

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.125

REQUERENTE: Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung, alemã, com sede em Christbusch 25, D-5600 Wuppertal 2, República Federal da Alemanha

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de uma composição de tintas de água contendo resinas e polímeros para pintura por electro-imersão utilizáveis na obtenção de revestimentos de tinta de camadas múltiplas"

INVENTORES: Bettina Budde,
Dr. Roland Grütter,
Klausjörg Klein,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, 09 de Dezembro de 1989, sob o Nº.: P 39 40 782.9

4

Herberts Gesellschaft mit beschränkter Haftung

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE TINTAS DE ÁGUA
CONTENDO RESINAS E POLÍMEROS PARA PINTURA POR ELECTRO-IMERSÃO
UTILIZÁVEIS NA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE TINTA DE
CAMADAS MÚLTIPLAS"**

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa de revestimento para lacagem por electro-imersão, contendo um ligante constituído por uma ou mais resinas originadoras de película, solúveis em água ou dispersáveis em água e, opcionalmente, um ou mais agentes reticulantes convencionais das resinas que originam película, assim como partículas de polímeros dispersas e, opcionalmente, pigmentos, dissolventes e/ou aditivos convencionais para lacas.

A lacagem por electro-imersão é um processo conhecido para revestir as superfícies de objectos electricamente condutores que consistem, por exemplo, em metal ou plástico que são condutores ou que são tornados condutores. Neste processo, o artigo que se pretende revestir é mergulhado num banho de revestimento aquoso e, no caso da deposição catódica, o artigo é ligado como cátodo a uma fonte de corrente contínua e a composição de revestimento é depositada sobre a superfície da peça a revestir

por acção da corrente eléctrica. O material que adere à peça a revestir é então fisicamente tratado por secagem ao ar ou por aquecimento para permitir que escorra e pode também ser quimicamente reticulado para produzir uma superfície lisa homogênea, resistente ao choque de pequenas pedras.

As composições de revestimento utilizadas na lacagem por electro-imersão consistem substancialmente em uma ou mais resinas electricamente depositáveis, que podem ser neutralizadas e seguidamente dispersas em água e, opcionalmente, outros agentes ligantes não somente dispersáveis em água (plastificantes) ou agentes de reticulação, resinas especiais de trituração, pigmentos e cargas e quaisquer aditivos e substâncias auxiliares necessários. As propriedades das películas, tais como protecção contra a corrosão, alisamento, resistência ao choque de pequenas pedras e aderência, podem ser influenciadas variando a composição dos componentes da resina.

O revestimento de chapas de aço compósitas com uma suspensão de um sol dispersável em água de um composto metálico com um pó de resina sintética orgânica é descrito na patente de invenção alemã DE-B-26 50 611. O revestimento depositado a partir desta suspensão é endurecido por aquecimento, durante o qual o pó da resina sintética funde pelo menos temporariamente. À suspensão adiciona-se um polímero solúvel em água ou dispersável em água para melhorar a aderência.

Os materiais de revestimento de lacas por electro-
-imersão consistem em resinas sintéticas catiónicas que têm de
ser protonizadas com ácido e solubilizadas e de pós de resinas
sintéticas iónicas neles dispersados são descritos na patente de
invenção europeia EP-A-0 052 831. Estes pós de resinas sintéticas
podem conter pigmentos e cargas. Estes compostos de revestimento
também fundem quando aquecidos em estufa e sofrem reticulação
para formar um revestimento liso. Resinas de epóxico que contêm
grupos iónicos, resinas de poliéster, resinas de acrilato,
resinas de poliuretano e resinas de poliamida são descritas como
pós de resinas sintéticas que podem ser dispersos nos materiais
de revestimento.

As composições de revestimento descritas na literatura
acima mencionada têm o inconveniente de que, no processo de
reticulação, a película tem de ser aquecida a uma temperatura
superior à temperatura de fusão do pó de resina sintética a fim
de poder obter-se um revestimento liso.

Na patente de invenção europeia EP-A-0 259 181, descre-
vem-se composições de revestimento para lacagem por electro-
-imersão baseadas em resinas dispersáveis em água depositáveis
electricamente em que as partículas de polímero têm um ponto de
amolecimento pelo menos 10° C maior do que a temperatura do banho,
um parâmetro de solubilidade que não difere mais do que 1,0 do
parâmetro de solubilidade da resina dispersável em água e um

índice de refração que difere de 0,02 a 0,3 do da resina dispersável em água ou uma densidade de reticulação compreendida entre 0,01 e 5,05 milimoles/grama. As superfícies destas micropartículas poliméricas contêm grupos iônicos que têm a mesma polaridade que a resina dispersável em água. A adição das micropartículas de polímero diz-se melhorar as propriedades de enrolamento e a estabilidade de dispersão e conferem ao revestimento um acabamento enquanto ao mesmo tempo controlam a fluidez durante o processo de electro-deposição. No entanto, encontram-se vários inconvenientes nos revestimentos de lacagem aplicados por electro-imersão conhecidos, tais como mau recobrimento das margens, a fraca aderência ao substrato e às demãos subsequente e a insuficiente resistência ao impacto.

Por conseguinte, constitui um dos objectivos da presente invenção proporcionar composições aquosas de revestimento para lacagem por electro-imersão que proporcionem boa aderência ao substrato ou aos revestimentos subsequentes, origine revestimentos com uma superfície lisa e com uma elevada resistência ao impacto (por exemplo, boa protecção contra o choque de pedaços de pedra) e manifeste propriedades reológicas melhoradas durante o processo de aquecimento em estufa, garantindo assim uma boa cobertura das margens.

A requerente descobriu que este problema pode ser resolvido por meio de uma composição de revestimento aquosa

depositável no cátodo ou no ânodo de acordo com o conceito genérico acima referido, caracterizada pelo facto de conter, como partículas poliméricas dispersas, entre 5 % e 75 % em peso de pó de polímero, com base no teor de sólidos da resina formadora de película e de qualquer agente reticulante presente, pós de polímero esses que, preferivelmente, estão isentos de grupos iónicos ou ionizáveis, têm um diâmetro médio de partículas compreendido entre 0,1 e 100 micrómetros e uma temperatura de transição vítrea $\geq 70^{\circ} \text{C}$ (determinada de acordo com o ensaio de DSC = calorimetria de varrimento diferencial) e os pós de polímero consistem em

- a) uma ou mais resinas de ureia-aldeído reticuladas, resinas de triazina-aldeído e resinas de fenol-aldeído ou
- b) um ou mais homopolímeros ou copolímeros não reticulados de acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo que têm um valor da massa molecular em peso média ($\bar{M}_w$) superior a 100 000 e que contêm pelo menos 70 % em peso de acrilonitrilo copolimerizável, ou
- c) misturas de a) e de b),

os quais, até à temperatura de 80°C , não se podem dissolver nem inchar pelo ligante, resina que origina película dispersável em água, agente de reticulação, resina de trituração ou dissolvente



presentes na composição de revestimento.

Os pós de polímero são adicionados às composições de revestimento como produtos que foram processados com o ligante, a resina que forma película dispersável em água ou o agente reticulante, em particular com parte deles e/ou com uma resina de trituração.

A requerente descobriu que, no contexto da presente invenção, os revestimentos obtidos por adição dos pós de polímero às composições de revestimento aquosas têm uma superfície lisa e são isentos de defeitos superficiais tais como picagens. Para evitar a picagem, é convencional adicionar aditivos ou pigmentos que interferem no alisamento da película no processo de aquecimento em estufa e têm como resultado uma superfície acentuadamente rugosa. Um outro inconveniente reside no facto de a aderência dos revestimentos subsequentes ser frequentemente prejudicada. Estes inconvenientes são ultrapassados pela presente invenção. Além disso, verificou-se que, no contexto da presente invenção, a adição de pós de polímero de acordo com a presente invenção origina excelentes propriedades reológicas, sendo este aperfeiçoamento obtido, em particular, pela adição de pós de resina de ureia-aldeído, de pós de resina de triazina-aldeído e de pós de resina de fenol-aldeído. Obtém-se assim uma superfície uniformemente mate e, ao mesmo tempo, uma boa cobertura das margens. As propriedades podem, portanto, ser graduadas ajustando

a quantidade de pó de resina-aldeído utilizada. Além disso, obtém-se uma aderência ao substrato ou às camadas subseqüente excepcionalmente boa, em particular por adição de pós de poliacrilonitrilo (homopolímeros ou copolímeros). A resistência ao impacto é também melhorada, em particular também a baixas temperaturas. As composições de revestimento de acordo com a presente invenção são, por conseguinte, particularmente apropriadas para a formação de camadas que protegem contra pedras que saltam, por exemplo na construção de veículos motorizados. Estas propriedades obtêm-se ainda quando se aplicam camadas subseqüentes. Podem obter-se óptimos resultados nestas propriedades ajustando a quantidade de pó de poliacrilonitrilo utilizada.

As micropartículas de polímero utilizadas não devem dissolver-se nem ser inchadas pelo agente ligante, pela resina de trituração ou por quaisquer dissolventes do ligante a temperaturas de até 80° C. Por outras palavras, as micropartículas devem permanecer inalteradas nas condições de preparação e na utilização.

A temperatura de transição vítrea é $\gg 70^{\circ}$ C (determinada de acordo com DSC) e é escolhida de modo que não ocorra amolecimento dos pós de polímeros reticulados ou não reticulados sob as condições de preparação ou de aplicação das composições de revestimento visto que, caso contrário, podem surgir problemas quando os pós de polímero são moídos (triturados) para formar uma

pasta, com o resultado de se obter, provavelmente, um produto instável e não homogêneo. Se se observarem estas condições, também se evita o inchamento dos pós de polímero.

Como nem sempre se pode evitar o tratamento da camada de primário na preparação dos revestimentos, como, por exemplo, o alisamento com lixa, as películas aquecidas em estufa devem ter propriedades apropriadas para permitir esse tratamento; por exemplo, devem ser capazes de resistir ao tratamento com lixa durante um intervalo de tempo suficiente. Se os pós de polímero amolecem a uma temperatura demasiadamente baixa, os agentes de tratamento tornam-se inutilizáveis rapidamente.

Também se observa um efeito positivo da elevada temperatura de transição vítrea nas películas de estufagem. Pós de polímero que têm uma temperatura de transição vítrea $\gg 70^{\circ} \text{C}$ originam elevada resistência ao impacto.

Os diâmetros das partículas dos pós de polímero utilizados devem ser suficientemente pequenos dentro da gama indicada desde 0,1 a 100 micrômetros, dependendo da espessura da camada pretendida para garantir que se obtenha uma superfície homogênea e lisa da película depositada e estufada. Muito embora uma superfície áspera e irregular assegure em muitos casos uma boa aderência das camadas subsequentemente aplicadas, ela não é apropriada por causa do efeito óptico insatisfatório obtido, por

exemplo no caso de revestimentos primários para veículos motorizados.

Os pós de resinas de aldeído utilizados nas composições de revestimento de acordo com a presente invenção são muito intensamente reticulados e não têm ponto de fusão. Os pós de poliacrilonitrilo usados têm uma massa molecular ($\bar{M}_w$) superior a 100 000. Eles não são quimicamente reticulados mas não têm ponto de fusão, visto que se decompõem a temperaturas superiores a 300° C antes de fundirem. Os pós poliméricos utilizados são quimicamente substancialmente inertes, isto é, não reagem com as resinas que formam película de base utilizadas.

Os pós de polímero utilizados podem preparar-se pelos processos convencionais conhecidos dos especialistas na matéria e descritos na literatura. Podem obter-se já sob a forma de pós na fase de preparação e podem então ser moídos até ao tamanho de partículas pretendido, mas com o controlo apropriado das condições reaccionais que podem desde o início ser obtidos com a granulometria pretendida. Os pós obtidos podem ser utilizados depois da sua separação do meio reaccional ou podem ser obtidos sob a forma de suspensões aquosas. Se se utilizarem suspensões, estas não necessitam de ser estáveis em armazenagem e podem sofrer sedimentação. Para utilização nas composições de revestimento de acordo com a presente invenção, elas são trituradas (moídas) até formarem uma pasta aquosa, que se mantém estável durante algum

tempo. Os ligantes de trituração usuais podem ser utilizados para esta finalidade e pode usar-se parte do agente ligante ou parte da resina formadora de película ou de agente reticulante.

A distribuição de granulometria dos pós de polímero pode variar ao longo de um largo intervalo. A composição de pós pode ser utilizada propositadamente para influenciar propriedades especiais, tais como propriedades reológicas, desde que o diâmetro máximo das partículas não tenha como resultado a obtenção de uma superfície de qualidade inferior da película de laca depositada depois de estufada.

Os pós de poliacrilonitrilo utilizados podem preparar-se por processos convencionais. São exemplos de processos apropriados a polimerização em emulsão ou a polimerização em suspensão de acrilonitrilo ou de metacrilonitrilo, que são bem conhecidos dos especialistas na matéria e são descritos em "Chemische Technologie" por Winacker-Küchler, Volume 6, Organische Technologie 2, Karl Hans Verlag, Munique-Viena, 1982. Os pós de polímeros de poliacrilonitrilo utilizados de acordo com a presente invenção contêm pelo menos 70 % de acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo. Para preparar os copolímeros, pode adicionar-se um ou mais monómeros copolimerizáveis ao acrilonitrilo e/ou ao metacrilonitrilo. Exemplos de tais monómeros incluem ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico de álcoois em C_2-C_{22} , por exemplo metacrilato de metilo, metacrilato de butilo,

metacrilato de octilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, ésteres de ácido (met)acrílico de álcoois em C₁ a C₂₂ perfluorados, compostos aromáticos de vinilo que têm até vinte átomos de carbono, por exemplo estireno ou vinil-tolueno, ésteres de ácido maleico ou de ácido fumárico com álcoois em C₁ a C₂₂, cloreto de vinilo, etileno e butadieno.

Outros exemplos de comonômeros apropriados incluem ácidos carboxílicos, sulfônicos e fosfônicos insaturados e os seus ésteres, tais como ácido crotônico, ácido itacônico, ácido vinil-sulfônico, ácido acrilamidopropil-metano-sulfônico, ácido vinil-fosfônico e os ésteres destes ácidos. Também podem utilizar-se como comonômeros aminas primárias, secundárias e/ou terciárias insaturadas, por exemplo metacrilato de dimetilamino-neopentilo, acrilato de dimetilamino-neopentilo, metacrilato de 2-N-morfolino-etilo, acrilato de 2-N-morfolino-etilo e amidas de ácido acrílico ou de ácido metacrílico, por exemplo acrilamida, dimetil-metacrilamida ou metil-butil-acrilamida.

Além disso, podem utilizar-se outros monômeros funcionais capazes de copolimerização. Podem conter grupos hidroxilo, silano ou epóxido, por exemplo vinil-trimetoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, metacriloxipropil-trimetoxi-silano, vinil-tris-(metoxi-etoxi)-silano, vinil-triacetoxi-silano, metacrilato de hidroxí-etilo, acrilato de hidroxí-butilo, acrilato de glicídilo, metacrilato de glicídilo e poliacrilato de hidroxí-etilo.

Os pós de poliacrilonitrilo utilizados de acordo com a presente invenção devem conter pelo menos 70 % em peso (com base na quantidade de monômeros utilizada) de acrilonitrilo e/ou de metacrilonitrilo e, preferivelmente, conter mais de 90 %. As propriedades dos pós de poliacrilonitrilo, por exemplo a sua temperatura de transição vítrea, podem ser influenciadas pela escolha apropriada dos monômeros. As propriedades de fusão podem também ser influenciadas por esses meios. A distribuição da granulometria pode ser influenciada pela escolha apropriada do processo de preparação e pelos parâmetros do processo nela empregados.

A preparação em suspensão aquosa realiza-se geralmente na presença de agentes emulsionantes não iônicos, aniônicos ou catiônicos apropriados. Também podem utilizar-se colóides de protecção convencionais, por exemplo éteres de celulose, álcoois polivinílicos e polivinil-pirrolidonas. A polimerização por radicais é iniciada com o auxílio de compostos convencionalmente utilizados para a iniciação da formação de cadeias de radicais, por exemplo, compostos azóicos, peróxidos, perésteres ou percarbonatos. Os exemplos de sistemas iniciadores convencionais incluem azo-isobutironitrilo, peróxido de benzoílo, peroxi-dicarbonato de díciclo-hexilo, peróxido de hidrogênio, persulfato de sódio e peróxido de butilo terc..

A escolha dos monómeros, comonómeros e agentes auxiliares convencionais é determinada pelas necessidades a satisfazer pelo pó de poliacrilonitrilo, como, por exemplo, a granulometria, a temperatura de transição vítrea, a massa molecular e as propriedades de solubilidade. Depois de os polímeros de poliacrilonitrilo terem sido preparados, eles têm de ser processados de maneira a obter-se uma suspensão aquosa (por exemplo, dispersos com uma pasta de resina) ou podem ser secos para formar pós e então ser utilizados para a finalidade de acordo com a presente invenção, opcionalmente depois de um processo de moagem posterior.

Os pós de polímero de aldeído reticulado podem ser preparados por reacção de ureia, triazina e/ou fenol com um aldeído, preferivelmente com aldeído fórmico ou com compostos que libertem aldeído fórmico. As condições relativas às quantidades de reagentes utilizados, a temperatura de realização da reacção e o meio reaccional em que se efectua a reacção podem ser escolhidos de maneira a obter-se massas infusíveis reticuladas. As condições necessárias são bem conhecidas dos especialistas na matéria.

As resinas de triazina reticuladas, entre as quais se contam as massas de polímeros de melamina-aldeído, benzoguanamina-aldeído e acetoguanamina-aldeído são as preferidas; as resinas de ureia reticuladas e as resinas fenólicas reticuladas são descritas, por exemplo, em Methoden der Organischen Chemie

(Houben-Weyl), Vol. 2, Makromolekulare Stoffe, nos capítulos intitulados "Polyadditions-bzw. Polycondensationsprodukte von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen", nas páginas 193 a 365.

Também se descrevem resinas de fenol-aldeído reticuladas, por exemplo, em "Chemie der Phenolharze" de K. Hultzsich, Springer-Verlag, 1950, sob o título "Resit".

As massas de polímeros infusíveis obtidas podem ser moídas até se obter a granulometria pretendida, preferivelmente por processos de moagem utilizando dispositivos de moagem conhecidos para a redução do tamanho das partículas.

Os pós de resinas sintéticas utilizados são substancialmente isentos de grupos iônicos nas suas superfícies, isto é, não são necessários grupos iônicos para o processamento posterior para se produzirem composições de lacas de revestimento por electro-imersão, muito embora os pós possam conter grupos iônicos ou grupos ácidos ou básicos, com a finalidade de se obterem certas propriedades, tais como a estabilidade aperfeiçoada da dispersão. Os pós de resinas sintéticas que contêm grupos ácidos podem ser utilizados da mesma maneira que os pós não iônicos para as composições de lacas de revestimento por electro-imersão depositáveis anodicamente e catodicamente e também se podem utilizar pós de resinas sintéticas que contêm grupos básicos para as composições de lacas de revestimento por electro-imersão

depositáveis anodicamente e catodicamente.

Os ligantes utilizados para os sistemas capazes de serem depositados no ânodo ou no cátodo são agentes ligantes ou misturas de agentes ligantes de lacas para electro-imersão convencionais (ETL). Podem depositar-se no cátodo se contiverem substituintes iônicos carregados positivamente ou substituintes capazes de ser transformados nesses grupos iônicos. Podem ser depositados no ânodo se possuírem substituintes carregados negativamente ou substituintes capazes de ser transformados em grupos carregados negativamente.

Os agentes ligantes para lacas de imersão anodicamente depositáveis (ATL) contêm resinas básicas que podem ter índices de ácido compreendidos entre 35 e 300 e massas moleculares médias em número compreendidas entre 300 e 10 000 gramas/mole. Os grupos ácidos podem ser $-PO_3H$, $-SO_3H$ e/ou, preferivelmente, $-COOH$. Os compostos básicos são utilizados como agentes de neutralização, por exemplo aminas primárias, secundárias ou terciárias que contêm grupos alifáticos e/ou aromáticos ou amoníaco.

Os exemplos de resinas básicas incluem os produtos da reacção do anidrido do ácido maleico com óleos gordos ou com óleos sintéticos tais como óleo de polibutadieno, resinas de poliéster, ésteres de resina de epóxido, resinas de poliuretano ou resinas de poli-(met)-acrilato. As resinas básicas podem ser

de auto-reticulação ou reticuladas por outros compostos. Os agentes de reticulação utilizados podem ser resinas de triazina, resinas fenólicas e/ou isocianatos bloqueados. Os ligantes deste tipo são largamente descritos na literatura, por exemplo na memória descritiva da patente de invenção alemã DE-A-28 24 418.

Os agentes ligantes e os agentes de reticulação convencionalmente utilizados na lacagem por electro-imersão podem ser utilizados na preparação das lacas de imersão catodicamente depositáveis (KTL) de acordo com a presente invenção. Os exemplos incluem resinas básicas de auto-reticulação, que originam películas, assim como resinas que formam películas que necessitam de um agente reticulante convencional adicional e as suas misturas. As resinas contêm grupos iônicos ou grupos que são iônicos depois da neutralização.

Descrevem-se exemplos de resinas básicas utilizadas nos banhos de revestimento nas memórias descritivas das patentes de invenção europeias EP-A-0 082 291, EP-A-0 234 395 e EP-A-0 209 854. Estas resinas são resinas de epóxido aminadas convencionais, que contêm grupos de amina primárias, secundárias ou terciárias e que têm um índice de amina compreendido entre 45 e 120 e um índice de hidroxilo compreendido entre 50 e 500. A amina influencia a solubilidade da resina, assim como a qualidade da superfície da película de laca depois de cozida em estufa. Os grupos hidroxilo reactivos e, em alguns casos, também os grupos

amino reactivos são essenciais à reacção de reticulação. O seu número é pelo menos igual a 2, preferivelmente não menor do que 4 por molécula. Se o grau de reticulação for demasiadamente pequeno, as películas permanecem sensíveis a influências externas depois de terem sido reticuladas. As resinas de epóxido podem também ser hidrocarbonetos alifáticos ou ciclo-alifáticos que contêm grupos epóxido e podem preparar-se por oxidação com perácidos. Os grupos amino são vantajosamente introduzidos com os grupos epóxido da resina pela adição de compostos NH reactivos. Deve evitar-se a utilização de um excesso a fim de impedir a contaminação com produtos de NH de massa molecular pequena e reacções secundárias.

Os exemplos de outros agentes ligantes apropriados incluem os produtos da reacção de bis-fenóis tais como bis-fenol A ou bis-fenol F com aminas primárias e aldeído fórmico. Estes ligantes podem ser feitos reagir com um isocianato convencional semimascarado obtido por reacção de um di-isocianato ou poli-isocianato alifático e/ou aromático e uma amina primária. As aminas utilizadas podem ser aminas alifáticas e/ou alcanolaminas. O produto da reacção deve conter uma média de um grupo de amina secundária por molécula. Qualquer grupo OH presente pode opcionalmente reagir com um composto epóxido e/ou outros grupos isocianato.

Por exemplo, na memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 261 385, descrevem-se agentes ligantes apropriados. Eles podem obter-se por copolimerização de (met)acrilatos de glicidilo ou éteres alil-glicidílicos com monómeros não saturados. Os exemplos de monómeros olefínicos não saturados apropriados incluem ésteres de ácido acrílico ou de ácido metacrílico lineares ou ramificados, estireno e ésters de ácido acrílico e/ou do ácido metacrílico funcionalizados. Os grupos amino necessários para conferir solubilidade podem ser introduzidos por reacção do grupo epóxido com aminas secundárias ou aminoálcoois. Como variante, podem ser introduzidos pela incorporação mediante polimerização de compostos (met)acrílicos lineares ou cíclicos que contêm átomos de azoto secundários ou terciários no grupo éster.

As resinas podem ser de auto-reticulação ou reticuladas por agentes reticulantes externos. Os exemplos de compostos de reticulação apropriados incluem resinas de triazina, isocianatos bloqueados, agentes de reticulação capazes de trans-esterificação ou de trans-amidação e agentes de reticulação que contêm ligações duplas nas extremidades. Estes agentes reticulantes são bem conhecidos e descritos na literatura.

Os agentes de reticulação baseados em triazinas são descritos, por exemplo, na memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 245 786.

Compostos de isocianato apropriados são descritos, por exemplo, em "Farbe und Lacke", 12, 1983, página 928 e seguintes. Estes compostos são di-isocianatos ou poli-isocianatos convencionais baseados em isocianatos alifáticos e/ou aromáticos ou as suas misturas, que se fazem reagir com agentes de bloqueamento conhecidos, tais como álcoois, fenóis, óximas, lactamas, hidróxi-metacrilatos, alcanolaminas, aminas secundárias substituídas ou álcoois aromáticos. Os agentes de reticulação do tipo de trans-esterificação ou de trans-amidação são referidos na memória descritiva da patente de invenção alemã DE-A-34 36 345. Reagem com agentes ligantes de sistemas ligantes que contêm hetero-átomos que possuem átomos de hidrogénio activos, tais como grupos OH, SH ou NH. Podem também efectuar reticulação por reacções com ésteres ou amidas de ácido carboxílico.

As resinas podem ser utilizadas como componentes individuais (auto-reticulação) ou como misturas. Para esta finalidade, são utilizadas sob uma forma que contém dissolvente e parcialmente neutralizadas com a quantidade necessária de um ácido convencional, tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido alquil-fosfórico ou ácido láctico, e serem depois dispersas em água. Para finalidades especiais, podem utilizar-se ácidos polifuncionais tais como ácido fosfórico ou ácido cítrico.

Prefere-se usar resinas básicas ou misturas de resinas básicas que consistem numa proporção de pelo menos 30 % em peso

de resinas de amino-epóxico. As resinas de amino-epóxico baseadas em bisfenol A-amino-epóxidos são particularmente vantajosas. Elas são então reticuladas com isocianatos mascarados convencionais ou com agentes endurecedores de trans-esterificação ou mistura de ambos.

Para a incorporação dos pós de polímero utilizados de acordo com a presente invenção nas composições de revestimento, trituram-se os pós de polímero (moem-se) de maneira a obter-se uma pasta. Os pós de polímero podem ser moídos até se obter uma pasta conjuntamente com o agente molhante, a resina formadora de película dispersável em água, o agente reticulante ou as suas partes e/ou uma resina de trituração (resina de pasta), opcionalmente com a adição do dissolvente. Este processo pode realizar-se, por exemplo, por dispersão num aparelho de dispersão de elevada velocidade. A pasta assim obtida pode em seguida ser moída num aparelho apropriado ou imediatamente a seguir ou depois de um período intermédio de armazenagem. Qualquer agente ligante, resina, agente reticulante, pigmento e/ou outros constituintes do banho ainda não introduzidos podem ser adicionados nesta fase e pode então realizar-se opcionalmente a moagem. Pode então obter-se a composição da mistura de revestimento pretendida por neutralização com a quantidade apropriada de agente de neutralização e adição de água.

De acordo com um outro processo de realização da presente invenção, as resinas que originam película usuais podem ser transformadas em fase aquosa com a formação de uma solução ou de uma dispersão depois da neutralização. Os pós de polímero são então introduzidos nesta dispersão sob a forma de pasta.

Se os pós de polímero utilizados de acordo com a presente invenção não forem triturados no agente ligante, nos componentes ligantes ou nas suas partes para formar uma pasta, então utilizam-se pastas de resina ou resinas de trituração tais como as convencionalmente utilizadas como agentes ligantes de trituração para a preparação de pastas de pigmentos. Descrevem-se agentes ligantes de trituração deste tipo, por exemplo nas patentes de invenção europeias EP-A-0 107 088, EP-A-0 183 025 e EP-A-0 270 877. Estes agentes ligantes têm uma elevada capacidade de molhagem de pigmentos e de cargas. É necessário que sejam facilmente compatíveis com o agente ligante da composição de revestimento aquosa e não devem alterar as propriedades da mistura ligante. Podem reticular-se com o agente ligante por meio de grupos funcionais.

Além disso, podem consistir, por exemplo, nos produtos de reacção de poli-epóxidos modificados, preferivelmente baseados em dióis alifáticos ou aromáticos, tais como polialquilenoglicol ou bisfenol A ou novolacas de fenol, com grupos amina primária e/ou secundária de monoaminas e/ou diaminas alifáticas. Estes

compostos podem ainda ser modificados, por exemplo para formar compostos que contêm anéis de oxazolidina ou podem ser feitos reagir com compostos que contêm grupos isocianato por meio dos grupos que contêm átomos de hidrogênio reactivos, tais como OH ou NH.

Outros exemplos incluem produtos baseados em resinas de poliepóxido de dióis aromáticos ou alifáticos opcionalmente modificados com grupos funcionais, tais como grupos éster ou grupos isocianato mascarados, que podem ser feitos reagir com polifenóis. Estes compostos são ainda feitos reagir com aminas primárias ou secundárias ou terciárias, por exemplo, alquilaminas, dialquilaminas, alcanolaminas ou trialkilaminas ou compostos que são funcionalizados na cadeia lateral.

Os agentes ligantes de trituração são solubilizados pela introdução de grupos ácidos ou básicos na molécula e neutralização destes grupos com agentes de neutralização (ácidos ou básicos). Os grupos introduzidos podem ser, por exemplo, grupos amino que podem ser neutralizados com um ácido convencional ou transformados em grupos amônio quaternário por meio de uma reacção. A solubilidade pode ser ajustada pelo número de grupos ácidos ou básicos introduzidos, por exemplo, as funcionalidades de amina.

O número de grupos OH também tem influência sobre a dispersabilidade em água.

Estas pastas aquosas podem preparar-se, por exemplo, adicionando a quantidade de ácido necessária para a neutralização a uma resina de trituração de pigmentos convencional dissolvida em dissolventes orgânicos e depois transformando a resina numa dispersão aquosa muito fluida por meio de água completamente desmineralizada ou outras substâncias auxiliares, por exemplo agentes molhantes ou dissolventes e, subsequentemente, incorporando os pigmentos por meio de um dispositivo equipado com um mecanismo agitador de alta velocidade. Pode também utilizar-se parte da resina que forma película.

As composições de revestimento aquosas de acordo com a presente invenção contêm os aditivos, pigmentos e dissolventes usuais utilizados para as lacas, além dos pós de polímero, dos agentes ligantes, e, caso se utilizem, os agentes reticulantes. Podem utilizar-se pigmentos e cargas convencionais, por exemplo, negro de fumo, dióxido de titânio, dióxido de silício finamente disperso, silicato de alumínio, pigmentos com efeitos metálicos, pigmentos corados orgânicos e inorgânicos e pigmentos que protegem contra a corrosão, tais como compostos de chumbo e de cromato. Os pigmentos e as cargas podem ser processados de maneira a obterem-se pastas conjuntamente com pós de polímero utilizados de acordo com a presente invenção ou podem ser trans-

formados em pastas de pigmentos separadamente usando os mesmos agentes ligantes, constituintes de ligantes e resinas de pasta como os utilizados para a trituração dos pós de polímero utilizados de acordo com a presente invenção.

As pastas assim preparadas (pastas que contêm os pós de polímero de acordo com a presente invenção, pastas de pigmentos e/ou pastas que contêm pós de polímero e pigmentos) são ajustadas de maneira a obter-se a viscosidade apropriada à moagem por adição de água completamente desmineralizada ou de dissolventes e são então moídas num aparelho convencional apropriado para esta finalidade. Depois do processo de dispersão, podem introduzir-se outros aditivos. As pastas obtidas são aquosas e têm um pequeno valor de massa volúmica. Têm um elevado teor de sólidos e, no entanto, têm elevada resistência à sedimentação e às alterações da viscosidade durante a armazenagem.

Os banhos de revestimento de lacas por electro-imersão podem ser preparados em seguida a partir de uma dispersão aquosa dos agentes ligantes e das pastas de pigmento. Estes banhos são diluídos com água até se obter o teor de sólidos pretendido e podem então ser utilizados como banhos de revestimento para substratos metálicos ou condutores como o sabem os especialistas na matéria. Quando as películas depositadas se tenham nivelado e reticulado, obtêm-se revestimentos de laca por electro-imersão homogêneos e densos. Estes revestimentos distinguem-se pela sua

boa superfície, boa cobertura das margens, boa resistência à acção de pedras projectadas e baixa densidade. Devido à pequena densidade dos banhos de revestimento, a tendência para a sedimentação é muito pequena e o rendimento é muito elevado.

O nivelamento e a reticulação podem realizar-se à temperatura ambiente ou a uma temperatura de estufagem elevada. Além disso, pode aplicar-se uma ou mais camadas adicionais ao revestimento de laca assim obtido. A reticulação pode realizar-se depois da aplicação de cada demão de laca individual ou o revestimento pode efectuar-se com aplicação de uma demão húmida sobre outra demão húmida e todas as camadas serem depois estufadas conjuntamente numa única operação de estufagem.

Por exemplo, pode aplicar-se uma camada de demão de cobertura de laca ou uma carga e podem ser aplicadas outras camadas antes ou depois da estufagem da camada inicial que foi depositada electricamente de acordo com a presente invenção a partir de uma solução ou de uma dispersão aquosa. A aplicação seguinte de laca é apropriada para originar um efeito metálico em carroçarias de automóveis: primário depositado por electro-imersão catodicamente, carga (aquosa ou não aquosa), laca de base (aquosa ou não aquosa), que contém partículas de alumínio e pigmentos e/ou corantes e laca da camada superior transparente (aquosa, não aquosa ou de pó de laca). Pode aplicar-se uma subcamada aquosa ou não aquosa intermediária para proteger contra o

impacto de pedras sobre a camada primária antes da aplicação da carga.

Além de serem apropriadas para a pintura de carroçarias de automóveis, as composições de revestimento de acordo com a presente invenção são também apropriadas para utilização como lacas industriais, por exemplo para a lacagem de frigoríficos, de máquinas de lavar, mobiliário de escritório, maquinaria agrícola, equipamento de construção civil, parafusos, molas e acessórios e peças para veículos motorizados.

Nos Exemplos seguintes, todas as percentagens e partes (T) são expressas em peso. O teor de sólidos é determinado a 150° C por um método análogo ao descrito na Norma DIN 53 182.

EXEMPLOS

PREPARAÇÃO DE AGENTES LIGANTES

EXEMPLO 1

Adicionam-se 391 gramas de dietanolamina, 189 gramas de 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina e 1147 gramas de um aducto de 2 moles de hexano-1,6-diamina e 4 moles de éster de glicidilo do ácido versático (Cadura [®] E 10 da firma Shell) a 5 273 gramas de resina de bisfenol A-epóxido (peso equivalente de epóxido cerca

de 475) em 3 000 de etoxi-propanol, procedendo de maneira semelhante à que é descrita à que é descrita na patente de invenção europeia EP-A-12 463. Mantém-se a mistura reaccional entre 85° C e 90° C durante quatro horas, com agitação e, em seguida, a 120° C durante uma hora. Adiciona-se então etoxi-propanol para diluir a mistura reaccional até se obter um teor de sólidos igual a 60 %.

EXEMPLO 2

Fazem-se reagir 228 partes de bisfenol A (1 mole) com 260 partes de dietilamino-propilamina (2 moles) e 66 partes de para-formaldeído (91 %, 2 moles), na presença de 131 partes de tolueno, que actua como agente de arrastamento azeotrópico, até se terem eliminado 42 partes da água da reacção. Depois da adição de 152 partes de éter dietilenoglicol-dimetílico e de se arrefecer o produto da reacção até 30° C, adicionam-se 608 partes (2 moles) de di-isocianato de tolueno semibloqueado com 2-etil-hexanol durante quarenta e cinco minutos. Quando o teor de isocianato fica praticamente reduzido a 0, misturam-se 1400 partes desta solução com uma solução de 190 partes de uma resina de epóxido baseada em bisfenol A (peso equivalente de epóxido igual a cerca de 190) e 250 partes (1 mole) de um éster de glicídilo de um ácido monocarboxílico terciário em C₉ a C₁₁ saturado em 389 partes de éter dietilenoglicol-dimetílico e faz-se reagir a mistura a 95° C a 100° C até que o valor do índice de epóxido seja igual a zero.

EXEMPLO 3

- a) Misturam-se 832 partes do monocarbonato de Epicote 828 com 830 partes de Capa 205 e 712 partes de éter diglicol-dimetílico e faz-se reagir entre 70° C e 140° C com aproximadamente 0,3 % de BF₃-eterato até que o índice de epóxido seja igual a zero. Adicionam-se 307 partes do produto da reacção de 174 partes de di-isocianato de tolileno (2 equivalentes de NCO) e 137 partes de 2-etil-hexanol com a adição de 0,3 % de hidróxido de benzil-trimetilamônio (Triton B) que tem um teor de isocianato igual a cerca de 12,8 %, a este produto (teor de sólidos: 70 %, 2 equivalentes de carbonato), a uma temperatura compreendida entre 40° C e 80° C, na presença de 0,3 % de acetil-acetonato de zinco como catalisador. Realiza-se a reacção até que o índice de isocianato tenha diminuído para um valor igual a cerca de zero e, então, ajusta-se a mistura reaccional até ter um teor de sólidos igual a cerca de 70 % com éter diglicol-dimetílico.
- b) Adicionam-se lentamente 618 partes do produto da reacção obtido a partir de 348 partes de di-isocianato de toli-leno (80 % do isómero 2,4; 20 % do isómero 2,6) e 274 partes de 2-etil-hexanol com a adição de 0,3 % de hidró-xido de benzil-trimetilamônio como catalisador e tendo um teor residual de NCO igual a 12,8 %, a 1 759 partes

de um bis-carbonato baseado em Epicote 1001[®] entre 60° C e 80° C, juntamente com 0,3 % de Triton B[®] como catalisador. Continua-se a reacção até que o valor do teor de NCO tenha sido reduzido para aproximadamente zero. O produto obtido tem um teor de sólidos igual a 70 %. Adicionam-se 622 partes do produto da reacção obtido a partir de 137 partes de 2-etil-hexanol e 174 partes de di-isocianato de tolileno com catalisador de hidróxido de benzil-trimetilamónio (0,3 %) (teor de NCO igual a cerca de 12,8 %), a uma temperatura compreendida entre 20° C e 40° C, a 860 partes de bis-hexametileno-triamina dissolvida em 2 315 partes de metoxipropanol e fazem-se reagir os componentes uns com os outros até o teor de NCO ser aproximadamente igual a zero. Adicionam-se então 4 737 partes do produto da reacção b) e 3 246 partes do produto da reacção a) (em cada caso, a 70 % em éter diglicol-dimetílico) e efectua-se a reacção entre 60° C e 90° C. Termina-se a reacção quando se obtém um índice de amina igual a cerca de 32 mg de KOH/g. O produto resultante tem um teor de sólidos igual a 60 %.

EXEMPLO 4

Aquecem-se cuidadosamente a 190° C, com agitação, 768 gramas de anidrido do ácido trimelítico e 2 000 gramas de éster de glicidilo do ácido monocarboxílico em C₁₀ terciário ramificado

(Cadura E10[®]), principiando uma reacção exotérmica a 90° C. Arrefece-se a mistura reaccional até 140° C e adicionam-se 2,75 gramas de N,N-dimetil-benzilamina. Mantém-se a temperatura igual a 145° C até que o índice de ácido seja inferior a 3 mg de KOH/g. Adiciona-se uma quantidade calculada de Cadura E10[®], caso seja necessário. Dilui-se o produto da reacção até se obter um teor de sólidos igual a 80 % com 2-butoxi-etanol.

EXEMPLO 5

Adicionam-se lentamente 160 gramas de caprolactama, com agitação, a 431 gramas de uma solução (a 75 % em acetato de etilo) de um produto da reacção de 3 moles de di-isocianato de tolileno e 1 mole de trimetilol-propano (Desmodur L[®]), a 70° C. Em seguida, mantém-se a mistura reaccional a uma temperatura igual a 70° C até que o teor de NCO tenha virtualmente caído para zero. Em seguida, adiciona-se 2-butoxi-etanol (204 gramas) e elimina-se o acetato de etilo por destilação através de uma coluna até se obter um teor de sólidos igual a 70 %.

EXEMPLO 6

Fazem-se reagir 647 gramas de um produto da reacção de 800 gramas de óleo de linhaça refinado e 200 gramas de anidrido do ácido maleico (misturando e aquecendo a 200° C sob atmosfera de gás inerte até que uma amostra não dê reacção corada com

dimetilamina), com 162 gramas de éster glicérico de anidrido de ácido maleico-colofônia (Alresat KM 201[®]), durante uma hora a 160° C e neutraliza-se com 82 gramas de trimetilamina a 100° C. Dispersa-se o produto obtido em 1 945 gramas de água.

PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES DE AGENTE LIGANTE

EXEMPLO 7

Prepara-se uma mistura a partir de 300 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 1 e 700 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 2 (com base no teor de sólidos). Esta mistura é substancialmente isenta da de dissolvente por destilação. Em seguida, adicionam-se 45 gramas de ácido láctico (50 %) e transforma-se a mistura numa dispersão com um teor de sólidos igual a cerca de 43 % por adição de água completamente desmineralizada a quente.

EXEMPLO 8

Misturam-se 550 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 1, 79 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 4 e 1 740 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 3. A mistura assim obtida é substancialmente isentada de dissolvente por destilação sob vazio e adicionam-se 63,5 gramas de ácido fórmico a 20 % com agitação. Em seguida, transforma-se a mistura reaccional

numa dispersão com um teor de sólidos igual a cerca de 38 % por diluição com água completamente desmineralizada.

PREPARAÇÃO DE PASTAS DE PIGMENTO

EXEMPLO 9

Com agitação vigorosa, adicionam-se 180 gramas de óxido de dibutil-estanho e 295 gramas de silicato de chumbo básico a 110 gramas de 2-butoxi-etanol, 10 gramas de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol, 11 gramas de ácido acético, 310 gramas de um agente ligante de acordo com a memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 183 025, Exemplo 3 (a 55 % em 2-butoxi-etanol) e 340 gramas de água completamente desmineralizada. Ajusta-se a pasta assim obtida de maneira a ter uma viscosidade apropriada com cerca de 100 gramas de etoxi-propanol e mói-se até se obter o tamanho de partículas pretendido num moinho de pérolas.

EXEMPLO 10

Adicionam-se 9,5 gramas de ácido fórmico (50 %), 518 gramas de um pó de resina de ureia-formaldeído comercial reticulado tendo uma temperatura de transição vítrea igual a 85° C e com uma granulometria compreendida entre menos do que 1 e 22 micrômetros, a 233 gramas de uma resina de pasta de acordo com a memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 138 025,

Exemplo 3, 55 % de 2-butoxi-etanol, utilizando um agitador de elevada velocidade e adicionam-se 1 150 gramas de água completamente desmineralizada e mói-se a mistura assim obtida num moinho de pérolas. Depois da moagem, adicionam-se com agitação vigorosa, 730 gramas de uma pasta preparada de acordo com o Exemplo 9 e 1 150 gramas de água completamente desmineralizada. Obtém-se uma pasta de pigmentos estável, cujo teor de sólidos pode ser ajustado, se isso for necessário.

EXEMPLO 11

Adopta-se a mesma maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 10, mas com a diferença de se empregar apenas 345 gramas de pó de ureia-formaldeído e de se ter realizado a adição de 173 gramas de um pó de poliacrilonitrilo comercial contendo cerca de 7 % de acrilato de metilo e tendo uma temperatura de transição vítrea (de acordo com DSC) superior a 90° C, uma massa molecular maior do que 100 000 e uma granulometria compreendida entre < 1 e 95 micrómetros. A pasta assim obtida é moída para lhe diminuir a granulometria até à finura pretendida e ajusta-se até à viscosidade apropriada para armazenagem, mediante a adição de água.

EXEMPLO 12

Adopta-se a mesma maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 10, mas utilizando apenas 172 gramas de um pó de ureia-

-formaldeído e a adição de 72 gramas de um pó de poliacrilonitrilo comercial de elevada massa molecular, contendo cerca de 0,7 % de acrilato de metilo como comonómero e tendo uma massa molecular igual a 400 000, uma temperatura de transição vítrea (de acordo com DSC) de 75° C e uma granulometria compreendida entre 3 e 12 micrómetros e 174 gramas de dióxido de titânio. Obtém-se uma pasta de pigmentos estável.

EXEMPLO 13

Misturam-se 175 gramas de uma pasta de resina preparada de acordo com a memória descritiva da patente de invenção europeia EP-A-0 183 025, Exemplo 3 (55 % em butil-glicol) com 5 gramas de ácido acético (100 %), 800 gramas de água completamente desmineralizada, 300 gramas de uma pasta preparada de acordo com o Exemplo 9, 400 gramas de pó de poliacrilonitrilo análogo ao do Exemplo 12 e 30 gramas de negro de fumo, utilizando um dispositivo com agitador de elevada velocidade, por exemplo, um dissolvidor. Depois de se ajustar a viscosidade com cerca de 60 gramas de água, moi-se a mistura até à granulometria pretendida num moinho de pérolas e pode ajustar-se subsequentemente a viscosidade para armazenagem, caso seja necessário.

PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE UMA LACA ANODICAMENTE DEPOSITÁVEL

EXEMPLO 14

Misturam-se 500 gramas de uma resina proveniente do Exemplo 6 com 48 gramas de um pó de ureia-formaldeído análogo ao do Exemplo 10 e com 72 gramas de um pó de poliacrilonitrilo análogo ao do Exemplo 11 e mói-se a mistura num moinho de pérolas. Dilui-se em seguida a mistura com 1 100 gramas de agente ligante proveniente do Exemplo 6 e processa-se de maneira a obter-se uma laca anodicamente depositável por adição de 1 480 gramas de água completamente desmineralizada. Esta laca é depositada sob as condições usuais. Obtém-se uma película homogênea, regular e elástica.

PREPARAÇÃO E UTILIZAÇÃO DE LACAS CATODICAMENTE DEPOSITÁVEIS

EXEMPLO 15

Diluem-se 1 100 gramas de uma dispersão proveniente do Exemplo 7 com 1 540 gramas de água completamente desmineralizada e adicionam-se 360 gramas de uma pasta proveniente do Exemplo 10, com agitação vigorosa. Revestem-se chapas de aço no cátodo, procedendo de acordo com a maneira de proceder conhecida e estufa-se a 180° C durante trinta minutos.



A superfície da película (20 micrômetros) é lisa, homogênea e uniformemente mate. As margens do substrato estão recobertas uniformemente.

EXEMPLO 16

Diluem-se 1 100 gramas de uma suspensão preparada de acordo com o Exemplo 7 com 1 540 gramas de água completamente desmineralizada e 360 gramas de uma pasta proveniente do Exemplo 11, com agitação. Recobrem-se chapas de aço no cátodo e estufam-se como se descreveu no Exemplo 15. Obtém-se uma película com uma espessura de cerca de 20 micrômetros. A película é lisa, com elevada elasticidade e uniformemente semi-mate.

EXEMPLO 17

Diluem-se 1 250 graams de uma dispersão de acordo com o Exemplo 8 com 1 200 gramas de água completamente desmineralizada. Adicionam-se em seguida 360 gramas de uma pasta de acordo com o Exemplo 12. Ajusta-se o teor de sólidos de maneira a ser igual a cerca de 19 % por adição de água. Utiliza-se este banho de laca-gem por imersão catódica (KTL) para revestir chapas de aço e reticulam-se os revestimentos como se descreveu no Exemplo 15. A espessura da película seca é igual a cerca de 30 micrômetros. A superfície é homogênea, lisa, elasticamente tenaz e semi-mate.

A aderência ao substrato é satisfatória.

EXEMPLO 18

Misturam-se num dissolvedor 550 gramas de um agente ligante de acordo com o Exemplo 1, 31 gramas de agente ligante de acordo com o Exemplo 4 e 169 gramas de agente ligante de acordo com o Exemplo 5 com 3,7 gramas de ácido fórmico (50 %) por 100 gramas de teor de sólidos. Adicionam-se 400 gramas de uma pasta de acordo com o Exemplo 13 e, em seguida, dilui-se lentamente a mistura com 1 900 gramas de água completamente desmineralizada. Depois de se ter agitado a mistura durante pelo menos vinte e quatro horas, utiliza-se para revestir chapas de aço e estufam-se os revestimentos a 165° C durante trinta minutos. A superfície é homogênea, lisa e rígida-elástica.



REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de uma composição de tinta de água para a pintura por electro-imersão, caracterizado pelo facto de se misturar um agente ligante de uma ou mais resinas que formam película solúveis em água ou dispersáveis em água e opcionalmente um ou mais agentes reticulantes para as resinas que formam película, bem como partículas de polímero dispersadas e opcionalmente pigmentos, dissolventes e/ou aditivos convencionais de tintas, e de se incluir, como partículas de polímero dispersadas, entre 5 e 75% em peso, com base no teor de sólidos da resina que forma película e qualquer

agente reticulante presente, de pós de polímero que tem um diâmetro médio de partículas compreendido entre 0,1 e 100 μm e uma temperatura de transição vítrea $\geq 70^{\circ}\text{C}$ e consistindo os pós de polímero em:

a) uma ou mais resinas de ureia-aldeído reticuladas, resinas de triazina-aldeído e resinas de fenol-aldeído, ou

b) um ou mais homopolímeros ou copolímeros não reticulados de acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo tendo um peso molecular médio ($\bar{M}_w$) maior do que 100 000 e contendo pelo menos 70% em peso de acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo copolimerizado, ou

c) misturas de a) e b),
que foram adicionados à composição de tinta como uma substância moída com o agente ligante, a resina que forma película dispersável em água e/ou com uma resina triturante, sendo a composição da tinta e a resina triturante isentas de componentes que dissolvem ou incham o pó de polímero a temperaturas inferiores a 80°C .

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os pós de polímero serem substancialmente isentos de grupos iónicos ou ionizáveis.

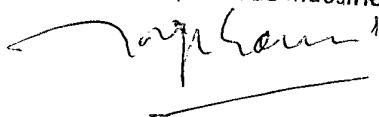
3.- Processo para a preparação e formação de camadas múltiplas sobre um substrato electricamente condutor, caracteri

zado pelo facto de se depositar electroforeticamente, como ca
mada de primeira demão de tinta, uma composição de tinta de
água preparada pelo processo de acordo com a reivindicação 1
ou a reivindicação 2 e, em seguida, de se aplicar uma outra
camada de verniz ou massa de aparelhar.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracter
rizado pelo facto de se estufar a camada de demão de primário
antes de se aplicar a outra camada de tinta (ou verniz) ou
massa de aparelhar.

5.- Processo de acordo com as reivindicações 3 ou 4,
caracterizado pelo facto de se produzir uma estrutura resis-
tente de camadas múltiplas com o aspecto de lascas de pedra
("stone-chip").

Lisboa, 12 de Julho de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE TINTAS DE ÁGUA CONTENDO RESINAS E POLÍMEROS PARA PINTURA POR ELECTRO-IMERSÃO UTILIZÁVEIS NA OBTENÇÃO DE REVESTIMENTOS DE TINTA DE CAMADAS MÚLTIPLAS"

Descreve-se um processo para a preparação de uma composição de tinta de água para aplicação por electro-imersão.

As composições de tinta prévias que contêm micropartículas de polímero para a aplicação por electro-imersão tinham uma aderência insuficiente ao substrato ou às camadas subsequentemente aplicadas. A invenção proporciona uma composição de tinta que tem uma aparência aperfeiçoada combinada com uma superfície lisa, boa resistência ao choque, boa cobertura das margens e propriedades reológicas aperfeiçoadas.

Além de se incorporarem resinas que formam película e opcionalmente agentes reticulantes, pigmentos, dissolventes e aditivos convencionais, na composição de tinta de água misturam-se pós de polímero que têm um diâmetro médio das partículas compreendido entre 0,1 e 100 μm e uma temperatura de transição vítrea $\geq 70^{\circ}\text{C}$, obtidos a partir de uma ou mais resinas de ureia-aldeído, resinas de triazina-aldeído e resinas de fenol-aldeído re

ticuladas e um ou mais homopolímeros ou copolímeros não reticulados de acrilonitrilo e/ou de metacrilonitrilo e que têm um peso molecular médio maior do que 100 000 e que contém pelo menos 70% em peso de acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo copolimerizado ou as suas misturas, sendo estes pós adicionados à composição de tinta depois de terem sido moídos com uma resina de trituração.

Descreve-se também a preparação de pinturas de camada simples ou de camadas múltiplas.

Lisboa, 12 de Julho de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

