 %, possivelmente até 55 %, até 50 % ou até 45 %, em peso, de NPG. Mais preferivelmente o poliol usado para preparar o poliéster compreende não mais do que 50 % em peso de NPG. Preferivelmente o poliol compreende pelo menos 25 %, pelo menos 30 %, mais preferivelmente pelo menos 35 %, pelo menos 40 %, possivelmente pelo menos 45 %, pelo menos 50 %, ou pelo menos 55 %, em peso, do dito outro

álcool poliídrico (para álcoois preferidos ver acima e ver abaixo).

O mais preferivelmente os ditos outros álcoois poliídricos são etileno glicol e/ou dietileno glicol; possivelmente em combinação com propanodiol, glicerol e/ou trimetilolpropano.

Vantajosamente o poliol compreende pelo menos 15 %, pelo menos 20 %, preferivelmente pelo menos 25 %, pelo menos 30 %, mais preferivelmente pelo menos 40 %, pelo menos 50 %, possivelmente pelo menos 60 %, pelo menos 70 %, pelo menos 80 % ou ainda pelo menos 90 % em peso de etileno glicol e/ou dietileno glicol.

MONÔMERO INSATURADO

Poliésteres usados na presente invenção podem ser preparados a partir de monômeros que compreendem um grupo etilenicamente insaturado (tal como na forma de realização terciária (a) (iv)). Preferivelmente tais monômeros também podem compreender um grupo funcional reagível com um grupo ácido carboxílico, ou um grupo isocianato. Monômeros mais preferidos são selecionados de, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, metacrilato de metil glicidila, acrilato de metil glicidila, (met)acrilato de 3,4-epoxicicloexilmetila, éter glicidílico acrílico, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de 2- ou 3- hidroxipropila, (met)acrilato de 2-, 3- e 4-hidroxibutila.

POLIISOCIANATOS

Poliésteres usados na presente invenção podem ser preparados a partir de poliisocianatos (tais como na forma de realização terciária (a) (iii)). Poliisocianatos preferidos são selecionados de: 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-cicloexano (diisocianato de isoforona, IPDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de trimetilexametileno, 4,4'-diisocianatodicicloexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, produtos de copolimerização de isocianato de α,α'-dimetil-meta-isopropenilbenzila (TMI), 2,4-diisocianatotolueno, homólogos

superiores de diisocianatos aqui, e/ou misturas adequadas destes (tais como misturas técnicas com 2,4-diisocianatodifenilmetano; misturas técnicas de 2,4-diisocianatotolueno e 2,6-diisocianatotolueno)

ESTERFICAÇÃO

Os poliésteres descritos aqui podem ser preparados usando técnicas de esterificação convencionais bem conhecidas no ramo e podem ser preparados em uma única reação ou etapas de reação múltiplas. O equipamento usado para preparar o poliéster também pode ser convencional tal como um reator equipado com um agitador, uma entrada de gás inerte (nitrogênio), um termopar, uma coluna de destilação conectada a um condensador resfriado em água, um separador de água e um tubo de conexão a vácuo. Condições de esterificação convencionais bem conhecidas àqueles habilitados na técnica podem ser usadas tais como catalisadores de esterificação padrão, por exemplo, óxido de dibutilestanho, dilaurato de dibutilestanho, trioctoato de n-butilestanho, tetra-n-butiltitanato, ácido sulfúrico e/ou um ácido sulfônico, em uma quantidade de 0,01 a 1,50 % em peso dos reagentes. Entretanto, opcionalmente, ainda menos ou nenhum catalisador pode ser usado. Outros ingredientes opcionais tais como estabilizadores da cor, antioxidantes fenólicos tais como Irganox 1010 (Ciba) ou Cyanox 1790 (Cytec) ou estabilizadores do tipo fosfonito e fosfito tais como tributilfosfito, também podem ser adicionados durante a esterificação em uma quantidade de 0 a 1 % em peso dos reagentes.

A poliesterificação é geralmente realizada em uma temperatura que é gradualmente aumentada de 130° C a cerca de 190 a 280° C, primeiro sob pressão normal, depois, quando necessário, sob pressão reduzida no final de cada etapa do processo, enquanto mantendo estas condições de operação até que um poliéster seja obtido, que tem o número de hidróxi e/ou ácido desejado. O grau de esterificação é seguido determinando-se a quantidade de água formada no curso da reação e as propriedades do poliéster obtido, por

exemplo o número de hidróxi, o número de ácido, o peso molecular ou a viscosidade.

Catalisadores de reticulação opcionalmente podem ser adicionados ao poliéster enquanto ele ainda está no estado fundido. Estes catalisadores são adicionados de modo a acelerar a reticulação da composição em pó de termocura durante a cura. Quando o poliéster é funcional em carbóxi (tal como na forma de realização primária) catalisadores preferidos incluem aminas (por exemplo, 2-fenilimidazolina), fosfinos (por exemplo, trifenilfosfino), sais de amônio (por exemplo, brometo de tetrabutilamônio ou cloreto de tetrapropilamônio), sais de fosfônio (por exemplo, brometo de etiltrifenilfosfônio ou cloreto de tetrapropilfosfônio) entre outros. Quando o poliéster é funcional em hidróxi (tal como na forma de realização secundária) catalisadores preferidos incluem catalisadores de estanho (por exemplo, dilaurato de dibutilestanho ou maleato de dibutilestanho, e catalisadores de bismuto (por exemplo, octoato de bismuto), entre outros. Entretanto qualquer um dos catalisadores listados aqui opcionalmente podem ser usados para preparar qualquer uma das formas de realização descritas aqui. Estes catalisadores são preferivelmente usados em uma quantidade de 0 a 5 % com respeito ao peso do poliéster.

Quando o poliéster usado na presente invenção contém grupos carbóxi ou hidróxi e também grupos etilenicamente insaturados, então depois que a policondensação for completa preferivelmente a mistura de reação é deixada esfriar até uma temperatura de cerca de 100° C a cerca de 160° C, e um inibidor de polimerização radical também pode ser adicionado (tal como fenotiazina ou um inibidor do tipo de hidroquinona). O inibidor pode ser adicionado em uma quantidade de 0,01 a 1 % com respeito ao peso do poliéster. A entrada de nitrogênio descrita acima também pode ser substituída por uma entrada de oxigênio.

Quando um poliéster funcional em hidróxi é usado na presente

invenção uma quantidade substancialmente equivalente de (met)acrilato de hidroxialquila pode ser adicionada a este. Quando todo o (met)acrilato de hidroxialquila é adicionado, uma quantidade equivalente de diisocianato depois pode ser lentamente adicionada à mistura. Um catalisador para a reação de hidróxi/isocianato opcionalmente pode ser usado. Exemplos de tais catalisadores incluem compostos de organo-estanho. Estes catalisadores são preferivelmente usados em uma quantidade de 0 a 1 % com respeito ao peso do poliéster.

Quando um poliéster funcional em carbóxi é usado na presente invenção uma quantidade substancialmente equivalente de (met)acrilato de glicidila pode ser adicionada a este. Um catalisador para a reação de ácido/epóxi opcionalmente pode ser usado. Exemplos de tais catalisadores incluem aminas, fosfinos, sais de amônio, ou sais de fosfônio. Estes catalisadores são preferivelmente usados em uma quantidade de 0,05 a 1 % com respeito ao peso do poliéster.

O grau de progressão da reação pode ser monitorado por determinação das propriedades do poliéster obtido, por exemplo o número de hidróxi, o número de ácido, o grau de insaturação e/ ou o teor de (met)acrilato de glicidila ou (met)acrilato de hidroxialquila livres.

RETICULADOR

Quando a resina de poliéster é funcionalizada em carboxila, o agente de cura é geralmente selecionado de composto de poliepóxi ou um composto contendo β-hidroxialquilamida.

Reticuladores preferidos que podem ser usados na presente invenção são resinas de polifenóxi contendo grupo glicidila, tais como resinas epóxi com base em Bisfenol A e/ou epóxi novolacs de fenol ou cresol.

Resinas epóxi com base em Bisfenol A são preparadas a partir da reação de Bisfenol A e epicloroidrina, em que o excesso de epicloroidrina determina o peso molecular médio numérico da resina epóxi. (para mais

informação ver W.G. Potter: Epoxide Resins, Springer-Verlag, New York 1970, Y. Tanaka, A. Okada, I. Tomizuka em C.A. May, Y. Tanaka (eds.): Epoxy Resins Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York 1973, capítulo 2, páginas 9-134 que é por meio desta incorporado por referência).

Epóxi novolacs de fenol e cresol são preparados pela condensação catalisada por ácido de formaldeído com fenol ou cresol. A epoxidação dos novolacs com epicloroidrina fornece os epóxi novolacs. Resinas epóxi comercialmente disponíveis, tais como Epikote 1055 da Hexion, Araldite GT7004 ou Araldite ECN9699 da Huntsman, D.E.R.664 da Dow, Epon 2002 da Hexion etc., são exemplos típicos de compostos de polifenóxi contendo grupo glicidila.

Outros compostos de poliepóxi preferidos são sólidos na temperatura ambiente e compreendem pelo menos dois grupos epóxi por molécula tal como isocianurato de triglicidila (por exemplo, aquele disponível comercialmente da Huntsman sob o nome comercial Araldite PT810); e/ou a resina epóxi disponível comercialmente da Huntsman sob o nome comercial Araldite PT910.

β-hidroxialquilamidas preferidas compreendem pelo menos um, preferivelmente dois grupos bis(β-hidroxialquil)amida. β-hidroxialquilamidas mais preferidas são aquelas disponíveis comercialmente da EMS sob os nomes comerciais Primid XL552, Primid QM1260 e Primid SF 4510 e também aquelas descritas em US 4727111, US-4788255, US 4076917, EP 0322834 e EP 0473380.

Quando a resina de poliéster é funcionalizada em hidróxi, o agente de cura é geralmente selecionado de agentes reticulantes de isocianato bloqueado ou não bloqueado, bem conhecidos na técnica.

Exemplos dos compostos reticulantes de poliisocianato bloqueado incluem aqueles que são fundamentados em diisocianato de isoforona bloqueado com ε-caprolactama, comercialmente disponível como

Hüls B1530, Ruco NI-2, Cargill 2400 e Additol P 932, ou tolueno-2,4-diisocianato bloqueado com ε-caprolactama, comercialmente disponível como Cargill 2450, ou difenilmetano-diisocianato bloqueado com ε-caprolactama, comercialmente disponível como Additol P 965 e diisocianato de hexametileno bloqueado com fenol.

Uma outra classe de compostos de poliisocianato bloqueado que podem ser utilizados são adutos do dímero de 1,3-diazetidina-2,4-diona de diisocianato de isoforona e um diol, em que a razão de NCO para grupos OH na formação do aduto é cerca de 1:0,5 a 1:0,9, a razão em mol de diazetidinediona para diol é de 2:1 a 6:5, o teor de grupos isocianato livres no aduto não é maior do que 8 por cento em peso e o aduto tem um peso molecular de cerca de 500 a 4000 e um ponto de fusão de cerca de 70 a 130° C. Tal aduto está comercialmente disponível sob o nome Hüls BF1540.

OLIGÔMERO ETILENICAMENTE FUNCIONAL

Oligômero etilenicamente insaturado preferido (para exemplos usados na forma de realização terciária (c)) pode ser selecionado de:

oligômeros contendo grupo alil éter-éster, tais como o éster de dialiléter de trimetilolpropano ou trialiléter de pentaeritritol e um ácido policarboxílico ou anidrido, por exemplo o diéster de dialiléter de trimetilolpropano e triéster de anidrido trimelítico ou o diéster de trialiléter de pentaeritritol de ácido adípico

oligômeros contendo grupos alila e grupos uretano por exemplo aqueles obtidos da reação de álcool alílico, dialiléter de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritritol com diisocianato de isoforona, diisocianato de tolueno, diisocianato de hexametileno,

oligômeros tais como trialilcianurato, trialilisocianurato, dialilftalato

oligômeros contendo grupo éter vinílico tais como éter butilvinílico, éter divinílico de cicloexildimetanol, éter butildivinílico, éter

divinílico de trietilenoglicol, éter hidroxibutilvinílico

oligômeros de poliuretano tendo grupos finais de viniléter e/ou aliléter e/ou éster de (met)acrilato e opcionalmente uma cadeia principal de poliéter, poliéster ou policarbonato, preparado a partir da reação de respectivamente hidroxialquilviniléter, hidroxialquilaliléter ou (met)acrilato de hidroxialquila com um poliisocianato e opcionalmente um oligômero funcional em hidróxi, este oligômero sendo um poliéter, poliéster ou policarbonato triacrilato e trimetacrilato de tris(2-hidroxietil)isocianurato;

misturas adequadas destes.

POLÍMERO ACRÍLICO

Copolímeros acrílicos preferidos usados na presente invenção também podem ser caracterizados ainda por uma ou mais das propriedades seguintes: uma M_n de cerca de 1000 a cerca de 15000 daltons, mais preferivelmente de cerca de 3000 a cerca de 10000 daltons, e/ou viscosidade de cerca de 3 mPa.s na temperatura ambiente a 50000 mPa.s a 200° C, mais preferivelmente de 100 mPa.s a 100° C a 30000 mPa.s a 200° C e o mais preferivelmente de 60 mPa.s a 170° C a cerca de 10000 mPa.s a 200° C.

Ainda em uma outra forma de realização da invenção os copolímeros acrílicos podem ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) de -60 a 100° C, mais preferivelmente de -40 a 80° C e o mais preferivelmente de 25 a 65° C.

Ainda em outra forma de realização adicional da invenção os copolímeros acrílicos podem ter uma temperatura de transição vítrea (T_g) de -60 a 100° C, mais preferivelmente de -60 a 40° C e o mais preferivelmente de -40 a 20° C.

O copolímero acrílico pode ser líquido na temperatura ambiente ou pode ser sólido na temperatura ambiente.

O copolímero acrílico da presente invenção pode ter grupo funcional similar a ou reagível com os grupos funcionais de poliésteres.

Quando poliésteres funcionais em carboxila são usados, copolímeros acrílicos úteis na presente invenção opcionalmente compreendem grupos funcionais em carboxila e/ou glicidila. Se ambos os grupos funcionais estão presentes os grupos funcionais em carbóxi e glicidila podem estar em polímeros diferentes ou também é possível que o mesmo polímero compreenda ambos os grupos funcionais.

Estes copolímeros acrílicos também podem compreender outros grupos tais como um grupo hidróxi e/ou um grupo isocianato e/ou um grupo etilenicamente insaturado, exemplos de grupos que não participam da reação de reticulação. Preferivelmente tais grupos são selecionados de grupos hidróxi e/ou etilenicamente insaturados. Um tal grupo preferido é um grupo hidroxila.

Quando poliésteres funcionais em hidróxi são usados, copolímeros acrílicos úteis na presente invenção opcionalmente compreendem grupos funcionais em hidróxi e/ou isocianato. Se ambos os grupos funcionais estão presentes os grupos funcionais em hidróxi e isocianato podem estar nos polímeros diferentes ou também é possível que o mesmo polímero compreenda ambos os grupos funcionais.

Estes copolímeros acrílicos também podem compreender outros grupos tais como um grupo carbóxi e/ou um grupo glicidila e/ou um grupo etilenicamente insaturado, exemplos de grupos que não participam da reação de reticulação.

Quando poliésteres contendo grupo etilenicamente insaturado são usados, copolímeros acrílicos úteis na presente invenção opcionalmente compreendem grupos etilenicamente insaturados.

Estes copolímeros acrílicos também podem compreender grupos (nestes) tais como um grupo carbóxi e/ou um grupo glicidila e/ou um grupo hidróxi e/ou um grupo isocianato, exemplos de grupos que não participam da reação de reticulação.

Copolímero(s) acrílico(s) funcional(is) em carbóxi opcional(is) têm AN de cerca de 5 a cerca de 100 mg KOH/g, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 100 mg KOH/g, mais preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 90 mg KOH/g, o mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 90 mg KOH/g.

Monômeros funcionais em carbóxi convenientes que podem ser usados para preparar um copolímero acrílico funcional em carbóxi usado na presente invenção compreendem: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracônico, e os ésteres monoalquílicos de ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracônico e/ou quaisquer misturas destes.

Copolímero(s) acrílico(s) funcional(is) em glicidila opcional(is) são caracterizados por um equivalente em peso de epóxi de cerca de 150 a cerca de 1000 g, mais preferivelmente de cerca de 250 a cerca de 800 g de copolímero acrílico por equivalente de epóxi.

Monômeros funcionais em glicidila convenientes que podem ser usados para preparar um copolímero acrílico funcional em glicidila usado na presente invenção compreendem, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, metacrilato de metil glicidila, acrilato de metil glicidila, (met)acrilato de 3,4-epoxicicloexilmetila, éter glicidílico acrílico e/ou quaisquer misturas destes.

Copolímero(s) acrílico(s) funcional(is) em hidróxi opcional(is) podem ter número de hidróxi (OHN) de cerca de 5 a cerca de 250 mg KOH/g, geralmente de cerca de 10 a cerca de 200 mg KOH/g, vantajosamente de cerca de 10 a cerca de 180 mg KOH/g.

Mais preferido, copolímero(s) acrílico(s) funcional(is) em hidróxi opcional(is) têm número de hidróxi (OHN) de cerca de 10 a cerca de 100 mg KOH/g, ainda mais preferivelmente de cerca de 20 a cerca de 90 mg KOH/g.

Monômeros funcionais em hidróxi convenientes que podem ser usados para preparar um copolímero acrílico funcional em hidróxi usado na presente invenção compreendem: acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de 2- e 3-hidroxipropila, metacrilato de 2- e 3-hidroxipropila, acrilato de 2-, 3- e 4-hidroxibutila, metacrilato de 2-, 3- e 4-hidroxibutila, monometacrilato de polietilenoglicol (n = 5) e monometacrilato de polietilenoglicol (n = 10) e/ou quaisquer misturas destes.

Copolímero(s) acrílico(s) funcional(is) em isocianato opcional(is) são caracterizados por um equivalente em peso de isocianato de cerca de 250 a cerca de 1100 g, mais preferivelmente de cerca de 350 a cerca de 700 g de copolímero acrílico por equivalente de isocianato.

Monômeros funcionais em isocianato convenientes que podem ser usados para preparar um copolímero acrílico funcional em isocianato usado na presente invenção compreendem, metacrilato de 2-isocianatoetila, isocianato de metacriloíla, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benzeno e/ou quaisquer misturas destes.

Copolímeros acrílicos opcionais contendo grupos etilenicamente insaturados, têm um grau de insaturação de 0,35 a 3,5, preferivelmente de 0,5 a 2,5, miliequivalentes de ligações duplas por grama de copolímero acrílico e são preparados conseqüentemente um processo de duas etapas, onde na segunda etapa um copolímero acrílico tendo grupo funcional é reagido com um monômero contendo grupo (met)acriloíla tendo grupos funcionais reagíveis com os grupos funcionais do copolímero acrílico como preparado na primeira etapa.

Deste modo, se o copolímero acrílico, preparado na primeira etapa, contém grupos glicidila, ele pode ser reagido com ácido acrílico ou metacrílico, por exemplo. Reciprocamente, se o copolímero acrílico contém grupos carboxila, por exemplo introduzidos por ácido acrílico ou metacrílico, ele pode ser reagido com acrilato ou metacrilato de glicidila ou β-

metilglicidila. Se o copolímero acrílico contém o grupo isocianato, ele pode ser reagido com acrilato ou metacrilato de hidroxietila, e semelhantes.

Outros monômeros copolimerizáveis também podem ser usados, e tais monômeros podem ser selecionados de:

(met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de n-propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de isobutila, (met)acrilato de terc-butila, (met)acrilato de n-hexila, (met)acrilato de n-amila, (met)acrilato de isoamila, (met)acrilato de alila, (met)acrilato de 2-etilbutila, (met)acrilato de 2-etilexila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de cicloexila, (met)acrilato de n-hexila, (met)acrilato de benzila, (met)acrilato de fenila, (met)acrilato de isobornila, (met)acrilato de diidrodiciclopentadienila, (met)acrilato de 2-etilexila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de estearila, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de tridecila, (met)acrilato de nonila, (met)acrilato de cinamila, (met)acrilato de crotila, (met)acrilato de cicloexila, (met)acrilato de ciclopentila, (met)acrilato de metalila, (met)acrilato de n-octila, (met)acrilato de 2-feniletila, (met)acrilato de fenila, mono(met)acrilato de 1,4-butandiol, os ésteres de ácido (met)acrílico, crotônico, os diésteres de ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido itacônico, e ácido citracônico (met)acrilato de dimetilaminoetila, (met)acrilato de dietilaminoetila, estireno, α-metilestireno, viniltolueno, (met)acrilonitrila, acetato de vinila, propionato de vinila, acrilamida, metacrilamida, metilol(met)acrilamida, cloreto de vinila, fluoreto de vinilideno etileno, propileno, estirenos substituídos por alquila, estirenos substituídos por cloro, olefinas C_{4-20}, α-olefinas e/ou quaisquer misturas destes.

Quando os copolímeros acrílicos compreendem grupos funcionais em carbóxi, glicidila e/ou (met)acriloíla os outros monômeros copolimerizáveis também podem ser selecionados de acrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxietila, acrilato de 2- e 3-hidroxipropila, metacrilato de 1-

e 3-hidroxipropila, acrilato de 2-, 3- e 4-hidroxibutila, metacrilato de 2-, 3- e 4-hidroxibutila, monometacrilato de polietilenoglicol (n = 5), monometacrilato de polietilenoglicol (n = 10), metacrilato de 2-isocianatoetila, isocianato de metacriloíla, 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benzeno e/ou quaisquer misturas destes.

Quando os copolímeros acrílicos compreendem grupos funcionais em hidróxi, isocianato e/ou (met)acriloíla os outros monômeros copolimerizáveis também podem ser selecionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracônico, e os ésteres monoalquílicos de ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido citracônico, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, metacrilato de metil glicidila, acrilato de metil glicidila, (met)acrilato de 3,4-epoxicicloexilmetila, éter glicidílico acrílico e/ou misturas destes.

O copolímero acrílico da presente invenção vantajosamente é composto de (ou é obtido de) (A) de 30 a 100 % em mol de (met)acrilato de metila (um opcionalmente halogenado) e/ou (met)acrilato de etila (um opcionalmente halogenado) e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla; (B) de 0 a 60 % em mol de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila caracterizado em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, os ditos grupos (ciclo)alquila preferivelmente selecionados de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila; e (C) de 0 a 45 % em mol de um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

Um exemplo de um (met)acrilato de etila halogenado é trifluoro-etil-metacrilato (MATRIFE).

Vantajosamente a quantidade de (met)acrilato de etila, mais preferivelmente acrilato de etila, é menor do que 60 % em mol, preferivelmente menor do que 40 % em mol, mais preferivelmente menor do que 20 % em mol, o mais preferivelmente menor do que 10 % em mol, ou ainda menor do que 5 % em mol. Possivelmente o copolímero acrílico não está compreendendo nenhum (met)acrilato de etila, mais em particular acrilato de etila.

Vantajosamente o copolímero acrílico compreende como composto (A) de 30 a 100 % em mol do dito (met)acrilato de metila e/ou do dito monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla.

A quantidade do dito (met)acrilato de metila e/ou do dito (met)acrilato de etila (onde presente) e/ou do dito monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla é preferivelmente pelo menos 40 % em mol, pelo menos 50 % em mol, mais preferivelmente pelo menos 60 % em mol, pelo menos 70 % em mol, pelo menos 80 % em mol, pelo menos 85 % em mol.

Preferivelmente a quantidade destes compostos é no máximo 99 % em mol, no máximo 98 % em mol, mais preferivelmente no máximo 97 % em mol, o mais preferivelmente no máximo 96 % em mol. Aqui qualquer um dos limites inferiores podem ser combinados com qualquer um dos limites superiores.

Faixas preferidas são de 30 a 98 % em mol, de 30 a 95 % em mol, mais preferivelmente de 60 a 95 % em mol.

Exemplos de monômero etilenicamente insaturados diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla adequado para os propósitos da invenção são estirenos (tais como estireno e/ou alfa-metil-estireno) e/ou di isopropilmaleato.

Preferivelmente o copolímero acrílico da invenção

compreende pelo menos um de (met)acrilato de metila, estireno, alfa-metil-estireno e/ou MATRIFE. Mais preferivelmente o copolímero acrílico compreende pelo menos um de (met)acrilato de metila, alfa-metil-estireno e/ou estireno; possivelmente em combinação com MATRIFE e/ou diisopropilmaleato.

Vantajosamente a quantidade de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila com o grupo (ciclo)alquila compreendendo de 3 a 20 átomos de carbono é de 0 a 60 % em mol, preferivelmente de 0 a 50 % em mol, mais preferivelmente de 0 a 40 % em mol.

Preferivelmente a quantidade de tais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila é pelo menos 5 % em mol. Aqui qualquer um dos limites superiores pode ser combinado com qualquer um dos limites inferiores.

Vantajosamente o copolímero acrílico da invenção compreende de 0 a 45 % em mol de um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato. Vantajosamente a dita quantidade é no máximo 40 % em mol, preferivelmente no máximo 35 % em mol, mais preferivelmente no máximo 30 % em mol. Se o copolímero acrílico da invenção for funcional (mais em particular compreende a dita segunda funcionalidade), então esta quantidade preferivelmente é pelo menos 2 % em mol, mais preferivelmente é pelo menos 5 % em mol. Se o copolímero acrílico for não funcional então esta quantidade é 0 % em mol. Aqui qualquer um dos limites inferiores pode ser combinado com qualquer um dos limites superiores.

Vantajosamente, o copolímero acrílico da presente invenção preferivelmente é composto de (A) de 30 a 95 % em mol de (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla, (B) de 5

a 60 % em mol de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila caracterizado em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, o dito grupo (ciclo)alquila preferivelmente selecionado de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila e (C) de 0 a 45 % em mol de um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

O copolímero acrílico da presente invenção preferivelmente é composto de (ou é obtido de) (A) de 60 a 95 % em mol de (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla; (B) de 0 a 50 % em mol, mais preferivelmente de 5 a 50 % em mol de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila caracterizado em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, o dito grupo (ciclo)alquila preferivelmente selecionado de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila; e (C) de 0 a 45 % em mol, mais preferivelmente 0 a 30 % em mol de um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

Vantajosamente a quantidade (soma) dos elementos (A), (B) e (C) do copolímero acrílico não excede 100 % em mol e preferivelmente iguala-se a 100 % em mol.

Para os grupos funcionais preferidos de acordo com a funcionalidade do(s) poliéster(es) ver abaixo.

O copolímero acrílico (em qualquer forma de realização da invenção) pode compreender ou não a segunda funcionalidade como definido. (Além de, mas preferivelmente ao invés de, a dita segunda funcionalidade) o

copolímero acrílico pode compreender outros grupos (por exemplo, pode compreender um grupo hidroxila quando o poliéster é funcional em carboxila). Vantajosamente o copolímero acrílico não compreende nenhuma funcionalidade, nenhum grupo funcional.

POLIMERIZAÇÃO ACRÍLICA

Os copolímeros acrílicos podem ser preparados por quaisquer técnicas de polimerização convencionais, em massa, em emulsão, ou em solução em um solvente orgânico. Solventes adequados incluem tolueno, acetato de etila, acetato de butila, e/ou xileno. Os monômeros podem ser copolimerizados na presença de um iniciador de polimerização de radical livre (peróxido de benzoíla, peróxido de dibutila, azo-bis-isobutironitrila, e semelhantes) em uma quantidade representando 0,1 a 4,0 % em peso dos monômeros.

Para obter um bom controle do peso molecular e sua distribuição, um agente de transferência de cadeia, preferivelmente do tipo de mercaptano, tal como n-dodecilmercaptano, t-dodecanotiol, iso-octilmercaptano, ou do tipo de haleto de carbono, tal como tetrabrometo de carbono, bromotriclorometano, etc., pode ser adicionado no curso da reação. O agente de transferência de cadeia pode ser usado em quantidades de até 10 % em peso dos monômeros usados na copolimerização.

A polimerização pode ser realizada sob condições e equipamento convencionais. Um reator de parede dupla, cilíndrico equipado com um agitador, um condensador, uma entrada e saída de gás inerte (nitrogênio, por exemplo), e sistemas de alimentação de bomba de medição é geralmente usado para preparar o copolímero acrílico. Assim, quando a polimerização é realizada em solução, por exemplo, um solvente orgânico é introduzido no reator e aquecido até a temperatura de refluxo sob uma atmosfera de gás inerte (nitrogênio, dióxido de carbono, e semelhantes) e uma mistura homogênea dos monômeros requeridos, iniciador de polimerização de

radical livre e agente de transferência de cadeia, quando necessário, depois pode ser adicionada ao solvente gradualmente durante várias horas. A mistura de reação pode ser mantida na temperatura indicada por algumas horas, enquanto agitando. Quando necessário, o copolímero obtido pode ser subsequentemente liberado do solvente a vácuo.

Opcionalmente uma segunda etapa pode ser usada onde o copolímero acrílico funcionalizado é reagido com um segundo monômero compreendendo tanto um grupo etilenicamente insaturado, quanto também um grupo funcional capaz de reagir com o grupo funcional do copolímero acrílico. Esta segunda etapa é necessária para preparar copolímeros acrílicos que compreendem grupos (met)acriloíla (onde o segundo monômero compreende grupos acriloíla ou metacriloíla).

A reação de segunda etapa pode ser realizada em grandes quantidades ou em um solvente como descrito acima na primeira etapa. O monômero é lentamente adicionado à mistura de reação contendo o copolímero acrílico que carrega grupos funcionais, o inibidor de polimerização de radical na proporção de 0,01 a 1 % em peso dos reagentes e, opcionalmente, um catalisador na proporção de 0,01 a 1 % em peso dos reagentes, em uma temperatura entre 50 e 180° C. A mistura de reação é agitada continuamente durante várias horas. A progressão da reação é monitorada por titulação. Quando a segunda etapa de reação completou, o copolímero acrílico etilenicamente funcional é separado do solvente a vácuo, preferivelmente usando um evaporador de película fina.

COMPOSIÇÃO EM PÓ

Além dos componentes descritos acima, outros ingredientes convencionais podem ser adicionados a composições da presente invenção tais como: agentes de controle de fluxo (por exemplo, Resiflow PV5 (Worlee), Modaflow e Additol (Cytec Surface Specialities), Acronal 4F (BASF)), dispersante tal como Solplus L300 e L400 (Lubrizol), agentes de

desgaseificação tais como benzoína (BASF); aditivos de tribo (tais como Additol P 950 (Cytec Surface Specialities)), absorvedores de luz UV (tais como Tinuvin 900 (Ciba), estabilizadores ópticos com amina impedida por exemplo, Tinuvin 144 (Ciba) ou Cyasorb UV3853 (Cytec)), antioxidantes (tais como Irganox 1010 (Ciba)) outros agentes estabilizantes (tais como Tinuvin 312 e 1130 (Ciba) e/ou estabilizadores de fosfonito ou fosfito). Vantajosamente a composição de revestimento em pó da invenção compreende pelo menos um agente de controle de fluxo (qualquer um daqueles mencionados acima ou conhecidos na técnica). Igualmente, sistemas pigmentados assim como vernizes claros podem ser preparados e uma variedade de corantes e pigmentos pode ser usada para preparar a composição desta invenção. Exemplos de pigmentos e corantes úteis são: óxidos metálicos (tais como dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de zinco), hidróxidos metálicos, pós metálicos, sulfetos, sulfatos, carbonatos, silicatos tais como silicato de amônio, negro-de-fumo, talco, caulim, baritas, azuis do aço, galenas, vermelhos orgânicos, e/ou marrons orgânicos.

Os componentes da composição de acordo com a invenção podem ser misturados por combinação seca em um misturador ou combinador (por exemplo, misturador de tambor). A pré-mistura depois pode ser homogeneizada em temperaturas variando de 70 a 150° C em uma extrusora de rosca única tal como a BUSS-Ko-Kneter ou uma extrusora de rosca dupla tal como a PRISM ou APV. O extrusado, quando resfriado, pode ser triturado a um pó com um tamanho de partícula variando de 10 a 150 μm. A composição em pó pode ser depositada no substrato pelo uso de uma pistola de pó tal como uma pistola eletrostática CORONA ou pistola TRIBO. A deposição de pó por métodos bem conhecidos alternativos tais como a técnica de leito fluidizado também pode ser usada. Depois da deposição o pó pode ser aquecido até uma temperatura entre 120 e 250° C, fazendo com que as partículas fluam e se fundam entre si para formar revestimento na superfície

do substrato que é livre de defeitos.

Muitas outras formas de realização com variações da invenção estarão evidentes àqueles habilitados na técnica e tais variações são consideradas dentro do escopo amplo da presente invenção. Outras formas de realização, aspectos da invenção e características preferidas desta são dados nas reivindicações aqui. É avaliado que certas características da invenção, que são para clareza descritas no contexto de formas de realização separadas também podem ser fornecidas em combinação em uma única forma de realização. Reciprocamente, várias características da invenção, que são para brevidade, descritas no contexto de uma única forma de realização, também podem ser fornecidas separadamente ou em qualquer sub-combinação adequada.

Outra terminologia convencional e ingredientes usados em composições em pó são bem conhecidos àqueles habilitados na técnica por exemplo em "Powder Coatings- Chemistry and technology, T. A. Misev, 1991 J. Wiley & Sons Ltd" , os conteúdos do qual são incorporados aqui por referência especialmente as passagens 42 a 82, 131 a 162 e 224 a 284.

EXEMPLOS

A presente invenção agora será descrita em detalhe com referência aos seguintes exemplos não limitantes que são por via de ilustração apenas.

Exemplo 1 (Poliéster)

14,55 partes de dietileno glicol, 18,07 partes de etileno glicol e 1,53 partes de pentaeritritol são colocadas em um frasco de fundo redondo de quatro bocas convencional equipado com um agitador, uma coluna de destilação conectada a um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termômetro ligado a um termorregulador. Os conteúdos do frasco são aquecidos, enquanto agitando sob nitrogênio, a uma temperatura de cerca de 140° C ponto este em que 70,13 partes de ácido tereftálico e 0,10

partes de ácido monobutilestanóico são adicionadas. A reação é continuada a 240° C sob pressão atmosférica até que cerca de 95 % da quantidade teórica de água seja destilada e um pré-polímero funcionalizado em hidróxi transparente seja obtido. Este pré-polímero é mantido a 200° C, embora em uma etapa seguinte 10,81 partes de ácido isoftálico são adicionadas e depois a mistura é gradualmente aquecida até 230° C. Depois de um período de 2 horas a 230° C e quando a mistura de reação for transparente, 0,09 partes de tributilfosfito são adicionadas e a pressão do vaso de reação é gradualmente reduzida para 50 mm Hg. Depois de 3 horas a 230° C e uma pressão de 50 mm Hg, um produto é obtido com AN = 50 mg KOH/g, viscosidade = 4500 mPa.s a 200° C. O poliéster é deixado repousar a 180° C, e 0,98 partes de dimetil laurilamina são adicionadas. Depois de meia hora de agitação os conteúdos do reator são descartados.

Exemplos 2 & 3 (Poliéster)

Os Exemplos 2 e 3 foram preparados analogamente ao Exemplo 1 usando os ingredientes listados na Tabela 1. As características dos poliésteres resultantes também são dadas na Tabela 1.

Tabela 1:

Matéria-prima	Exemplo 2	Exemplo 3
Neopentil glicol	19,77	25,53
Etileno glicol	1,91	7,92
Dietileno glicol		
2-metil 1,3-propanodiol	16,76	8,22
Trimetilolpropano	1,45	
Ácido tereftálico	65,32	67,48
Ácido monobutilestanóico	0,07	0,07
Ácido isoftálico	8,96	6,75
Ácido adípico	0,12	2,05
Tributilfosfito	0,13	0,09
Dimetil laurilamina	0,93	
Brometo de etil-trifenil fosfônio		0,05
Número de ácido (mg KOH/g)	33	30
Visc. de Brookfield @ 200 ° C	5500	5500

Exemplo 4 (Copolímero acrílico)

Maleato de diisopropila (17,62 partes) é adicionado a um

frasco de parede dupla de 5 l equipado com um agitador, um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termopar ligado a um termorregulador. O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto o nitrogênio é purgado através do maleato de diisopropila. Em uma temperatura de 170° C uma mistura de 1,1 partes de peróxido de diterc-butila, 48,75 partes de estireno, 23,35 partes de acrilato de butila, e 9,83 partes de ácido acrílico é adicionada em 5 horas com uma bomba peristáltica. A reação é continuada a 170° C até que um copolímero acrílico contendo grupo carboxila com as características seguintes seja obtido: AN (mg KOH/g) = 76; viscosidade = 7500 mPa.s a 170° C; M_n = 3400; peso molecular médio ponderado (M_w) = 12800; T_g = 55° C.

Exemplo 5 (Copolímero acrílico)

Maleato de diisopropila (44 partes) é adicionado a um frasco de parede dupla como no Exemplo 4. O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto nitrogênio é purgado através do solvente. Em uma temperatura de 170° C uma mistura de 1,10 partes de peróxido de diterc-butila, 109 partes de estireno, 25 partes de acrilato de iso-bornila e 71,00 partes de metacrilato de glicidila é alimentada no frasco com uma bomba peristáltica em cerca de 6 horas. Quando a adição é completa, a reação é continuada a 170° C durante 2 horas adicionais. Depois um leve vácuo é aplicado durante 10 minutos para remover os monômeros não reagidos e mais tarde a resina é descartada e as características seguintes são obtidas:

$Brfld^{170° C}$ (cone/placa)	5090 mPa.s
M_n	2500
Mw	7500
Equivalente em peso de epóxi	515 g/equiv
T_g (DSC, 20° C/min)	50° C

Exemplos 6 a 10 (Composições em pó)

As resinas preparadas acima, depois são formuladas em um pó

branco (da formulação dada na Tabela 2 abaixo) primeiro por combinação seca dos diferentes componentes e depois homogeneização da fusão usando uma extrusora de rosca dupla PRISM 16 mm L/D 15/1 em uma temperatura de extrusão de 85° C. A mistura homogeneizada depois é esfriada e triturada em um triturador Alpine. O pó depois é peneirado e a fração com um tamanho de partícula entre 10 e 110 μm é selecionada para revestimento e teste.

Tabela 2

Ingrediente	Quantidade relativa em peso
Aglutinante	590
Modaflow P6000	10
Benzoína:	4
$BaSO_4$:	200
TiO_2	200

O aglutinante na formulação compreende um dos poliésteres dos Exemplos 1 a 3, um dos copolímeros acrílicos dos Exemplos 4 e 5 e um endurecedor tendo grupos funcionais que reagem com poliéster funcional em carbóxi e copolímeros acrílicos (os detalhes são dados na Tabela 3 abaixo).

RESULTADOS DO TESTE

Os pós assim obtidos são depositados em aço laminado a frio (0,8 mm de espessura) por deposição eletrostática usando a pistola de pulverização GEMA - Volstatic PCG 1. Uma vez que a espessura da película de revestimento atinge cerca de 80 μm os painéis são transferidos para um forno ventilado com ar, onde a cura procede durante 15 minutos em uma temperatura de 180° C.

As características da tinta para os revestimentos acabados são dadas na Tabela 3 abaixo onde.

Coluna 1 Número de identificação da formulação

Coluna 2 Tipo e quantidade de poliéster amorfo

Coluna 3 Tipo e quantidade de copolímero acrílico

Coluna 4 Tipo e quantidade do endurecedor onde:

PT810 = Araldite 810 (Huntsman) = triglicidilisocianurato

EP3003 = Epikote 3003 (Hexion) resina epóxi do tipo Bisfenol A

XL552 = Primid XL552 (EMS) = N,N,N',N'-tetracis-(2-hidroxietil)-adipamida

Coluna 5: Avaliação visual onde 10 significa revestimento de alto brilho muito liso e 0 significa revestimento com aspecto de casca de laranja robusto com um valor de brilho reduzido de 60°

Coluna 6: Grau de defeitos do revestimento tais como furos de pino e crateras onde:

M0 significa nenhum defeito e M5 significa muitos defeitos e

G0 significa que os defeitos são pequenos ao passo que G5 significa que os defeitos são grandes

Coluna 7: Grau de defeitos do revestimento como na coluna 8, mas depois que o pó da presente invenção foi contaminado com 0,1 % de um TGIC-pó com base em Crylcoat 2425-0 (Cytec).

Tabela 3

Col 1	Col 2	Col 3	Col 4	Col 5	Col 6	Col 7
ID Nº	Poliéster Nº	Acrílico Nº	Endurecedor	Visual	Defeitos	Defeitos da contaminação
Ex 6	Ex 1: 355,7	Ex 5: 7,2	EP3003: 237,1	6	M0	M0
Ex 7	Ex 1: 353,5	Ex 4: 10,8	EP3003: 235,7	5	M0	M0
Ex 8	Ex 2: 413,7	Ex 5: 9,0	EP3003: 177,3	4	M0	M1 G0
Ex 9	Ex 3: 551,9	Ex 5: 6,6	PT810: 41,5	6	M0	M0
Ex 10	Ex 3: 563,7	Ex 5: 6,6	XL552: 29,7	3	M0	M0

Os revestimentos dos Exemplos 6 a 10 todos mostram excelente flexibilidade (DI/RI = 200/200 kg.cm de acordo com ASTM D2794) depois da cura durante 15 minutos a 180° C.

Exemplos comparativos 1 a 4

Por via de comparação, as resinas de poliéster dos Exemplos 1 a 3 preparadas acima são formuladas em um pó branco descrito na tabela 4 abaixo no mesmo método como descrito acima. Revestimentos são preparados e testados também como descrito previamente.

Tabela 4

Ingrediente	Quantidades relativas em peso
Aglutinante	590
Modaflow P6000	10
Benzoína:	4
$BaSO_4$	200
TiO_2	200

O aglutinante destes exemplos comparativos contém o endurecedor e poliésteres mas nenhum copolímero acrílico. Outros detalhes são dados na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5

Col 1	Col 2	Col 4	Col 5	Col 6
ID Nº	Poliéster Nº	Endurecedor	Visual	Defeitos
Ex Comp 1	Ex 1: 354	EP3003: 236	6	M4-G2
Ex Comp 2	Ex 2: 413	EP3003: 177	4	M4-G2
Ex Comp 3	Ex 3: 548,7	PT810: 41,3	7	M4-G4
Ex Comp 4	Ex 3: 560,5	XL552: 29,5	4	M4-G4

Comparação dos resultados

A Tabela 5 mostra que revestimentos em pó curados obtidos de um aglutinante compreendendo um poliéster amorfo funcional em carboxila preparado a partir de polióis com 0 % até 72 % em peso de NPG ainda contêm muitos defeitos superficiais (tais como crateras, olhos de peixe e furos de pino) mesmo usando um reticulador. Isto é o que poderia ser esperado da técnica anterior.

Entretanto os resultados na Tabela 3 mostram que muito surpreendentemente um revestimento liso fino sem nenhum defeito é obtido de pós da invenção usando um sistema de aglutinante idêntico àquele da Tabela 5 ao qual quantidades pequenas de um copolímero acrílico são adicionadas. Estas resultados também mostram que pós da presente invenção não são sensíveis de modo algum à poluição com formulações de revestimento em pó convencionais.

Exemplo 11 (Poliéster funcional em hidroxila)

Uma mistura de 229,35 partes de etileno glicol, 118,15 partes de dietileno glicol e 22,11 partes de trimetilolpropano é colocada em um

frasco de fundo redondo de quatro bocas convencional equipado com um agitador, uma coluna de destilação conectada a um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termômetro ligado a um termorregulador.

Em uma temperatura de 130° C, 672,43 partes de ácido tereftálico, 123,34 partes de ácido isoftálico e 0,80 partes de butil estanóico são adicionadas. A reação é continuada a 220° C sob pressão atmosférica até que cerca de 95 % da quantidade teórica de água sejam destilados e um poliéster transparente seja obtido. Depois um vácuo de 50 mm Hg é gradualmente aplicado. Depois de 3 horas a 230° C e 50 mm Hg, as características seguintes são obtidas:

AN	3,5 mg KOH/g
OHN	27 mg KOH/g
$BrkFld^{200° C}$ (cone/placa)	10300 mPa.s

Ao poliéster, assim obtido, 6,00 partes de dilaurato de dibutilestanho são adicionadas a 200° C.

Exemplo 12 (Poliéster insaturado)

Uma mistura de 239,34 partes de neopentil glicol, 92,10 partes de etileno glicol, 36,82 partes de dietileno glicol e 10,43 partes de trimetilolpropano são colocadas em um frasco de fundo redondo de quatro bocas convencional equipado com um agitador, uma coluna de destilação conectada a um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termômetro ligado a um termorregulador.

Em uma temperatura de 130° C 640,03 partes de ácido tereftálico e 0,70 partes de ácido butil estanóico são adicionadas. A reação é continuada a 220° C sob pressão atmosférica até que cerca de 95 % da quantidade teórica de água sejam destilados e um pré-polímero funcionalizado em hidroxila transparente com as características seguintes seja obtido:

AN	6 mg KOH/g
OHN	55 mg KOH/g

Ao pré-polímero da primeira etapa permanecendo a 210° C, 79,74 partes de ácido fumárico são adicionadas. Depois de um período de 2 horas a 210° C um vácuo de 50 mm Hg é gradualmente aplicado até que as características seguintes sejam obtidas:

AN	35,5 mg KOH/g
OHN	3 mg KOH/g
$BrkFld^{175° C}$ (cone/placa)	3790 mPa.s

Subsequentemente o poliéster funcionalizado em carboxila é resfriado até 150° C, 0,58 partes de di-t-butilidroquinona junto com 4,73 partes de brometo de etiltrifenilfosfônio são adicionadas junto com uma alimentação lenta de 47,97 partes de metacrilato de glicidila. A mistura é agitada durante 1 hora a 150° C sob oxigênio até que as características seguintes sejam obtidas:

AN	14,3 mg KOH/g
OHN	23 mg KOH/g
$BrkFld^{200° C}$	3300 mPa.s
$T_g^{\text{resfriado bruscamente}}$ (DSC, 20°/min)	47° C

Exemplo 13 (Copolímero acrílico não funcional)

392,16 partes em peso de n-butilacetato são levadas em um frasco de parede dupla sob condições suaves de excesso de nitrogênio como no Exemplo 4.

O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto o nitrogênio é purgado através do solvente. Em uma temperatura de 125° C, 9,80 partes de peroxibenzoato de terc-butila solubilizado em 98,04 partes adicionais de acetato de n-butila são alimentadas ao reator em 215 minutos com uma bomba peristáltica.

5 minutos depois do início da adição do iniciador, 98,04 partes

de estireno, 95,49 partes de acrilato de butila, 140,10 partes de metacrilato de n-butila, 156,57 partes de metacrilato de metila e 9,80 partes de n-dodecilmercaptano são alimentadas no frasco com uma bomba peristáltica em cerca de 180 minutos. Quando a adição é completa, a reação é continuada a 125° C durante 100 minutos adicionais. Depois, a mistura de reação é aquecida para extração a 175° C e uma pressão reduzida de 600 mbar durante 30 minutos em um evaporador rotativo. Depois destes 30 minutos, a temperatura é mantida a 175° C mas a pressão é reduzida para 50 mbar durante 90 minutos adicionais até que um copolímero acrílico com as características seguintes seja obtido:

$Brfld^{200° C}$ (cone/placa)	8300 mPa.s
M_n	7560
M_w	19202
T_g (DSC, 20° C/min)	51° C

Exemplos 14 a 15 (Composição em pó)

O poliéster funcional em hidroxila do Exemplo 11 e o poliéster insaturado do Exemplo 12 depois são formulados em um pó de acordo com as formulações dadas abaixo (Tabela 6). Quantidades: Quantidades relativas em peso.

Tabela 6

	Exemplo 14	Exemplo 15
Poliéster	Ex 11: 308	Ex 12: 750
Acrílico	Ex 13: 6,16	Ex 13: 7,50
Endurecedor	B1530*: 42,00	
Irgacure 2959		5,00
Irgacure 819		20,00
Kronos 2160	150,00	250,00
Benzoína	1,75	
Agente de controle de fluxo	5,00 **	5,00 ***

* B1530: diisocianato de isoforona bloqueado (Vestagon)
** Modaflow
*** Modaflow P6000

RESULTADOS DO TESTE

Os revestimentos são preparados e testados como previamente

descrito. Depois de um programa de cura de 18 minutos a 200° C (para o poliéster funcional em hidroxila) e depois de fusão de 3 min a 140° C (Medium Infrared and Convection) e irradiação (lâmpada de H + V 160W cada) a 3 m/min (para o poliéster insaturado), boa flexibilidade respectivamente de DI/RI = 200/200 kg.cm (Exemplo 14) e DI/RI = 100/80 kg.cm (Exemplo 15) com boa resistência a MEK (> 200 esfregações de MEK para ambos) foram obtidas. Características similares foram obtidas para os exemplos comparativos quando submetidos ao mesmo programa de cura. O aglutinante destes exemplos comparativos contém o endurecedor e poliésteres mas nenhum copolímero acrílico.

Mais uma vez um revestimento liso fino sem nenhum defeito é obtido de pós da invenção mas não de pós de acordo com os exemplos comparativos.

Exemplo 16 (Copolímero acrílico não funcional)

395,06 partes em peso de acetato de n-butila são levadas em um frasco de parede dupla sob condições de excesso de nitrogênio suaves como no Exemplo 4.

O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto nitrogênio é purgado através do solvente. Em uma temperatura de 125° C, 12,35 partes de peroxibenzoato de terc-butila solubilizado em 98,77 partes adicionais de acetato de n-butila são alimentadas ao reator em 215 minutos com uma bomba peristáltica.

5 minutos depois do início da adição do iniciador, 87,15 partes de estireno, 65,66 partes de metacrilato de n-butila, 341,02 partes de metacrilato de metila são alimentadas no frasco com uma bomba peristáltica em cerca de 180 minutos. Quando a adição é completa, a reação é continuada a 125° C durante 100 minutos adicionais. Depois, a mistura de reação é aquecida para a extração a 175° C e uma pressão reduzida de 600 mbar durante 30 minutos em um evaporador rotativo. Depois destes 30 minutos, a

temperatura é mantida a 175° C mas a pressão é reduzida para 50 mbar durante 90 minutos adicionais até que um copolímero acrílico com as características seguintes seja obtido:

Brfld$^{200° C}$ (cone/placa)	6800 mPa.s
M_n	7690
M_w	21530
T_g (DSC, 20° C/min)	87° C

Exemplo 17 (copolímero acrílico não funcional)

Maleato de diisopropila (10,6 partes) é adicionado a um frasco de parede dupla de 5 l equipado com um agitador, um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termopar ligado a um termorregulador. O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto nitrogênio é purgado através do maleato de diisopropila. Em uma temperatura de 170° C uma mistura de 0,5 partes de peróxido de diterc-butila, 12,7 partes de estireno, 5,9 partes de acrilato de butila, e 70,8 partes de metacrilato de metila são adicionadas em 8 horas com uma bomba peristáltica. A reação é continuada a 170° C até que um copolímero acrílico com as características seguintes seja obtido: viscosidade = 4500 mPa.s a 170° C; T_g = 40° C.

Exemplo 18 (copolímero acrílico não funcional)

Maleato de diisopropila (10,6 partes) é adicionado a um frasco de parede dupla de 5 l equipado com um agitador, um condensador esfriado por água, uma entrada para nitrogênio e um termopar ligado a um termorregulador. O conteúdo do frasco depois é aquecido e agitado continuamente enquanto nitrogênio é purgado através do maleato de diisopropila. Em uma temperatura de 170° C uma mistura de 0,5 partes de peróxido de diterc-butila, 13,5 partes de acrilato de butila, e 75,8 partes de metacrilato de metila é adicionada em 5 horas com uma bomba peristáltica. A reação é continuada a 170° C até que um copolímero acrílico com as

características seguintes seja obtido: viscosidade = 12000 mPa.s a 170° C; T_g = 37° C.

Os copolímeros acrílicos dos Exemplos 16 a 18 foram formulados em um pó como ilustrado para os Exemplos 6 e 7 acima, com o mesmo poliéster funcional em carbóxi ou adicional preparado a partir de quantidades mais baixas de NPG. Revestimentos obtidos com estes foram finos e lisos.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição em pó, caracterizada pelo fato de que compreende, como um aglutinante, uma mistura de:

(A) um poliéster preparado a partir de um poliol compreendendo até 85% em peso de neopentil glicol, onde o poliéster compreende uma primeira funcionalidade;

(B) uma quantidade de pelo menos 0,2% a menos de 9% em peso do aglutinante de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade; e

(C) um ingrediente adicional opcional diferente de (A) ou (B);

onde;

(I) a primeira funcionalidade é carbóxi, a segunda funcionalidade onde presente é selecionada de carbóxi e/ou glicidila, e o ingrediente adicional compreende um reticulador que tem grupos funcionais que podem reagir com carbóxi no poliéster; e

onde o copolímero acrílico é obtido a partir de;

(a) de 30 a 100% molar de um (met)acrilato de metila opcionalmente halogenado e/ou um (met)acrilato de etila opcionalmente halogenado e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo o grupo (met)acriloíla;

(b) de 0 a 60% molar de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, sendo os referidos grupos (ciclo)alquila preferencialmente selecionados de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etil-hexila, laurila, estearila, tridecila, ciclo-hexila, isobornila ou di-hidrodiciclopentadienila; e

(c) de 0 a 45% molar de um monômero possuindo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidroxila e/ou isocianato.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliéster (A) compreende ainda um outro álcool poliídrico selecionado de um ou mais de: etilenoglicol, dietileno glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, propilenoglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-cicloexanodiol, 1,4-cicloexanodimetanol, Bisfenol A hidrogenado, hidroxipivalato de neopentil glicol, glicerol, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol e/ou misturas destes.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico é obtido de (A) de 30 a 100% em mol de (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla; (B) de 0 a 60% em mol de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila, em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente selecionados de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila, e (C) de 0 a 45% em mol de um monômero tendo uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

4. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico é composto de (A) de 30 a 95% em mol de (met)acrilato de metila e/ou (met)acrilato de etila e/ou um monômero etilenicamente insaturado diferente de um monômero contendo grupo (met)acriloíla; (B) de 5 a 60% em mol de um ou mais monômeros de (met)acrilato de (ciclo)alquila caracterizado em que o grupo (ciclo)alquila compreende de 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente selecionados de propila, n-butila, isobutila, terc-butila, n-hexila, 2-etilexila, laurila, estearila, tridecila, cicloexila, isobornila, ou diidrodiciclopentadienila, e (C) de 0 a 45% em mol de um monômero tendo

uma ligação dupla etilenicamente insaturada e um grupo funcional selecionado do grupo carboxila, glicidila, hidróxi e/ou isocianato.

5. Composição em pó de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico está presente em uma quantidade de 0,3 a 5% em peso no aglutinante.

6. Composição em pó de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico compreende a dita segunda funcionalidade.

7. Composição em pó de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizada pelo fato de que o copolímero acrílico não compreende a dita segunda funcionalidade.

8. Composição de revestimento em pó de termocura de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende como um aglutinante co-reagível:

(a) de 40% a 96% em peso de pelo menos um poliéster funcional em carboxila com uma temperatura de transição vítrea mais alta do que 40°C, onde o poliéster foi obtido da reação de:

(i) um componente de poliácido compreendendo de 70 a 100% em peso do poliácido de ácido tereftálico (TPA) e/ou ácido isoftálico (IPA) e de 0 a 30% em peso do poliácido de um outro constituinte de poliácido; e

(ii) um poliol compreendendo de 0 a 80% em peso do poliol de NPG e de 20 a 100% em peso do poliol de o dito um outro poliol poliídrico;

(b) de 0,3 a 5% em peso de pelo menos um copolímero acrílico tendo um peso molecular médio numérico de 1000 a 15000 o polímero opcionalmente compreendendo grupo(s) funcional(is) em carbóxi e/ou grupo(s) funcional(is) em glicidila;

(c) de 3 a 60% em peso de pelo menos uma resina de polifenóxi funcional em glicidila e/ou um reticulador de poliepóxi e/ou β-hidroxialquilamida;

onde, a menos que estabelecido de outro modo, as porcentagens em peso acima são calculadas com respeito ao peso total de componentes (a) (b) e (c) e são selecionadas para totalizar 100%.

9. Processo para fabricar uma composição em pó como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de

(a) combinar

(A) um poliéster como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8, onde o poliéster compreende uma primeira funcionalidade,

(B) uma quantidade de pelo menos 0,2% e menos do que 9% em peso de um copolímero acrílico opcionalmente compreendendo uma segunda funcionalidade como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8; e

(C) um ingrediente adicional opcional;

para formar uma mistura de aglutinante;

(b) opcionalmente adicionar outros ingredientes à mistura de aglutinante para formar uma formulação

(c) homogeneizar e/ou triturar a formulação da etapa (b) para formar uma composição em pó.

10. Método para revestir um artigo e/ou substrato com uma composição em pó como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de:

(a) aplicar uma composição em pó como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 8 ao dito artigo e/ou substrato para formar um revestimento neste;

(b) curar o revestimento termicamente e/ou por irradiação.