



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

(11) BR 112018011608-4 B1



(22) Data do Depósito: 30/11/2016

(45) Data de Concessão: 09/08/2022

(54) Título: MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE, PRODUTO DE REAÇÃO À BASE DE POLIÉTER, USO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO, E, SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C08G 63/668; C09D 151/08; C08J 7/04.

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2015 EP 15198679.1.

(73) Titular(es): BASF COATINGS GMBH.

(72) Inventor(es): BERNHARD STEINMETZ; PETER HOFFMANN; HARDY REUTER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2016079192 de 30/11/2016

(87) Publicação PCT: WO 2017/097642 de 15/06/2017

(85) Data do Início da Fase Nacional: 08/06/2018

(57) Resumo: MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE, PRODUTO DE REAÇÃO À BASE DE POLIÉTER, USO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO, E, SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO A presente invenção refere-se a uma tinta de base aquosa pigmentada que contém um produto de reação à base de poliéter que pode ser produzido reagindo-se (a) pelo menos um anidrido de ácido carboxílico cíclico que contém um grupo de ácido carboxílico livre e/ou o halogeneto de um grupo de ácido carboxílico com (b) pelo menos um poliéter da fórmula estrutural geral (I), em que R é um radical alquíleno C3 a C6 e n é selecionado, adequadamente, de modo que o poliéter (b) tenha um peso molecular ponderal médio de 800 a 4.000 g/mol, sendo que os componentes (a) e (b) são usados em uma razão molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 na reação, e o produto de reação resultante tem um número de acidez de 10 a 50 mg KOH/g.

“MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE, PRODUTO DE REAÇÃO À BASE DE POLIÉTER, USO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO, MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE UM SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO, E, SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO”

[001] A presente invenção refere-se a produtos de reação à base de poliéter com funcionalidade carbóxi inovadores. A mesma também se refere a materiais de revestimento de base aquosa que compreendem os produtos de reação e também, ao uso dos ditos produtos de reação em materiais de revestimento de base aquosa. A mesma se refere, além disso, a um método para a produção de sistemas de pintura de multirrevestimento que utilizam materiais de revestimento de base aquosa e também a sistemas de pintura de multirrevestimento que podem ser produzidos por meio do dito método.

TÉCNICA ANTERIOR

[002] Há uma infinidade de métodos conhecidos para a produção de sistemas de pintura de coloração e/ou de efeito de multirrevestimento (também chamados de acabamentos de multirrevestimentos). A técnica anterior (comparar, por exemplo, ao pedido de patente alemão DE 199 48 004 A1, página 17, linha 37, até página 19, linha 22, ou à patente alemã DE 100 43 405 C1, coluna 3, parágrafo [0018], e coluna 8, parágrafo [0052], coluna 9, parágrafo [0057], juntamente com a coluna 6, parágrafo [0039], até a coluna 8, parágrafo [0050]), por exemplo, descreve o seguinte método, que envolve:

(1) aplicar um material de revestimento de base aquoso pigmentado a um substrato,

(2) formar um filme polimérico a partir do material de revestimento aplicado na etapa (1),

(3) aplicar um material de revestimento transparente ao revestimento de base resultante, e, subsequentemente,

(4) curar o revestimento de base juntamente com o revestimento transparente.

[003] Esse método é amplamente usado, por exemplo, para o acabamento original (OEM) de veículos automóveis e, também, para a pintura de partes metálicas e plásticos para a instalação em ou sobre veículos. Os requisitos atuais para qualidades tecnológicas de tais sistemas de pintura (revestimentos) na aplicação são numerosos.

[004] Um problema constantemente recorrente e que não foi ainda resolvido de forma inteiramente satisfatória pela técnica anterior é a incidência de problemas de adesão no caso de sistemas de multirrevestimentos produzidos. Particularmente, em relação à adesão entre o revestimento de base e o revestimento inferior ao mesmo, quando visto a partir do substrato, e, também, à adesão entre o revestimento de base e o revestimento transparente, problemas ocorrem muito frequentemente. A adesão problemática é, especialmente, marcante quando os substratos revestidos ficam expostos a intempéries. No caso de exposição a intempéries, a adesão fraca é também manifestada particularmente na incidência de bolhas e intumescimento. Particularmente, com relação à repintura (“refinishing”), problemas podem aparecer aqui. Um problema igualmente constantemente recorrente é a estabilidade mecânica frequentemente inadequada, particularmente, com relação aos efeitos do impacto de lascas de pedras (“stonechip”).

[005] As qualidades do material de revestimento de base, que é particularmente importante nesse contexto, e dos revestimentos produzidos a partir dele, são determinadas, em particular, pelos aglutinantes e aditivos – por exemplo, produtos de reação específicos – presentes no material de revestimento de base.

[006] Um outro fator é que, atualmente, a substituição de composições de revestimento à base de solventes orgânicos por composições

de revestimento aquosas tem se tornado cada vez mais importante, com o objetivo de atender aos crescentes requisitos para compatibilidade ambiental.

[007] O documento EP 1 454 971 B1 descreve poliéster polióis, que são obtidos pela reação de pelo menos um ácido policarboxílico e pelo menos um composto OH. Pelo menos 45%, em base molar, do ácido policarboxílico usado aqui consiste em anidrido trimelítico. O composto OH tem um peso molecular médio de pelo menos 210 g/mol e, preferencialmente, um peso molecular médio não superior a 650 g/mol. Particularmente, prefere-se usar o politetra-hidrofurano que tem um peso molecular ponderal médio de 250 g/mol como composto OH. O poliéster poliol encontra aplicação na melhoria das qualidades tecnológicas e, particularmente, estéticas, dos sistemas de pintura multirrevestimento, e o mesmo é usado nos materiais de revestimento de base.

PROBLEMA

[008] O problema ao qual a presente invenção se dirige foi, conseqüentemente, o de fornecer um produto de reação, que pode ser usado para produzir revestimentos que não apresentem mais as desvantagens referidas acima na técnica anterior. Mais particularmente, o fornecimento de um produto de reação novo e o uso do mesmo em materiais de revestimento de base aquosa devem criar a oportunidade para fornecer revestimentos que apresentem qualidades de adesão excelentes e uma resistência muito boa ao impacto de lascas de pedra e que, ao mesmo tempo, possam ser produzidos de uma maneira não prejudicial ao meio-ambiente, através do uso precisamente de materiais de revestimento de base aquosa.

SOLUÇÃO

[009] Os problemas mencionados foram resolvidos por um material de revestimento de base aquoso e pigmentado, que compreende um produto de reação à base de poliéter com funcionalidade carbóxi, que é preparado pela reação de:

(a) pelo menos um anidrido carboxílico, que compreende um grupo de ácido carboxílico livre e/ou o halogeneto de um grupo de ácido carboxílico

com

(b) pelo menos um poliéter da fórmula estrutural geral (I)



em que

R é um radical alquilenos C_3 a C_6 e n é selecionado, convenientemente, de modo que o poliéter (b) tenha um peso molecular ponderal médio de 800 a 4.000 g/mol,

o(s) componente(s) (a) e (b) são usados na reação em uma razão molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7 e o produto de reação resultante tem um número de acidez de 5 a 50 mg KOH/g.

[0010] A condição em que n é selecionado de modo que o dito poliéter tenha um peso molecular ponderal médio de 800 a 4.000 g/mol pode ser ilustrada conforme a seguir: Quando, por exemplo, R é um radical tetrametileno e o peso molecular ponderal médio tiver que ser 1.000 g/mol, n está, em média, entre 13 e 14. A partir de requisitos determinados, o profissional versado na técnica tem conhecimento de como produzir ou selecionar um produto de reação correspondente. Além disso, a descrição abaixo, e particularmente os exemplos, também fornecem informações adicionais. O parâmetro n deve ser, consequentemente, entendido como um valor estatístico médio, exatamente como o peso molecular ponderal médio.

[0011] O novo material de revestimento de base é também referido abaixo como material de revestimento de base da invenção. Modalidades preferidas do material de revestimento de base da invenção ficarão claras a partir da seguinte descrição e, também, a partir das reivindicações em anexo.

[0012] Igualmente, a presente invenção fornece o produto de reação em si e, também, o uso do produto de reação em materiais de revestimento de base aquosa para aperfeiçoar as qualidades de adesão e a resistência ao impacto de lascas de pedras. A presente invenção se refere não apenas a um método para produzir um sistema de pintura de multirrevestimento sobre um substrato, mas também a um sistema de multirrevestimento produzido pelo método exposto.

[0013] Pelo uso dos produtos de reação da invenção, materiais de revestimento de base são obtidos, cujo uso no contexto de produção de revestimentos, especialmente sistemas de pintura de multirrevestimento, conduz a qualidades de adesão excelentes e a uma resistência ao impacto de lascas de pedras muito boa. O produto de reação da invenção e, também, o material de revestimento de base da invenção podem ser usados na área de acabamento original, particularmente, no setor da indústria automobilística, e na área de repintura automobilística.

COMPONENTE (A)

[0014] O produto de reação da invenção é preparado usando pelo menos um anidrido carboxílico cíclico, que compreende um grupo de ácido carboxílico livre (-COOH) e/ou o halogeneto, preferencialmente cloreto (-COCl), de um grupo de ácido carboxílico (COOH). Dá-se preferência a um grupo de ácido carboxílico livre (COOH).

[0015] O componente (a) pode compreender anidridos carboxílicos cíclicos alifáticos, aromáticos ou aralifáticos (alifático-aromáticos misturados), que compreendem um grupo de ácido carboxílico livre. Os anidridos carboxílicos cíclicos são entendidos como aqueles nos quais o grupo anidrido está presente em uma estrutura do anel. Isso é, portanto, sinônimo de se dizer que na reação do grupo anidrido e na abertura correspondente da função anidrido, como, por exemplo, na reação com um grupo hidroxila e a formação correspondente de um grupo de ácido carboxílico livre e um grupo

éster, a molécula precursora não se quebra em duas moléculas, mas, ao invés disso, há apenas uma molécula mesmo após a reação.

[0016] Os anidridos carboxílicos aromáticos preferidos são aqueles que compreendem um grupo de ácido carboxílico livre. Esses são, consequentemente, compostos, que, além do grupo de ácido carboxílico livre e do grupo anidrido, consistem unicamente em unidades estruturais aromáticas. Prefere-se, especialmente, o anidrido trimelítico.

COMPONENTE (B)

[0017] Os produtos de reação da invenção podem ser preparados usando pelo menos um poliéter da fórmula estrutural geral (I):



[0018] em que R é um radical alquila C₃ a C₆. O índice n deve ser selecionado em cada caso de tal forma que o dito poliéter tenha um peso molecular ponderal médio de 800 a 4.000 g/mol. Preferencialmente, o mesmo tem um peso molecular ponderal médio de 950 a 3.800 g/mol, e mais preferencialmente de 1.050 g/mol a 3.600 g/mol, e mais particularmente de 1.200 a 3.400 g/mol e ainda mais preferencialmente de 1.500 a 3.200 g/mol. Ainda, prefere-se uma faixa de 1.600 a 3.000 g/mol, e mais particularmente de 1.800 a 2.200 g/mol. O peso molecular ponderal médio pode ser, por exemplo, de 1.000 g/mol, 2.000 g/mol, ou 3.000 g/mol.

[0019] Para os fins da presente invenção, a menos que indicado especificamente de outra forma, o peso molecular ponderal médio é determinado por meio de osmometria por pressão de vapor. A medição para os fins da presente invenção foi conduzida por meio de um osmômetro de pressão de vapor (modelo 10.00 da Knauer) em séries de concentração do componente em análise em tolueno a 50°C com benzofenona como substância de calibração para determinar a constante de calibração experimental do instrumento usado (de acordo com E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt,

“Leitfaden der Polymercharakterisierung” [Princípios de caracterização de polímeros], Akademie-Verlag, Berlin, pp. 47 – 54, 1982, em que a substância de calibração usada foi o benzil).

[0020] Como é conhecido, e como já foi anteriormente explicado acima, o peso molecular ponderal médio é sempre um valor médio estatístico. Consequentemente, o mesmo deve-se aplicar também ao parâmetro n na fórmula (I). A denominação “poliéter” selecionado para o componente (b), e que requer explicação nesse contexto, é entendida como a seguir: para polímeros, poliéteres (b), por exemplo, os compostos são sempre misturas de moléculas com tamanhos diferentes. Pelo menos parte ou todas essas moléculas são diferenciadas por uma sequência de unidades monoméricas idênticas ou diferentes (conforme a forma reagida dos monômeros). O polímero ou a mistura de moléculas, consequentemente, a princípio, compreende moléculas que compreendem uma pluralidade de (em outras palavras, pelo menos duas) unidades monoméricas idênticas ou diferentes. Uma proporção da mistura pode, naturalmente, compreender os próprios monômeros, em outras palavras, na forma não reagida dos mesmos. Isso é um resultado, conforme se sabe, simplesmente da reação de preparação – isto é, polimerização de monômeros – que, em geral, não ocorre com uniformidade molecular. Ainda que a um monômero em particular possa se atribuir um peso molecular discreto, aqui nesse caso, um polímero é sempre uma mistura de moléculas que se diferem em seus pesos moleculares. Consequentemente, não é possível descrever um polímero por um peso molecular discreto; ao invés disso, como se sabe, atribui-se sempre ao mesmo pesos moleculares médios, sendo que um exemplo é o peso molecular ponderal médio mencionado acima.

[0021] No poliéter para uso de acordo com a invenção, todos os n radicais R podem ser iguais. É também possível, no entanto, que estejam

presentes tipos diferentes de radicais R. Preferencialmente, todos os radicais R são iguais.

[0022] Preferencialmente, R é um radical alquilenos C_4 . Mais preferencialmente, o mesmo é um radical tetrametileno.

[0023] Prefere-se muito particularmente que o poliéter para uso de acordo com a invenção seja um politetra-hidrofurano linear que seja, na média, diólico.

O PRODUTO DE REAÇÃO

[0024] Não há peculiaridades para a preparação do produto de reação. Os componentes (a) e (b) são ligados entre si através de reações comumente conhecidas de condensação e/ou de adição de grupos hidroxila com anidridos carboxílicos e ácidos carboxílicos. A reação pode ocorrer, por exemplo, em massa ou em solução com solventes orgânicos típicos, em temperaturas de 100°C a 300°C, por exemplo. Naturalmente, pode-se fazer uso de catalisadores típicos, tais como ácido sulfúrico, ácidos sulfônicos e/ou titanatos de tetra-alquila, alcoxilatos de zinco e/ou estanho, óxidos de dialquil-estanho, tais como óxido de di-n-butil-estanho, por exemplo, ou sais orgânicos dos óxidos de dialquil-estanho. Pelo menos no caso de reações de condensação, além disso, é habitual o uso de um separador de água para coletar a água resultante. Naturalmente, deve-se observar que um produto de reação com funcionalidade carbóxi é formado. Como o componente (b) é empregado em excesso, cuidados devem ser tomados para assegurar que a quantidade particularmente desejada de grupos carboxila permaneça no produto resultante. Isso pode ser facilmente conseguido por uma pessoa versada na técnica pelo monitoramento do número de acidez no decorrer da reação, por meio de medições correspondentes, e terminando a reação após o número de acidez ter sido atingido, sendo que tal término é alcançado, por exemplo, pelo resfriamento até uma temperatura, na qual a reação não pode mais ocorrer.

[0025] Os componentes (a) e (b) são usados aqui em uma razão molar de 0,7/2,3 a 1,6/1,7, preferencialmente de 0,8/2,2 a 1,6/1,8, e mais preferencialmente de 0,9/2,1 a 1,5/1,8. Uma outra faixa de razão particularmente preferida é de 0,45/1 a 0,55/1.

[0026] O produto de reação tem funcionalidade carbóxi. O número de acidez do produto de reação é de 5 a 50 mg KOH/g, preferencialmente de 8 a 40 mg KOH/g, especialmente, preferencialmente de 10 a 35 mg KOH/g, e mais preferencialmente de 12 a 30 mg KOH/g. O número de acidez é determinado de acordo com a norma DIN 53402 e se refere, naturalmente, em cada caso, ao produto por si só (e não ao número de acidez de qualquer solução ou dispersão do produto em um solvente que esteja presente). Quando é feita referência a uma norma padrão oficial no contexto da presente invenção, a referência é, naturalmente, à versão do padrão aplicável no momento do depósito ou, se não há nenhuma versão aplicável naquela época, a referência é à última versão aplicável.

[0027] O produto de reação resultante tem, preferencialmente, um peso molecular ponderal médio de 1.500 a 15.000 g/mol, preferencialmente de 2.000 a 10.000 g/mol, e mais preferencialmente de 2.200 a 8.000 g/mol.

[0028] O produto de reação da invenção tem, geralmente, funcionalidade hidróxi, e, preferencialmente, na média, uma funcionalidade di-hidróxi. Assim, preferencialmente, o mesmo não tem apenas funções hidroxila, mas também funções carboxila.

[0029] Para produtos de reação especialmente preferidos, tem-se o caso em que os mesmos são preparados pela reação de (a) anidrido trimelítico com (b) um politetra-hidrofurano linear diólico, que tem um peso molecular ponderal médio de 1.500 a 3.200 g/mol, os componentes (a) e (b) são usados em uma razão molar de 0,45/1 a 0,55/1, e os produtos de reação têm um número de acidez de 8 a 40 mg KOH/g e um peso molecular ponderal médio de 2.000 a 10.000 g/mol.

O MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE AQUOSO PIGMENTADO

[0030] A presente invenção se refere também a um material de revestimento de base aquoso pigmentado, que compreende pelo menos um produto de reação da invenção. Todas as modalidades preferidas acima mencionadas em relação ao produto de reação também se aplicam, naturalmente, ao material de revestimento de base, que compreende o produto de reação.

[0031] Um material de revestimento de base é entendido como sendo um material de revestimento intermediário que confere coloração, que é usado em acabamento automotivo e na pintura industrial em geral. Esse material de revestimento de base é, geralmente, aplicado a um substrato metálico ou de plásticos, que foi pré-tratado com um “surfacers” ou “primer-surfacer” cozido (completamente curado), ou então, ocasionalmente, o mesmo é aplicado diretamente ao substrato de plásticos. Os substratos usados podem também incluir sistemas de pintura existentes, que podem, opcionalmente, requerer também um pré-tratamento (por exemplo, por abrasão). Atualmente, tornou-se absolutamente habitual aplicar-se mais de uma película de revestimento de base. Consequentemente, em tal caso, uma primeira película de revestimento de base constitui o substrato para uma tal segunda película. Uma possibilidade particular nesse contexto, ao invés de aplicação a um revestimento de um “surfacers” cozido, é a aplicação do primeiro material de revestimento de base diretamente a um substrato metálico fornecido com um eletrorevestimento (e-coat) curado, e a aplicação do segundo material de revestimento de base diretamente à primeira película de revestimento de base, sem curar separadamente esta última. Para proteger uma película de revestimento de base, ou a película de revestimento de base superior, contra os efeitos ambientais, em particular, pelo menos uma película de revestimento transparente adicional é aplicada sobre a mesma. Isso é geralmente feito em um processo úmido-sobre-úmido (“wet-on-wet process”) – ou seja, o material

de revestimento transparente é aplicado sem que a(s) película(s) de revestimento de base tenha(m) sido curada(s). A cura então ocorre, finalmente, em conjunto. Atualmente, também se difundiu a prática de produzir apenas uma película de revestimento de base sobre uma película de eletrorrevestimento curada, depois aplica-se um material de revestimento transparente, e depois se cura juntamente essas duas películas. Esta última é uma modalidade preferida no contexto da presente invenção. A razão é que quando se usa o produto de reação da invenção, apesar da produção de apenas um revestimento de base e, conseqüentemente, de uma simplificação significativa decorrente na operação, o resultado é uma adesão e, também, uma resistência ao impacto de lascas de pedras excelentes.

[0032] O total da soma das frações percentuais em peso, com base no peso total do material de revestimento de base aquoso pigmentado, de todos os produtos de reação da invenção é, preferencialmente, de 0,1 a 20%, em peso, mais preferencialmente de 0,5 a 15%, em peso, e ainda mais preferencialmente de 1,0 a 10%, em peso, e mais ainda de 1,5 a 5%, em peso.

[0033] Quando a quantidade do produto de reação da invenção está abaixo de 0,1%, em peso, pode ser possível que nenhuma melhoria adicional na adesão e na resistência ao impacto de lascas de pedras seja conseguida. Quando a quantidade está acima de 20%, em peso, pode ser que, em algumas circunstâncias, haja desvantagens, por causa dos numerosos grupos potencialmente aniônicos (grupos carboxilato) no produto de reação, em termos da resistência à condensação do sistema de pintura produzido a partir do material de revestimento de base.

[0034] No caso de uma possível particularização dos materiais de revestimento de base que compreendem os produtos de reação preferidos em uma faixa proporcional específica, o seguinte se aplica. Os produtos de reação que não recaem no grupo preferido podem, naturalmente, ainda estar presentes no material de revestimento de base. Nesse caso, a faixa

proporcional específica se aplica apenas ao grupo preferido dos produtos de reação. É preferível, no entanto, para a proporção total de produtos de reação, que consistem em produtos de reação do grupo preferido e produtos de reação que não fazem parte do grupo preferido, estar sujeita, da mesma forma, à faixa proporcional específica.

[0035] No caso de restrição a uma faixa proporcional de 0,5 a 15%, em peso, e a um grupo preferido de produtos de reação, consequentemente, essa faixa proporcional, evidentemente, se aplica inicialmente apenas ao grupo preferido de produtos de reação. Naquele caso, entretanto, seria preferível que tivesse presente, da mesma forma, de 0,5 a 15%, em peso, no total, de todos os produtos de reação originalmente abrangidos, que consistem em produtos de reação do grupo preferido e produtos de reação que não fazem parte do grupo preferido. Se, entretanto, 5%, em peso, de produtos de reação do grupo preferido são usados, não mais que 10%, em peso, dos produtos de reação do grupo não preferido podem ser usados.

[0036] O princípio mencionado é válido, para os fins da presente invenção, para todos os componentes mencionados do material de revestimento de base e para as suas faixas proporcionais – por exemplo, para os pigmentos, para as resinas de poliuretano, como aglutinantes, ou então para os agentes de reticulação, tais como as resinas de melamina.

[0037] Os materiais de revestimento de base usados de acordo com a invenção compreendem pigmentos de coloração e/ou de efeito. Tais pigmentos de coloração e pigmentos de efeito são conhecidos por aqueles versados na técnica e estão descritos, por exemplo, em Römpp-Lexikon Lacke e Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 176 e 451. A fração dos pigmentos pode estar situada, por exemplo na faixa de 1 a 40%, em peso, preferencialmente de 2 a 35%, em peso, mais preferencialmente de 3 a 30%, em peso, com base no peso total do material de revestimento de base aquoso pigmentado.

[0038] Materiais de revestimento de base preferidos no contexto da presente invenção são aqueles que compreendem, como aglutinantes, polímeros curáveis fisicamente, termicamente, ou tanto termicamente quanto com radiação actínica. Um “aglutinante” no contexto da presente invenção e de acordo com a norma DIN EN ISO 4618 relevante é um componente não-volátil de uma composição de revestimento, sem pigmentos e sem cargas. Consequentemente, aglutinantes específicos, incluem, por exemplo, aditivos de revestimentos típicos, o produto de reação da invenção, ou agentes de reticulação típicos descritos a seguir abaixo, mesmo se a expressão usada inicialmente abaixo em relação a polímeros particulares curáveis fisicamente, termicamente, ou tanto termicamente quanto com a radiação actínica, como, por exemplo, as resinas de poliuretano em particular.

[0039] Além dos produtos de reação da invenção, os materiais de revestimento de base aquosa pigmentados da invenção compreendem, mais preferencialmente, pelo menos um outro polímero, diferente do produto de reação, como aglutinante, mais particularmente, pelo menos um polímero selecionado do grupo consistindo em poliuretanos, poliésteres, poli-metacrilatos e/ou copolímeros dos polímeros mencionados, especialmente, de preferência, em qualquer taxa, embora não necessariamente exclusivamente, pelo menos um poliuretano-poli-metacrilato.

[0040] No contexto da presente invenção, o termo “cura física” significa a formação de uma película devido à perda de solvente das soluções de polímero ou dispersões de polímero. Tipicamente, nenhum agente de reticulação é necessário para essa cura.

[0041] No contexto da presente invenção, o termo “cura térmica” significa a reticulação iniciada por calor de uma película de revestimento, com um agente de reticulação separado, ou então aglutinantes de autorreticulação, que são empregados no material de revestimento precursor. O agente de reticulação contém grupos funcionais reativos que são

complementares aos grupos funcionais reativos presentes nos aglutinantes. Isso é usualmente referido por aqueles versados na técnica como reticulação externa. Quando grupos funcionais reativos complementares ou grupos funcionais autorreativos – ou seja, grupos que reagem com grupos do mesmo tipo – já estão presentes nas moléculas do aglutinante, os aglutinantes presentes são autorreticuláveis. Exemplos de grupos funcionais reativos complementares adequados e grupos funcionais autorreativos são conhecidos a partir do pedido de patente alemão DE 199 30 665 A1, página 7, linha 28 até página 9, linha 24.

[0042] Para os fins da presente invenção, radiação actínica significa radiação eletromagnética, tal como infravermelho próximo (NIR), radiação UV, mais particularmente radiação UV, e radiação de partículas, tal como radiação de elétrons. A cura por radiação UV é comumente iniciada por fotoiniciadores de radicais ou catiônicos. Quando a cura térmica e a cura com luz actínica são empregadas em sincronia, o termo “dupla cura” também é usado.

[0043] Na presente invenção, dá-se preferência tanto aos materiais de revestimento de base que são fisicamente curáveis quanto àqueles que são termicamente curáveis. No caso de materiais de revestimento de base que são termicamente curáveis, há, naturalmente, sempre, também uma proporção de cura física. Por razões que permitem facilitar a compreensão, entretanto, esses materiais de revestimento são referidos como curáveis termicamente.

[0044] Materiais de revestimento de base curados termicamente preferidos são aqueles que compreendem, como aglutinante, uma resina de poliuretano e/ou poliuretano-poli-metacrilato, preferencialmente uma resina de poliuretano contendo hidroxila e/ou poliuretano-poli-metacrilato, e, como agente de reticulação, uma resina aminoplástica ou um poli-isocianato em bloco ou não em bloco, preferencialmente uma resina aminoplástica. Dentre as resinas aminoplásticas, as resinas de melamina são as preferidas.

[0045] O total da soma das frações percentuais em peso, com base no peso total do material de revestimento de base aquoso e pigmentado, de todos os agentes de reticulação, preferencialmente as resinas aminoplásticas e/ou os poli-isocianatos em bloco ou não em bloco, mais particularmente, preferencialmente as resinas de melamina, é preferencialmente de 1 a 20%, em peso, mais preferencialmente de 1,5 a 17,5%, em peso, e muito preferencialmente de 2 a 15%, em peso, ou ainda 2,5 a 10%, em peso.

[0046] A resina de poliuretano preferencialmente presente pode ser, ionicamente e/ou não-ionicamente, hidrofílicamente estabilizada. Em modalidades preferidas da presente invenção, a resina de poliuretano é ionicamente hidrofílicamente estabilizada. As resinas de poliuretano preferidas são lineares ou contêm ocorrências de ramificação. A resina de poliuretano é mais preferencialmente uma resina em cuja presença monômeros olefinicamente insaturados foram polimerizados. Essa resina de poliuretano pode estar presente junto do polímero que se originou da polimerização dos monômeros olefinicamente insaturados, sem que esses polímeros estejam ligados covalentemente entre si. Igualmente, entretanto, a resina de poliuretano também pode estar covalentemente ligada ao polímero que se originou da polimerização dos monômeros olefinicamente insaturados. Ambos os grupos das resinas acima mencionadas são, então, copolímeros, que, no caso do uso de monômeros que contêm grupo metacrilato, como monômeros olefinicamente insaturados, também podem ser chamados poliuretano-poli-metacrilatos (Consultar também anteriormente acima). Esse tipo de poliuretano-poli-metacrilatos, mais particularmente poliuretano-poli-metacrilatos com funcionalidade hidróxi, é particularmente preferido para uso no contexto da presente invenção. Os monômeros olefinicamente insaturados são, portanto, preferencialmente monômeros que contêm grupos acrilato e/ou grupos metacrilato. É igualmente preferível que os monômeros que contêm grupos acrilato e/ou grupos metacrilato sejam usados em combinação com

outros compostos olefinicamente insaturados que não contenham grupos acrilato ou metacrilato. Monômeros olefinicamente insaturados ligados covalentemente à resina de poliuretano são mais preferencialmente monômeros que contêm grupos acrilato ou grupos metacrilato. Essa forma de poliuretano-poli-metacrilatos é ainda mais preferida.

[0047] Resinas de poliuretano saturadas ou insaturadas e/ou poliuretano-poli-metacrilatos adequadas estão descritas, por exemplo, em:

- Pedido de patente alemão DE 199 14 896 A1, coluna 1, linhas 29 a 49, e coluna 4, linha 23 até coluna 11, linha 5,
- Pedido de patente alemão DE 199 48 004 A1, página 4, linha 19 até página 13, linha 48,
- Pedido de patente europeu EP 0 228 003 A1, página 3, linha 24 até página 5, linha 40,
- Pedido de patente europeu EP 0 634 431 A1, página 3, linha 38 até página 8, linha 9, ou
- Pedido de patente internacional WO 92/15405, página 2, linha 35 até página 10, linha 32, ou
- Pedido de patente alemão DE 44 37 535 A1.

[0048] A resina de poliuretano é preparada usando-se, preferencialmente, os poli-isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifáticos-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos e/ou cicloalifáticos-aromáticos, que são conhecidos pelas pessoas versadas na técnica.

[0049] Como componente álcool para a preparação das resinas de poliuretano, dá-se preferência ao uso de polióis saturados e insaturados de massa molecular relativamente alta e de massa molecular baixa, e, também, opcionalmente, monoálcoois, em menores quantidades, que são conhecidos pelas pessoas versadas na técnica. Polióis de massa molecular baixa usados são, mais particularmente, os dióis, e, em menores quantidades, os trióis, para introduzir ocorrências de ramificação. Exemplos de polióis adequados de

massa molecular relativamente alta são os poliéster polióis e/ou poliéter polióis saturados ou olefinicamente insaturados. Polióis de massa molecular relativamente alta são, mais particularmente, poliéster polióis, especialmente aqueles que têm um peso molecular ponderal médio de 400 a 5.000 g/mol.

[0050] Para estabilização hidrofílica e/ou para o aumento da dispersibilidade em meio aquoso, a resina de poliuretano preferencialmente presente pode conter grupos iônicos particulares e/ou grupos que podem ser convertidos em grupos iônicos (grupos potencialmente iônicos). As resinas de poliuretano desse tipo são referenciadas, no contexto da presente invenção, como resinas de poliuretano ionicamente e hidrofílicamente estabilizadas. Igualmente, podem estar presentes grupos não-iônicos hidrofílicamente modificadores. No entanto, são preferidos os poliuretanos ionicamente e hidrofílicamente estabilizados. Em termos mais precisos, os grupos modificadores são alternativamente:

- grupos funcionais que podem ser convertidos em cátions por agentes neutralizadores e/o agentes quartenizadores, e/ou grupos catiônicos (modificação catiônica)

ou

- grupos funcionais que podem ser convertidos a ânions por agentes neutralizadores, e/ou grupos aniônicos (modificação aniônica)

e/ou

- grupos hidrofílicos não-iônicos (modificação não-iônica).

[0051] Conforme é do conhecimento das pessoas versadas na técnica, os grupos funcionais para modificação catiônica são, por exemplo, grupos amino primário, secundário e/ou terciário, grupos sulfeto secundário, e/ou grupos fosfina terciária, mais particularmente, grupos amino terciário e grupos sulfeto secundário (grupos funcionais que podem ser convertidos a grupos catiônicos por agentes neutralizadores e/ou agentes quartenizadores). Deve-se também fazer menção aos grupos catiônicos - grupos preparados a

partir dos grupos funcionais acima mencionados, usando-se agentes neutralizadores e/ou agentes quartenizadores conhecidos pelas pessoas versadas na técnica - tais como grupos de amônio primário, secundário, terciário e/ou quaternário, grupos sulfônio terciário e/ou grupos fosfônio quaternário, mais particularmente, grupos amônio quaternário e grupos sulfônio terciário.

[0052] Como se conhece bem, os grupos funcionais para modificação aniônica são, por exemplo, grupos de ácido carboxílico, ácido sulfônico e/ou ácido fosfônico, mais particularmente grupos de ácido carboxílico (grupos funcionais que podem ser convertidos a grupos aniônicos por agentes neutralizadores), e também grupos aniônicos – grupos preparados a partir dos grupos funcionais acima mencionados, usando-se agentes neutralizadores conhecidos pela pessoa versada na técnica – tais como grupos carboxilato, sulfonato e/ou fosfonato.

[0053] Os grupos funcionais para modificação hidrofílica não-iônica são, preferencialmente, grupos de poli(oxialquileno), mais particularmente grupos de poli(oxietileno).

[0054] As modificações ionicamente hidrofílicas podem ser introduzidas na resina de poliuretano através de monômeros que contenham os grupos (potencialmente) iônicos. As modificações não-iônicas são introduzidas, por exemplo, através da incorporação de polímeros de óxido de polietileno como grupos laterais ou terminais nas moléculas de poliuretano. As modificações hidrofílicas são introduzidas, por exemplo, através de compostos que contêm pelo menos um grupo reativo com os grupos de isocianato, preferencialmente pelo menos um grupo hidroxila. A modificação iônica pode ser introduzida usando-se monômeros que, assim como os grupos modificadores, contenham pelo menos um grupo hidroxila. Para introduzir as modificações não-iônicas, dá-se preferência ao uso de poliéter dióis e/ou

álcoois alcóxi-poli(oxialquilenos) conhecidos pelas pessoas versadas na técnica.

[0055] Conforme já indicado acima, a resina de poliuretano pode, ser preferencialmente, um polímero enxertado por meio de monômeros olefinicamente insaturados. Nesse caso, então, o poliuretano é enxertado, por exemplo, com grupos laterais e/ou cadeias laterais que são à base de monômeros olefinicamente insaturados. Essas são mais particularmente cadeias laterais à base de poli-metacrilatos, com os sistemas em questão sendo, portanto, os poliuretano-poli-metacrilatos já descritos acima. Poli-metacrilatos para os fins da presente invenção são polímeros ou radicais poliméricos que compreendem monômeros contendo grupos de acrilato e/ou metacrilato, e, preferencialmente, consistem em monômeros contendo grupos de acrilato e/ou grupos de metacrilato. Cadeias laterais à base de poli-metacrilatos são entendidos como sendo cadeias laterais que são construídas durante a polimerização com enxerto, usando-se monômeros contendo grupos de metacrilato. Na polimerização de enxertia, dá-se preferência aqui ao uso de mais de 50%, em base molar, mais particularmente mais de 75%, em base molar, especialmente 100%, em base molar, com base na quantidade total dos monômeros usados na polimerização com enxerto, de monômeros contendo grupos de metacrilato.

[0056] As cadeias laterais descritas são introduzidas no polímero, preferencialmente, após a preparação de uma dispersão de resina de poliuretano primário (Consultar também a descrição anterior acima). Nesse caso, a resina de poliuretano presente na dispersão primária pode conter grupos olefinicamente insaturados laterais e/ou terminais, através dos quais, conseqüentemente, a polimerização de enxertia com compostos olefinicamente insaturados ocorre. A resina de poliuretano para enxerto, pode, portanto, ser uma resina de poliuretano insaturada. A polimerização de enxertia é, nesse caso, uma polimerização via radical de reagentes

olefinicamente insaturados. Por exemplo, é também possível que os compostos olefinicamente insaturados usados para a polimerização com enxerto contenham pelo menos um grupo hidroxila. Nesse caso, é também possível, primeiramente, que a ligação dos compostos olefinicamente insaturados seja através desses grupos hidroxila, através de reação com os grupos de isocianato livres da resina de poliuretano. Essa ligação ocorre, ao invés de, ou além da reação via radical dos compostos olefinicamente insaturados, com os grupos olefinicamente insaturados laterais e/ou terminais, opcionalmente, presentes na resina de poliuretano. Isso é depois seguido novamente pela polimerização com enxerto através de polimerização via radical, conforme descrito anteriormente aqui acima. Isso resulta, em qualquer caso, em resinas de poliuretano enxertadas com compostos olefinicamente insaturados, preferencialmente monômeros olefinicamente insaturados.

[0057] Como compostos olefinicamente insaturados, com os quais a resina de poliuretano é preferencialmente enxertada, é possível usar virtualmente todos os monômeros polimerizáveis via radical, olefinicamente insaturados, e orgânicos, os quais estão disponíveis para a pessoa versada na técnica para esses fins. Uma série de classes de monômeros preferidos pode ser especificada por meio de exemplo:

- ésteres hidróxi-alquílicos de ácido metacrílico ou de outros ácidos carboxílicos alfa,beta-etilenicamente insaturados,
- ésteres alquílicos e/ou cicloalquílicos de ácido metacrílico, que têm até 20 átomos de carbono no radical alquila,
- monômeros etilenicamente insaturados que compreendem pelo menos um grupo ácido, mais particularmente, exatamente, um grupo carboxila, tal como o ácido metacrílico, por exemplo,
- ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que são ramificados na posição alfa e têm de 5 a 18 átomos de carbono,

- produtos de reação de ácido metacrílico com o éster glicídico de um ácido monocarboxílico, que é ramificado na posição alfa e tem de 5 a 18 átomos de carbono,

- adicionalmente, monômeros etilenicamente insaturados, tais como olefinas (por exemplo, etileno), metacrilamidas, hidrocarbonetos vinil-aromáticos (por exemplo, estireno), compostos vinílicos, tais como cloreto de vinila e/ou éteres vinílicos, tal como o éter etil-vinílico.

[0058] Preferencialmente, são usados monômeros que contêm grupos de metacrilato, e, assim, as cadeias laterais ligadas por enxerto são cadeias laterais à base de poli-metacrilato.

[0059] Os grupos olefinicamente insaturados laterais e/ou terminais na resina de poliuretano, através dos quais a polimerização com enxerto com compostos olefinicamente insaturados pode ocorrer, são introduzidos na resina de poliuretano, preferencialmente, através de monômeros particulares. Esses monômeros particulares, além de um grupo olefinicamente insaturado, também incluem, por exemplo, pelo menos um grupo que é reativo com os grupos de isocianato. Dá-se preferência aos grupos hidroxila e, também, aos grupos amino primário e secundário. Os grupos hidroxila são especialmente preferidos.

[0060] Os monômeros descritos, através dos quais os grupos olefinicamente insaturados laterais e/ou terminais podem ser introduzidos na resina de poliuretano, podem ser também, naturalmente, empregados sem que a resina de poliuretano seja adicionalmente enxertada em seguida com compostos olefinicamente insaturados. Prefere-se, no entanto, que a resina de poliuretano seja enxertada com compostos olefinicamente insaturados.

[0061] A resina de poliuretano preferencialmente presente pode ser um aglutinante autorreticulante e/ou externamente de reticulação. A resina de poliuretano compreende, preferencialmente, grupos funcionais reativos através dos quais a reticulação externa é possível. Nesse caso, há,

preferencialmente, pelo menos um agente de reticulação no material de revestimento de base aquoso pigmentado. Os grupos funcionais reativos através dos quais a reticulação externa é possível, são mais particularmente os grupos hidroxila. Com particular vantagem, é possível, para os fins do método da invenção, usar resinas de poliuretano com funcionalidade poli-hidróxi. Isso significa que a resina de poliuretano contém, em média, mais do que um grupo hidroxila por molécula.

[0062] A resina de poliuretano é preparada pelos métodos tradicionais da química de polímeros. Isso significa, por exemplo, a polimerização de poliisocianatos e polióis gerando poliuretanos, e a polimerização de enxertia que, preferencialmente, segue, então, com compostos olefinicamente insaturados. Esses métodos são conhecidos pela pessoa versada na técnica e podem ser individualmente adaptados. Os processos de preparação exemplificativos e as condições de reação podem ser encontrados na patente europeia EP 0521 928 B1, página 2, linha 57 até página 8, linha 16.

[0063] A resina de poliuretano preferencialmente presente tem, por exemplo, um índice de hidroxila de 0 a 250 mg KOH/g, porém, mais particularmente, de 20 a 150 mg KOH/g. O número de acidez da resina de poliuretano é, preferencialmente, de 5 a 200 mg KOH/g, mais particularmente de 10 a 40 mg KOH/g. O índice de hidroxila é determinado, no contexto da presente invenção, de acordo com a norma DIN 53240.

[0064] O teor da resina de poliuretano está, preferencialmente, entre 5 e 80%, em peso, mais preferencialmente entre 8 e 70%, em peso, e mais preferencialmente entre 10 e 60%, em peso, com base, em cada caso, nos sólidos formadores da película do material de revestimento de base.

[0065] Independentemente de uma referência pontual no contexto da presente invenção, tanto para poliuretanos (também chamados de resinas de poliuretano) quanto para os poliuretano-poli-metacrilatos, a expressão “poliuretanos”, como um termo genérico, engloba os poliuretano-poli-

metacrilatos. Se, no entanto, nenhuma distinção for feita entre as duas classes de polímeros em uma passagem particular do texto, mas ao invés disso, apenas a expressão “poliuretano” ou “resina de poliuretano” for mencionada, ambas as classes de polímero estão englobadas.

[0066] Por sólidos formadores de películas, correspondentes fundamentalmente à fração de aglutinante, entende-se a fração em peso não-volátil do material de revestimento de base, sem os pigmentos e, quando pertinente, sem as cargas. Os sólidos formadores de películas podem ser determinados como a seguir: uma amostra do material de revestimento de base aquoso pigmentado (aproximadamente 1 g) é misturada com 50 a 100 vezes a quantidade de tetra-hidrofurano e, então, agitada por aproximadamente 10 minutos. Os pigmentos e quaisquer cargas insolúveis são, então, removidos por filtração e o resíduo é lavado com um pouco de THF, sendo que o THF é removido do filtrado resultante em um evaporador rotativo. O resíduo do filtrado é seco a 120°C, durante duas horas, e os sólidos formadores de película resultantes são obtidos por pesagem.

[0067] O total da soma das frações percentuais em peso, com base no peso total do material de revestimento de base aquoso pigmentado, de todas as resinas de poliuretano é, preferencialmente, de 2 a 40%, em peso, mais preferencialmente de 2,5 a 30%, em peso, e ainda mais preferencialmente de 3 a 25%, em peso.

[0068] Preferencialmente, há também um espessante presente. Os espessantes adequados são os espessantes inorgânicos do grupo dos filossilicatos. Além dos espessantes inorgânicos, entretanto, também é possível usar um ou mais espessantes orgânicos. Esses são, preferencialmente, selecionados do grupo consistindo em espessantes de copolímero de ácido metacrílico-metacrilato, como, por exemplo, o produto comercial Rheovis AS S130 (BASF), e os espessantes de poliuretano, como, por exemplo, o

produto comercial Rheovis PU 1250 (BASF). Os espessantes usados são diferentes dos aglutinantes usados.

[0069] Além disso, o material de revestimento de base aquoso pigmentado pode, ainda, compreender pelo menos um adjuvante. Exemplos de tais adjuvantes são sais que podem ser decompostos termicamente sem resíduo ou substancialmente sem resíduo, resinas como aglutinantes que são curáveis fisicamente, termicamente e/ou com radiação actínica e são diferentes dos polímeros acima descritos, outros agentes de reticulação, solventes orgânicos, diluentes reativos, pigmentos transparentes, cargas, corantes molecularmente e dispersivelmente solúveis, nanopartículas, estabilizantes de luz, antioxidantes, agentes de desaeração, emulsificantes, aditivos para deslizamento (“slip additives”), inibidores de polimerização, iniciadores de polimerizações radicalares, promotores de adesão, agentes controladores de fluxo, auxiliares de formação de película, agentes de controle de deformação (SCAs) (“sag control agents”), retardantes de chama, inibidores de corrosão, ceras, secantes, biocidas, e agentes opacificantes. Também podem ser incluídos espessantes, tais como espessantes orgânicos do grupo de espessantes de filossilicatos ou orgânicos, tais como espessantes de copolímeros de metacrilato de ácido metacrílico, ou, então, espessantes de poliuretano, que são diferentes dos aglutinantes usados.

[0070] Adjuvantes adequados dos tipos acima mencionados são conhecidos, por exemplo, a partir de

- Pedido de patente alemão DE 199 48 004 A1, página 14, linha 4, até página 17, linha 5,

- Patente alemã DE 100 43 405 C1, coluna 5, parágrafos [0031] a [0033].

[0071] Eles são usados nas quantidades tradicionais e conhecidas.

[0072] Os teores de sólidos dos materiais de revestimento de base da invenção podem variar de acordo com os requisitos do caso em questão. O

teor de sólidos é orientado, primariamente, pela viscosidade requerida para a aplicação, e mais particularmente para uma aplicação por pulverização, e, assim, o mesmo pode ser ajustado por pessoas versadas na técnica, com base em seu conhecimento geral sobre da técnica, opcionalmente com auxílio de poucos testes experimentais.

[0073] O teor de sólidos dos materiais de revestimento de base é, preferencialmente, de 5 a 70%, em peso, mais preferencialmente de 8 a 60%, em peso, e ainda mais preferencialmente de 12 a 55%, em peso.

[0074] Por teor de sólidos (fração não-volátil), entende-se a fração em peso que permanece como um resíduo devido à evaporação sob condições especificadas. No presente pedido, o teor de sólidos, a menos que indicado explicitamente de outra forma, é determinado de acordo com o teste DIN EN ISO 3251. Isso é feito evaporando-se o material de revestimento de base a 130°C durante 60 minutos.

[0075] A menos que indicado de forma diferente, esse método de teste é, igualmente, empregado para determinar, por exemplo, a fração de vários componentes do material de revestimento de base como uma proporção do peso total do material de revestimento de base. Assim, por exemplo, o teor de sólidos de uma dispersão de uma resina de poliuretano que deve ser adicionada ao material de revestimento de base pode ser determinado, correspondentemente, a fim de determinar a fração dessa resina de poliuretano, como uma proporção da composição global.

[0076] O material de revestimento de base da invenção é aquoso. A expressão “aquoso” é conhecida, nesse contexto, por pessoas versadas na técnica. A frase se refere, em princípio, a um material de revestimento de base, que não é à base, exclusivamente, de solventes orgânicos, ou seja, não contém, exclusivamente, solventes à base de orgânicos como seus solventes, mas, ao invés disso, em contrapartida, inclui uma fração significativa de água como solvente. “Aquoso” para os fins da presente invenção deve ser

preferencialmente entendido como significando que a composição de revestimento em questão, e mais particularmente, o material de revestimento de base, tem uma fração de água de pelo menos 40%, em peso, preferencialmente pelo menos 50%, em peso, ainda mais preferencialmente pelo menos 60%, em peso, baseada, em cada caso, na quantidade total dos solventes presentes (ou seja, água e solventes orgânicos). Preferencialmente, por sua vez, a fração de água é de 40 a 90%, em peso, mais particularmente de 50 a 80%, em peso, e ainda mais preferencialmente de 60 a 75%, em peso, baseada, em cada caso, na quantidade total dos solventes presentes.

[0077] Os materiais de revestimento de base empregados de acordo com a invenção podem ser produzidos usando-se equipamentos de mistura e técnicas de mistura que são tradicionais e conhecidos para se produzir os materiais de revestimento de base.

O MÉTODO DA INVENÇÃO E O SISTEMA DE PINTURA DE MULTIRREVESTIMENTO DA INVENÇÃO

[0078] Um outro aspecto da presente invenção é um método para produzir um sistema de pintura de multirrevestimento, por:

(1) aplicar um material de revestimento de base aquoso pigmentado a um substrato,

(2) formar uma película polimérica a partir do material de revestimento aplicado no estágio (1),

(3) aplicar um material de revestimento transparente ao revestimento de base resultante, e depois

(4) curar o revestimento de base juntamente com o revestimento transparente,

que compreende usar no estágio (1) um material de revestimento de base aquoso pigmentado, que compreende pelo menos um produto de reação da invenção. Todas as observações acima que se referem ao produto de reação da invenção e ao material de revestimento de base aquoso e

pigmentado também são válidas em relação ao método da invenção. Isso é verdadeiro, mais particularmente, também a todas as características preferidas, mais preferidas, e especialmente preferidas.

[0079] O dito método é, preferencialmente, usado para produzir sistemas de pintura de coloração de multirrevestimento, e sistemas de pintura de efeito, e sistemas de pintura de coloração e efeito.

[0080] O material de revestimento de base aquoso e pigmentado usado de acordo com a invenção é usualmente aplicado a substratos metálicos ou plásticos, que tenham sido pré-tratados com “surfacer” ou “primer-surfacer”. O dito material de revestimento de base pode, opcionalmente, ser também aplicado diretamente ao substrato plástico.

[0081] Quando um substrato metálico tiver que ser revestido, o mesmo é, preferencialmente, revestido, ainda, com um sistema de eletorrevestimento antes do “surfacer” ou “primer-surfacer” ser aplicado.

[0082] Quando um substrato plástico estiver sendo revestido, o mesmo é, preferencialmente, também pré-tratado antes do “surfacer” ou “primer-surfacer” ser aplicado. As técnicas mais frequentemente empregadas para tal pré-tratamento são aquelas de tratamento com chama, plasma e descarga corona. O tratamento com chama é preferencialmente usado.

[0083] A aplicação do material de revestimento de base aquoso pigmentado da invenção a substratos metálicos já revestidos, conforme descrito acima, com sistemas de eletorrevestimento curado e/ou “surfacer” pode ocorrer nas espessuras de película usuais na indústria automotiva, na faixa, por exemplo, de 5 a 100 micrometros, preferencialmente de 5 a 60 micrometros (espessura de película seca). Isso é realizado usando-se métodos de aplicação por pulverização, como, por exemplo, a pulverização com ar comprimido, a pulverização sem ar, a rotação em alta velocidade, a aplicação por pulverização eletrostática (ESTA), sozinhos ou em combinação com a

aplicação por pulverização a quente, tal como, por exemplo, a pulverização com ar quente.

[0084] Após a aplicação do material de revestimento de base aquoso pigmentado, o mesmo pode ser seco por métodos conhecidos. Por exemplo, materiais de revestimento de base (com um componente), que são preferidos, podem ser pré-desidratados em temperatura ambiente durante 1 a 60 minutos e subsequentemente, secos, preferencialmente em temperaturas, opcionalmente, ligeiramente elevadas de 30 a 90°C. A pré-desidratação e a secagem, no contexto da presente invenção, significam a evaporação de solventes orgânicos e/ou de água, que tem como um resultado o fato de que a tinta se torna mais seca, porém, a mesma ainda não está curada ou a mesma ainda não formou uma película de revestimento totalmente reticulada.

[0085] Em seguida, um material de revestimento transparente comercial é aplicado, por métodos igualmente usuais, sendo que as espessuras das películas estão, novamente, dentro das faixas tradicionais, por exemplo, 5 a 100 micrometros (espessura de película seca).

[0086] Após o material de revestimento transparente ter sido aplicado, o mesmo pode ser pré-desidratado em temperatura ambiente, por exemplo, durante 1 a 60 minutos, e, opcionalmente, seco. O material de revestimento transparente é, então, curado juntamente com o material de revestimento de base pigmentado aplicado. No decorrer desses procedimentos, ocorrem reações de reticulação, por exemplo, para produzir sobre um substrato um sistema de pintura de coloração e/ou de efeito de multirrevestimentos da invenção. A cura ocorre, preferencialmente, termicamente em temperaturas de 60 a 200°C. Materiais de revestimento de base curados termicamente são, preferencialmente, aqueles que compreendem, como aglutinante adicional, uma resina de poliuretano e, como agente de reticulação, uma resina aminoplástica ou um poli-isocianato em bloco ou não em bloco,

preferencialmente, uma resina aminoplástica. Dentre as resinas aminoplásticas, as resinas de melamina são as preferidas.

[0087] Em uma modalidade particular, o método para produzir um sistema de pintura de multirrevestimento compreende as seguintes etapas:

[0088] produzir uma película de eletorrevestimento curada sobre o substrato metálico por aplicação eletroforética de um material de eletorrevestimento ao substrato e subsequente cura do material de eletorrevestimento,

[0089] produzir (i) uma película de revestimento de base, ou (ii) uma pluralidade de películas de revestimento de base, seguindo-se diretamente uma após a outra, diretamente sobre a película de eletorrevestimento curada por (i) aplicação de um material de revestimento de base aquoso diretamente à película de eletorrevestimento, ou (ii) aplicação sucessiva diretamente de dois ou mais materiais de revestimento de base à película de eletorrevestimento,

[0090] produzir uma película de revestimento transparente diretamente sobre (i) a película de revestimento de base, ou (ii) a película de revestimento de base superior, pela aplicação de um material de revestimento transparente diretamente sobre (i) uma película de revestimento de base, ou (ii) a película de revestimento de base superior,

[0091] sendo que (i) um material de revestimento de base, ou (ii) pelo menos um dos materiais de revestimento de base é um material de revestimento de base da invenção,

[0092] curar, conjuntamente, a película de revestimento de base (i), ou as películas de revestimento de base (ii), e, também, a película de revestimento transparente.

[0093] Na última modalidade, então, em comparação com os métodos padrões descritos acima, não há nenhuma aplicação nem cura separada de um “surfacar” usual. Ao invés disso, todas as películas aplicadas à película de

eletrorevestimento são curadas em conjunto, e isso torna a operação global muito mais econômica. No entanto, por esse caminho, e, particularmente, através do uso de um material de revestimento de base da invenção, que compreende um produto de reação da invenção, sistemas de pintura de multirrevestimento são construídos, que têm estabilidade mecânica e adesão excelentes e, assim, são, particularmente, tecnologicamente excelentes.

[0094] A aplicação de um material de revestimento diretamente a um substrato, ou diretamente a uma película de revestimento anteriormente produzida é entendida como a seguir: o respectivo material de revestimento é aplicado de modo que a película de revestimento produzida a partir dele fique disposta sobre o substrato (sobre a outra película de revestimento) e fica em contato direto com o substrato (com a outra película de revestimento). Entre a película de revestimento e o substrato (outra película de revestimento), conseqüentemente, não há, mais particularmente, nenhum outro revestimento. Na ausência do detalhe “direto”, a película de revestimento aplicada, embora disposta sobre o substrato (a outra película), não precisa necessariamente estar presente em contato direto. Mais particularmente, outros revestimentos podem estar dispostos entre as mesmas. No contexto da presente invenção, conseqüentemente, o caso é o seguinte: na ausência de particularização como “direto”, não há, evidentemente, nenhuma restrição a “direto”.

[0095] Substratos plásticos são revestidos basicamente da mesma maneira que os substratos metálicos. Aqui, entretanto, em geral, a cura ocorre em temperaturas significativamente menores, de 30 a 90°C. Dá-se preferência, portanto, ao uso de materiais de revestimento transparente com dois componentes.

[0096] O método da invenção pode ser usado ainda para pintar substratos metálicos e não-metálicos, e mais particularmente, substratos plásticos, e, preferencialmente, partes de automóveis ou componentes dos mesmos.

[0097] O método da invenção pode ser usado ainda para acabamento duplo em acabamento OEM. Isso significa que um substrato, que tenha sido revestido por meio do método da invenção é pintado uma segunda vez, da mesma forma, por meio do método da invenção.

[0098] A invenção se refere ainda a sistemas de pintura de multirrevestimento, que são produzidos pelo método descrito acima. Esses sistemas de pintura de multirrevestimento devem ser referenciados abaixo como os sistemas de pintura de multirrevestimento da invenção.

[0099] Todas as observações acima que se referem ao produto de reação da invenção e ao material de revestimento de base aquoso pigmentado são também válidas em relação ao dito sistema de pintura de multirrevestimento e aos métodos da invenção. Isso é também verdadeiro, especialmente, para todas as características preferidas, mais preferidas, ainda mais preferidas.

[00100] Os sistemas de pintura de multirrevestimento da invenção são, preferencialmente, sistemas de pintura de coloração, sistemas de pintura de efeito, e sistemas de pintura de coloração e efeito de multirrevestimento.

[00101] Um outro aspecto da invenção se refere ao método da invenção, em que o dito substrato do estágio (1) é um sistema de pintura de multirrevestimento que tem defeitos. Esse substrato/sistema de pintura de multirrevestimento, que possui defeitos, é, portanto, um acabamento original, que deve ser reparado ou completamente revestido de novo.

[00102] O método da invenção é, conseqüentemente, adequado para reparar defeitos em sistemas de pintura de multirrevestimento. Defeitos em película são, geralmente, falhas sobre e no revestimento, geralmente denominados de acordo com a sua forma ou com seu aspecto. A pessoa versada na técnica tem conhecimento de vários tipos possíveis de tais defeitos na película. Eles estão descritos, por exemplo, em Römpp-Lexikon Lacke e

Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 235, “Defeitos em Películas” (“Film defects”).

[00103] Os sistemas de pintura de multirrevestimento produzidos por meio do método da invenção podem, igualmente, ter tais defeitos. Em uma modalidade preferida do método da invenção, conseqüentemente, o substrato do estágio (1) é um sistema de pintura de multirrevestimento da invenção, que apresenta defeitos.

[00104] Esses sistemas de pintura de multirrevestimento são produzidos, preferencialmente, para carrocerias de automóveis ou partes das mesmas, por meio do método da invenção, identificado acima, no contexto de acabamento OEM automotivo. Quando tais defeitos ocorrem, diretamente, após o acabamento OEM ter sido feito, os mesmos são imediatamente reparados. O termo “repintura automotiva OEM” é, conseqüentemente, também usado. Quando apenas pequenos defeitos precisam de reparo, apenas o “local pontual” é reparado, e a carroceria inteira não é completamente revestida novamente (revestimento duplo). O primeiro processo é denominado “reparo pontual”. O uso do método da invenção para corrigir defeitos em sistemas de pintura de multirrevestimento (acabamentos originais) da invenção em repintura automotiva OEM é, portanto, particularmente preferido.

[00105] Quando se faz referência, no contexto da presente invenção, ao segmento de repintura automotiva, em outras palavras, quando o reparo de defeitos é o tópico, e o substrato especificado é um sistema de pintura de multirrevestimento que possui defeitos, isso significa, naturalmente, que esse substrato/sistema de pintura de multirrevestimento com defeitos (acabamento original) está, geralmente, localizado sobre um substrato plástico ou sobre um substrato metálico, conforme descrito acima.

[00106] Para que o local reparado não tenha nenhuma diferença de cor do resto do acabamento original, prefere-se que o material de revestimento de

base aquoso usado no estágio (1) do método da invenção para reparo de defeitos seja o mesmo que aquele que foi usado para produzir o substrato/sistema de pintura multirrevestimento com defeitos (acabamento original).

[00107] As observações acima referentes ao produto de reação da invenção e ao material de revestimento de base aquoso pigmentado, são, conseqüentemente, também válidas para o uso, em discussão, do método da invenção para reparar defeitos em um sistema de pintura de multirrevestimento. Isso também é verdadeiro, em particular, para todas as características mencionadas preferidas, mais preferidas, e especialmente preferidas. Além disso, prefere-se que os sistemas de pintura de multirrevestimento da invenção que devem ser reparados sejam sistemas de pintura de coloração, sistemas de pintura de efeito, e sistemas de pintura de coloração e de efeito de multirrevestimento.

[00108] Os defeitos acima descritos no sistema de pintura de multirrevestimento da invenção podem ser reparados por meio do método da invenção acima descrito. Para essa finalidade, a superfície a ser reparada no sistema de pintura de multirrevestimento pode ser inicialmente lixada. O lixamento é, preferencialmente, realizado lixando-se parcialmente, ou desbastando-se, apenas o revestimento de base e o revestimento transparente, apenas, opcionalmente, o revestimento transparente, do acabamento original, mas não desbastando a camada “primer” e a camada “surfacers” que ficam, geralmente, localizadas abaixo das mesmas. Dessa maneira, durante a repintura, não há nenhuma necessidade, em particular, de aplicação de restauração, especificamente, dos “primers” e das “primer-surfacers”. Essa forma de lixamento se tornou estabelecida, especialmente, no segmento de repintura automotiva OEM, desde então, em contraste com a repintura em uma oficina, de forma genérica, os defeitos ocorrem apenas na região do revestimento de base e/ou do revestimento transparente, mas, não ocorrem,

em particular, na região dos revestimentos “surfacers” e “primer” subjacentes. Os defeitos nesses últimos revestimentos são, mais provavelmente, encontrados no setor de repintura de oficinas. Exemplos incluem os danos na pintura, tais como arranhões, que são produzidos, por exemplo, por efeitos mecânicos e que se estendem, frequentemente, para além da superfície do substrato (substrato metálico ou plástico).

[00109] Após o procedimento de lixamento, o material de revestimento de base aquoso pigmentado é aplicado ao local com defeito no acabamento original por aplicação por pulverização: por exemplo, por atomização pneumática. Após o material de revestimento de base aquoso pigmentado ter sido aplicado, o mesmo pode ser secado por métodos conhecidos. Por exemplo, o material de revestimento de base pode ser secado em temperatura ambiente, durante 1 a 60 minutos, e subsequentemente, ser secado, opcionalmente em temperaturas ligeiramente elevadas de 30 a 80°C. A pré-desidratação e a secagem para os fins da presente invenção significam a evaporação de solventes orgânicos e/ou da água, em que, desse modo, o material de revestimento não está ainda completamente curado. Para os fins da presente invenção, prefere-se que o material de revestimento de base compreenda uma resina de poliuretano, como aglutinante, e uma resina aminoplástica, preferencialmente, uma resina de melamina, como o agente de reticulação.

[00110] Um material de revestimento transparente comercial é, subsequentemente, aplicado, por técnicas que são igualmente usuais. Após a aplicação do material de revestimento transparente, o mesmo pode ser pré-desidratado, por exemplo, em temperatura ambiente, durante 1 a 60 minutos, e, opcionalmente, secado. O material de revestimento transparente é, então, curado juntamente com o material de revestimento de base pigmentado aplicado.

[00111] No caso do chamando cozimento em baixa temperatura, a cura ocorre, preferencialmente, em temperaturas de 20 a 90°C. Dá-se preferência ao uso de materiais de revestimento transparente com dois componentes. Se, conforme descrito acima, uma resina de poliuretano for usada, como outro aglutinante, e uma resina aminoplástica for usada como um agente de reticulação, ocorrerá apenas uma ligeira reticulação pela resina aminoplástica na película de revestimento de base nessas temperaturas. Aqui, além de sua função como um agente de cura, a resina aminoplástica serve, também, para plastificação e a mesma pode auxiliar no umedecimento do pigmento. Além das resinas aminoplásticas, os isocianatos que não são em bloco também podem ser usados. Dependendo da natureza dos isocianatos usados, os mesmos reticulam a partir de temperaturas tão baixas quanto 20°C. Materiais de revestimento de base à base de água desse tipo são então, naturalmente, e geralmente, formulados como sistemas de dois componentes.

[00112] No caso do chamado cozimento em alta temperatura, a cura é alcançada, preferencialmente, em temperaturas de 130 a 150°C. Aqui, tanto os materiais de revestimento transparente de um componente quanto os de dois componentes são usados. Se, conforme descrito acima, uma resina de poliuretano for usada, como outro aglutinante, e uma resina aminoplástica for usada, como agente de reticulação, ocorrerá reticulação pela resina aminoplástica na película de revestimento de base nessas temperaturas.

[00113] Um outro aspecto da presente invenção é o uso do produto de reação da invenção em materiais de revestimento de base aquosa e pigmentados para aperfeiçoar a adesão e a resistência ao impacto de lascas de pedras dos sistemas de pintura produzidos usando-se o material de revestimento de base.

[00114] A invenção é ilustrada abaixo por meio de exemplos.

EXEMPLOS

DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR PONDERAL MÉDIO:

[00115] O peso molecular ponderal médio foi determinado por meio de osmometria por pressão de vapor. A medição foi feita usando um osmômetro de pressão de vapor (modelo 10.00 da Knauer), em séries de concentração do componente de teste, em tolueno, a 50°C, sendo a benzofenona o composto de calibração para a determinação da constante de calibração experimental do instrumento usado (de acordo com E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, “Leitfaden der Polymercharakterisierung” [Princípios de caracterização de polímeros], Academy-Verlag, Berlin, pp. 47 - 54, 1982, em que o composto de calibração usado foi, de fato, o benzil).

PRODUÇÃO DE PRODUTOS DE REAÇÃO INVENTIVOS (IR) E,

TAMBÉM, DE PRODUTOS DE REAÇÃO USADOS PARA

COMPARAÇÃO (CR):

IR1:

[00116] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 138,8 g de anidrido trimelítico e 2.890 g de PolyTHF2000 (da BASF SE) com um índice OH de 56 mg de KOH/g (1,45 mol) foram aquecidos lentamente até 180°C e mantidos nessa temperatura (determinação de índice de OH de acordo com a norma DIN 53240). O progresso da reação foi monitorado através da determinação do número de acidez. Quando um número de acidez de 15 mg KOH/g foi alcançado, a batelada foi resfriada e diluída com 745 g de butil-glicol.

[00117] O teor de sólidos da resina é de 80,2% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00118] Peso molecular médio em número: 4.500 g/mol.

[00119] Viscosidade (70% em butil-glicol): 3.300 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 750 s⁻¹).

IR2:

[00120] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 327 g de anidrido trimelítico e 3.400 g de PolyTHF1000 (da BASF SE) com um índice OH de 112 mg de KOH/g (3,4 mol) foram aquecidos lentamente até 180°C e mantidos nessa temperatura (determinação de índice OH de acordo com a norma DIN 53240). O progresso da reação foi monitorado através da determinação do número de acidez. Quando um número de acidez de 26 mg de KOH/g foi alcançado, o material fundido foi resfriado e diluído com 149 g de butil-glicol, até um teor de sólidos de cerca de 80%.

[00121] O teor de sólidos da resina é de 81,1% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com a adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00122] Peso molecular médio em número (osmometria por pressão de vapor): 2.300 g/mol.

[00123] Viscosidade (original): 2.760 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 1.250 s⁻¹).

IR3:

[00124] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 38,4 g de anidrido trimelítico e 1.160 g de Terathane2900^{MR} (da INVISTA, Wichita, Kansas, USA) com um índice OH de 38,7 mg de KOH/g (0,4 mol) foram aquecidos lentamente até 180°C e mantidos nessa temperatura (determinação

de índice OH de acordo com a norma DIN 53240). O progresso da reação foi monitorado através da determinação do número de acidez. Quando um número de acidez de 15 mg de KOH/g foi alcançado, o material fundido foi resfriado e diluído com butil-glicol, até um teor de sólidos de cerca de 80%.

[00125] O teor de sólidos da resina é de 81,3% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com a adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00126] Peso molecular médio em número (osmose com pressão de vapor): 5.400 g/mol.

[00127] Viscosidade (70% em butil-glicol): 4.460 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 750 s⁻¹).

CR1:

[00128] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 288,2 g de anidrido trimelítico e 1.950 g de PolyTHF650 (da BASF SE) com um índice OH de 172,6 mg de KOH/g (3,0 mol) foram aquecidos até 80°C (determinação de índice OH de acordo com a norma DIN 53240). Quando um material fundido transparente foi obtido, o mesmo foi aquecido lentamente até 160°C e mantido nessa temperatura. O progresso da reação foi monitorado através da determinação do número de acidez. Quando um número de acidez de 38 mg de KOH/g foi alcançado, o resfriamento produziu, a temperatura ambiente, uma resina viscosa.

[00129] O teor de sólidos da resina é de 100% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00130] Peso molecular médio em número (osmometria por pressão de vapor): 1.300 g/mol.

[00131] Viscosidade (80% em butil-glicol): 1.723 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 1.250 s⁻¹).

CR2:

[00132] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 288,2 g de anidrido trimelítico e 1.950 g de PolyTHF650 (da BASF SE) com um índice OH de 172,6 mg de KOH/g (3,0 mol) foram aquecidos até 80°C (determinação de índice OH de acordo com a norma DIN 53240). Quando um material fundido transparente foi obtido, o mesmo foi aquecido lentamente até 160°C e mantido nessa temperatura. O progresso da reação foi monitorado através da determinação do número de acidez. Quando um número de acidez de 27 mg de KOH/g foi alcançado, a batelada foi diluída com butil-glicol até um teor de sólidos de cerca de 80%.

[00133] O teor de sólidos da resina é de 78% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00134] Peso molecular médio em número (osmometria por pressão de vapor): 1.500 g/mol.

[00135] Viscosidade: 6.486 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 750 s⁻¹).

CR3:

[00136] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 384,2 g de anidrido trimelítico e 1.000 g de PolyTHF250 (da BASF SE) com um índice OH de 449 mg de KOH/g (4,0 mol) foram aquecidos lentamente até 180°C

(determinação de índice OH de acordo com a norma DIN 53240) e mantidos nessa temperatura até que o número de acidez atingisse 32 mg de KOH/g. Em seguida, o material fundido foi resfriado e diluído com butil-glicol até um teor de sólidos de cerca de 80%.

[00137] O teor de sólidos da resina é de 76,4% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00138] Peso molecular médio em número (osmometria por pressão de vapor): 400 g/mol.

[00139] Viscosidade: 11.200 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 750 s⁻¹).

CR4:

[00140] Em um reator de aço inoxidável de 4 litros, equipado com um agitador do tipo âncora, termômetro, condensador, termômetro para medição de temperatura no topo, e separador de água, uma quantidade de 384,2 g de anidrido trimelítico e 1.000 g de PolyTHF250 (da BASF SE) com um índice OH de 449 mg de KOH/g (4,0 mol) foram aquecidos lentamente até 180°C (determinação de índice OH de acordo com a norma DIN 53240) e mantidos nessa temperatura até que o número de acidez atingisse 80 mg de KOH/g. Em seguida, o material fundido foi resfriado e diluído com butil-glicol até um teor de sólidos de cerca de 80%.

[00141] O teor de sólidos da resina é de 83,30% (medido a 130°C, durante 1 h, em uma estufa com circulação forçada de ar, em uma amostra de 1 g com a adição de 1 ml de metil-etil-cetona).

[00142] Peso molecular médio em número (osmometria por pressão de vapor): 300 g/mol.

[00143] Viscosidade (original): 2.840 mPas (medida a 23°C, usando um viscosímetro de rotação Brookfield CAP 2000+, fuso 3, taxa de cisalhamento: 750 s⁻¹).

PREPARAÇÃO DE MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE

AQUOSOS

[00144] Deve-se levar em consideração o que está dito a seguir em relação aos constituintes de formulação e às quantidades dos mesmos, conforme indicado nas Tabelas doravante. Quando uma referência é feita a um produto comercial ou a um protocolo de preparação descrito em outro local, a referência, independentemente da designação principal selecionada para os constituintes em questão, serve, precisamente, para esse produto comercial ou, precisamente, para o produto preparado pelo protocolo referenciado.

[00145] Consequentemente, quando um constituinte de formulação tem a designação principal “resina de melamina-formaldeído” e quando um produto comercial é indicado para esse constituinte, a resina melamina-formaldeído é usada, precisamente, na forma desse produto comercial. Quaisquer outros constituintes presentes no produto comercial, tais como solventes, devem ser, portanto, considerados se as conclusões a serem obtidas forem sobre a quantidade da substância ativa (da resina de melamina-formaldeído).

[00146] Portanto, caso se faça referência a um protocolo de preparação para um constituinte de formulação, e se tal preparação resulta, por exemplo, em uma dispersão de polímero que tem um teor de sólidos definido, então, precisamente, essa dispersão é usada. O fator fundamental não é se a designação principal que foi selecionada é o termo “dispersão de polímero” ou meramente a substância ativa, como, por exemplo, “polímero”, poliéster”, ou poliuretano-poliacrilato modificado”. Isso deve ser considerado se as

conclusões devam ser obtidas em relação à quantidade da substância ativa (do polímero).

[00147] Todas as proporções indicadas nas Tabelas são de partes em peso.

PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE À
BASE DE ÁGUA NÃO-INVENTIVO 1

[00148] Os componentes listados como “Fase aquosa” na Tabela A foram agitados em conjunto na ordem estabelecida para formar uma mistura aquosa. Na etapa seguinte, uma mistura orgânica foi preparada a partir dos componentes listados como “Fase orgânica”. A mistura orgânica foi adicionada à mistura aquosa. As misturas combinadas foram depois agitadas durante 10 minutos, usando-se água deionizada e dimetil-etanol-amina a um pH de 8, a uma viscosidade de pulverização de 58 mPas sob uma carga cisalhante de 1.000 s^{-1} , medida usando um viscosímetro de rotação (Instrumento Rheomat RM 180 da Mettler-Toledo), a 23°C.

TABELA A: MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE À BASE DE
ÁGUA 1

| Componente | Partes em peso |
|---|----------------|
| Fase aquosa | |
| Solução aquosa a 3% de filossilicato de sódio, lítio e magnésio Laponite ^{MR} RD (da Altana-Byk) e 3% de Pluriol ^{MR} P900 (da BASF SE) | 27 |
| Água deionizada | 15,9 |
| Butil-glicol (da BASF SE) | 3,5 |
| Poliuretano-poliacrilato modificado com funcionalidade hidróxi; preparado conforme página 7, linha 55 até página 8, linha 23 do documento DE 4437535 A1 | 2,4 |
| Solução de reforço a 50%, em peso, de Rheovis ^{MR} PU 1250 (BASF SE) em butil-glicol, agente reológico | 0,2 |
| Poliéster com funcionalidade hidróxi; preparada conforme o exemplo D, coluna 16, linhas 37-59 do documento DE-A-4009858 | 2,5 |
| TMDD a 50% BG (da BASF SE), solução de reforço a 52% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4-7-diol em butil-glicol | 1,2 |
| Luwipal ^{MR} 052 (da BASF SE), resina de melamina-formaldeído | 4,7 |
| Solução de reforço a 10% de N,N-dimetil-etanol-amina (da BASF SE) em água | 0,5 |
| Copolímero de enxerto à base de poliuretano; preparado de forma análoga ao documento DE 19948004 A1 (página 27 - exemplo 2) | 19,6 |

| Componente | Partes em peso |
|--|----------------|
| Isopropanol (da BASF SE) | 1,4 |
| Byk-347 ^{MR} (da Altana-Byk) | 0,5 |
| Pluriol ^{MR} P900 (da BASF SE) | 0,3 |
| Tinuvin ^{MR} 384-2 (da BASF SE) | 0,6 |
| Tinuvin ^{MR} 123 (da BASF SE) | 0,3 |
| Pasta de negro de fumo | 4,3 |
| Pasta azul | 11,4 |
| Pasta fluida de mica | 2,8 |
| Fase orgânica | |
| Pigmento de alumínio (da Altana-Eckart) | 0,3 |
| Butil-glicol (da BASF SE) | 0,3 |
| Copolímero de enxerto à base de poliuretano preparado de forma análoga ao documento DE 19948004 A1 (página 27 - exemplo 2) | 0,3 |

PREPARAÇÃO DA PASTA AZUL:

[00149] A pasta azul foi preparada em 69,8 partes, em peso, de uma dispersão de poliuretano acrilado, preparada de acordo com o pedido de patente internacional WO 91/15528, a dispersão de aglutinante A, 12,5 partes, em peso, de Paliogen^{MR} Blue L 6482, 1,5 parte, em peso, de dimetil-etanol-amina (10% de reforço em água DI), 1,2 parte, em peso, de um poliéter comercial (Pluriol^{MR} P900 da BASF SE), e 15 partes, em peso, de água deionizada.

PREPARAÇÃO DE NEGRO DE FUMO:

[00150] O negro de fumo foi preparado em 25 partes, em peso, de uma dispersão de poliuretano acrilado, preparada de acordo com o pedido de patente internacional WO 91/15528, a dispersão de aglutinante A, 10 partes, em peso, de negro de fumo, 0,1 parte, em peso, de metil-isobutil-cetona, 1,36 parte, em peso, de dimetil-etanol-amina (10% de reforço em água DI), 2 partes, em peso, de um poliéter comercial (Pluriol[®] P900 da BASF SE), e 61,45 partes, em peso, de água deionizada.

PREPARAÇÃO DA PASTA FLUIDA DE MICA:

[00151] A pasta fluida de mica foi obtida usando um elemento de agitação para misturar 1,5 parte, em peso, de copolímero de enxerto à base de

poliuretano, preparado de forma análoga ao documento DE 19948004 A1 (página 27 - exemplo 2), e 1,3 parte, em peso, de Mica Mearlin Ext. Fine Violet 539V comercial da Merck.

PREPARAÇÃO DE UM MATERIAL DE REVESTIMENTO DE BASE À
BASE DE ÁGUA NÃO-INVENTIVO 2

[00152] O material de revestimento de base 2 foi preparado de forma análoga à Tabela A, mas usando o produto de reação CR1 ao invés do poliéster preparado conforme o exemplo D, coluna 16, linhas 37 a 59 do documento DE-A-4009858. A proporção usada do produto de reação CR1 foi a mesma, através de compensação da quantidade de solvente e/ou em consideração ao teor de sólidos do componente a ser adicionado.

PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE À
BASE DE ÁGUA NÃO-INVENTIVO 3 A 5 E DOS MATERIAIS DE
REVESTIMENTO DE BASE À BASE DE ÁGUA INVENTIVOS I1 A I3

[00153] De forma análoga à preparação do material de revestimento de base à base de água 2, outros materiais de revestimento de base foram preparados substituindo o poliéster preparado, conforme o exemplo D, coluna 6, linhas 37 a 59 do documento DE-A-4009858. A proporção usada do produto de reação CR1 foi a mesma, através de uma compensação da quantidade de solvente e/ou em consideração do teor de sólidos do componente a ser adicionado. A Tabela B mostra uma visão geral de todos os materiais de revestimento de base.

TABELA B: MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE

| | Produto de reação |
|--|---|
| Material de revestimento de base à base de água 1 | Poliéster conforme o documento DE-A-4009858 |
| Material de revestimento de base à base de água 2 | CR1 |
| Material de revestimento de base à base de água 3 | CR2 |
| Material de revestimento de base à base de água 4 | CR3 |
| Material de revestimento de base à base de água 5 | CR4 |
| Material de revestimento de base à base de água I1 | IR1 |
| Material de revestimento de base à base de água I2 | IR2 |

| | |
|--|-------------------|
| | Produto de reação |
| Material de revestimento de base à base de água I3 | IR3 |

COMPARAÇÃO ENTRE OS MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE
BASE À BASE DE ÁGUA 1-5 E I1-I3

RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE LASCAS DE PEDRAS:

[00154] Para a determinação da resistência ao impacto de lascas de pedras, os sistemas de pintura de multirrevestimento foram produzidos de acordo com o seguinte protocolo geral:

[00155] O substrato usado foi um painel de aço com dimensões de 10 x 20 cm, revestido com um revestimento “e-coat” catódico (eletrorevestimento catódico).

[00156] Antes de tudo, foi aplicado a esse painel o material de revestimento de base respectivo (Tabela B), aplicado pneumaticamente em uma espessura de película de alvo (espessura da película seca) a 20 micrometros. Após o revestimento de base ter sido pré-desidratado a temperatura ambiente, durante 1 minuto, o mesmo foi submetido a uma secagem intermediária em uma estufa com circulação forçada de ar de ar a 70°C, durante 10 minutos. Sobre o revestimento de base à base de água seco intermediariamente, um material de revestimento transparente de dois componentes usual (Progloss^{MR} 372 da BASF Coatings GmbH) foi aplicado em uma espessura de película de alvo (espessura de película seca) a 40 micrometros. O revestimento transparente resultante foi pré-desidratado em temperatura ambiente, durante 20 minutos. O revestimento de base à base de água e o revestimento transparente foram subsequentemente curados em uma estufa com circulação forçada de ar a 160°C, durante 30 minutos.

[00157] Os sistemas de pintura de multirrevestimento resultantes foram testados em relação a suas resistências ao impacto de lascas de pedras. Isso foi realizado usando-se um teste de resistência ao impacto de lascas de pedras conforme a norma DIN 55966-1. Os resultados do teste de impacto de lascas de pedras foram avaliados de acordo com a norma DIN EN ISO 20567-1.

Valores mais baixos representam uma resistência ao impacto de lascas de pedras melhor.

[00158] Os resultados estão mostrados na Tabela 1. O detalhe do material de revestimento de base à base de água (WBM) indica que o WBM foi usado no sistema de pintura de multirrevestimento particular.

TABELA 1: RESISTÊNCIA AO IMPACTO DE LASCAS DE PEDRAS DOS MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE À BASE DE ÁGUA 1-

| <u>5 E II A I3</u> | |
|---------------------------|--|
| WBM | Resultado ao impacto de lascas de pedras |
| 1 | 2,5 |
| 2 | 2,5 |
| 3 | 2,0 |
| 4 | 3,5 |
| 5 | 4,0 |
| I1 | 1,0 |
| I2 | 1,5 |
| I3 | 1,0 |

[00159] Os resultados destacam que o uso dos produtos de reação inventivos em materiais de revestimento de base aumenta significativamente a resistência ao impacto de lascas de pedras em comparação com os materiais de revestimento de base à base de água 1 a 5. Os melhores resultados são apresentados pelos produtos de reação IR1 e IR3.

ADESÃO:

[00160] Para a determinação das propriedades de adesão, a estabilidade de incidência de bolhas e intumescimento após a estocagem com condensação foram estudadas.

[00161] Nesse caso, os sistemas de pintura de multirrevestimento foram preparados de acordo com o seguinte protocolo geral:

[00162] O substrato usado foi um painel de aço com dimensões de 10 x 20 cm, revestido com um revestimento do tipo e-coat catódico padrão (Cathoguard^{MR} 800 da BASF Coatings GmbH).

[00163] O respectivo material de revestimento de base aquoso, conforme a Tabela B, foi então aplicado, a aplicação ocorreu

pneumaticamente em uma espessura de película de alvo (espessura de película seca) a 20 micrometros. O revestimento de base à base de água resultante foi pré-desidratado a temperatura ambiente, durante 2 minutos, e depois o mesmo foi submetido à secagem intermediária em uma estufa com circulação forçada de ar a 70°C, durante 10 minutos. Sobre o revestimento de base à base de água seco intermediariamente, um material de revestimento transparente de dois componentes usual (Progloss^{MR} 372 da BASF Coatings GmbH) foi aplicado em uma espessura de película de alvo (espessura de película seca) a 40 micrometros. O revestimento transparente resultante foi pré-desidratado em temperatura ambiente, durante 20 minutos. O revestimento de base à base de água e o revestimento transparente foram subsequentemente curados em uma estufa com circulação forçada de ar a 140°C, durante 20 minutos. A presente construção é referida aqui a seguir como o acabamento original.

[00164] A fim de gerar ou simular defeitos, esse acabamento original é arranhado com papel abrasivo e depois submetido, conforme descrito abaixo, a um novo acabamento completo com revestimento de base e revestimento transparente. Dessa forma, um sistema de pintura duplo como parte de repintura automotiva OEM é simulado.

[00165] Primeiramente, o respectivo material de revestimento de base aquoso, conforme a Tabela B, é aplicado ao acabamento original lixado, a aplicação foi feita pneumaticamente em uma espessura de película de alvo (espessura de película seca) a 20 micrometros. O revestimento de base à base de água resultante foi pré-desidratado em temperatura ambiente durante 2 minutos e depois submetido à secagem intermediária em uma estufa com circulação forçada de ar a 70°C, durante 10 minutos. Sobre o revestimento de base à base de água seco intermediariamente, foi aplicado um material de revestimento transparente de dois componentes a 80°C (revestimento transparente de repintura de dois componentes, resistente a arranhões, da BASF Coatings GmbH) em uma espessura de película de alvo (espessura de

película seca) a 40 micrometros. O revestimento transparente resultante foi pré-desidratado em temperatura ambiente durante 20 minutos. O revestimento de base à base de água e o revestimento transparente foram subsequentemente curados em uma estufa com circulação forçada de ar a 80°C, durante 30 minutos.

[00166] Os painéis de aço e os sistemas de repintura tratados dessa forma foram depois estocados por um período de 10 dias em uma câmara de condicionamento sob condições CH de acordo com a norma DIN EN ISO 6270-2:2005-09. Vinte quatro horas após a remoção da câmara de condicionamento, os painéis foram depois inspecionados em relação à formação de bolhas e ao intumescimento.

[00167] A incidência de bolhas foi avaliada como a seguir através de uma combinação de dois valores:

- O número de bolhas foi avaliado por um valor numérico de quantidade de 1 a 5, com m1 significando muito poucas bolhas e m5 muitas bolhas.

- O tamanho das bolhas foi avaliado por um número de tamanho de 1 a 5, com g1 significando bolhas muito pequenas e g5 bolhas muito grandes.

- A designação m0g0 significa, dessa forma, um sistema de pintura isento de bolhas após estocagem com condensação, e representa um resultado excelente em termos de formação de bolhas.

[00168] Os resultados estão mostrados na Tabela 2.

TABELA 2: FORMAÇÃO DE BOLHAS E INTUMESCIMENTO DE MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE À BASE DE ÁGUA 1 A 5 E MATERIAIS DE REVESTIMENTO DE BASE À BASE DE ÁGUA I1 A I3

| WBM | Formação de bolhas | Intumescimento |
|-----|--------------------|----------------|
| 1 | m5g4 | nenhum |
| 2 | m5g3 | forte |
| 3 | m3g2 | fraco |
| 4 | m5g3 | forte |
| 5 | m5g5 | muito forte |
| I1 | m0g0 | nenhum |
| I2 | m0g0 | muito fraco |
| I3 | m0g0 | nenhum |

[00169] Os resultados ressaltam que o uso dos produtos de reação inventivo em materiais de revestimento de base aumenta significativamente a adesão em um sistema de repintura em comparação aos materiais de revestimento de base à base de água 1-5. Os melhores resultados estão mostrados, por sua vez, pelos produtos de reação IR1 a IR3.

REIVINDICAÇÕES

1. Material de revestimento de base aquoso pigmentado, caracterizado pelo fato de que compreende um produto de reação à base de poliéter que é preparado pela reação de:

(a) anidrido trimelítico

com

(b) pelo menos um poliéter da fórmula estrutural geral (I)



em que

R é um radical alquilenos C_4 e n é selecionado, adequadamente, de modo que o poliéter (b) tenha um peso molecular ponderal médio de 1.000 a 2.900 g/mol,

em que uma razão molar de (a) para (b) varia de 0,45/1 a 0,55/1, e o produto de reação à base de poliéter tem um número de acidez de 10 a 30 mg KOH/g.

2. Material de revestimento de base de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o poliéter (b) tem um peso molecular ponderal médio de 1.200 a 2.900 g/mol.

3. Material de revestimento de base de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grupo R na fórmula estrutural geral (I) compreende um radical de tetrametileno.

4. Material de revestimento de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o produto de reação à base de poliéter tem um peso molecular ponderal médio de 1.500 a 15.000 g/mol.

5. Material de revestimento de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a soma total das frações percentuais em peso, com base no peso total do material de

revestimento de base, de todos os produtos de reação à base de poliéter é de 0,1 a 20%, em peso.

6. Material de revestimento de base de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente

uma resina de melamina e

uma resina de poliuretano que é enxertada com de monômeros olefinicamente insaturados e que compreende grupos hidroxila.

7. Produto de reação à base de poliéter, caracterizado pelo fato de que é preparado pela reação de:

(a) anidrido trimelítico

com

(b) pelo menos um poliéter da fórmula estrutural geral (I):



em que

R é um radical alquilenos C_4 e n é selecionado, adequadamente, de modo que o poliéter (b) tenha um peso molecular ponderal médio de 1.000 a 2.900 g/mol,

em que uma razão molar de (a) para (b) varia de 0,45/1 a 0,55/1 e o produto de reação à base de poliéter tem um número de acidez de 10 a 30 mg KOH/g.

8. Uso de um produto de reação como definido na reivindicação 7, caracterizado pelo fato de ser em um material de revestimento de base para melhorar a adesão e a resistência ao impacto de lascas de pedras de um sistema de pintura produzido a partir de um material de revestimento de base aquoso pigmentado.

9. Método para produção de um sistema de pintura de multirrevestimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(1) aplicar o material de revestimento de base como definido na reivindicação 1 a um substrato,

(2) formar um revestimento de base a partir do material de revestimento de base,

(3) aplicar um material de revestimento transparente ao revestimento de base resultante e, subsequentemente,

(4) curar o revestimento de base juntamente com o revestimento transparente.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o substrato é um substrato metálico revestido com um eletrorevestimento curado, e todos os revestimentos aplicados ao eletrorevestimento são curados em conjunto.

11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o substrato é um sistema de pintura de multirrevestimento que apresenta defeitos.

12. Sistema de pintura de multirrevestimento, caracterizado pelo fato de que é produzido pelo método como definido na reivindicação 9.

13. Sistema de pintura de multirrevestimento de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que é produzido pela formação dos defeitos no sistema de pintura de multirrevestimento como um resultado de influências mecânicas externas.