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

(11) **PI 9913799-2 B1**

BRPI9913799B1

(22) Data de Depósito: 09/09/1999
(45) Data da Concessão: 07/02/2012
(RPI 2144)

(51) Int.Cl.:
C07C 67/08
C07C 69/003
C07C 69/013
C07C 69/02
C07C 69/025
C07C 69/03
C07C 69/34
C07C 69/347
C07C 69/36
C07C 69/40
C07C 69/42
C07C 69/44
C07C 69/48
C07C 69/50
C07C 69/52
C07C 69/527
C07C 69/60
C07C 69/675
C08G 18/42
C08G 18/68
C08G 18/79
C08G 18/80

(54) Título: **PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ.**

(30) Prioridade Unionista: 18/09/1998 US 09/156254

(73) Titular(es): Eastman Chemical Company, Hexion Specialty Chemicals, Inc., Mcwhorter Technologies, INC., Momentive Specialty Chemicals Inc., Resolution Specialty Materials LLC

(72) Inventor(es): Franklin Paul Spitler, John Michael Bronk, Kamlesh P. Panandiker

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ".

A presente invenção diz respeito a composições de revestimento em pó que podem ser curadas em temperaturas baixas com ou sem o uso de um catalisador de uretano. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito a oligoésteres terminados em hidroxila ramificados, que quando reticulados fornecem propriedades de desempenho melhoradas em baixas temperaturas de cura e que não liberam agentes bloqueadores do reticulador para o ambiente.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As composições de revestimento em pó termocuráveis são bem conhecidas na técnica e são amplamente usadas como revestimentos para aparelhos elétricos, bicicletas, móveis de jardim, acessórios para a indústria automotiva, partes metálicas em geral e outros. Os pós termocuráveis consistem em uma mistura de uma resina primária e um ou mais reticuladores, frequentemente chamados de agentes endurecedores ou de cura. O método geral associado com a tecnologia de revestimento em pó é para formular um revestimento de componentes sólidos, misturá-los, dispersar os pigmentos (e outros componentes insolúveis) em uma matriz dos componentes aglutinadores principais e pulverizar a formulação em um pó. Tanto quanto possível, cada partícula contém todos os ingredientes na formulação. O pó é aplicado ao substrato, usualmente, mas não limitado a um metal e fundido até uma película contínua por cozimento.

As composições que incluem compostos de poli-hidróxido orgânico e são bloqueadas incluindo os poli-isocianatos internos ou auto-bloqueados, e que sejam sólidas na temperatura ambiente, são agentes de aglutinação importantes para revestimentos em pó termicamente reticuláveis

(ver, por exemplo, as Patentes U.S. 3.857.819 e 4.375.539). Comum a estes sistemas é a desvantagem de que, durante a reticulação térmica, os compostos usados como agentes bloqueadores, excluindo-se os agentes auto/internamente bloqueados, desprendem-se e escapam para o ambiente. Portanto, durante a cura e a reticulação, precauções especiais devem ser tomadas para purificar o ar residual e/ou para recuperar o agente bloqueador por razões de ecologia e higiene do trabalho.

A eliminação de emissões da cura dos revestimentos em pó foi tentada com o uso de endurecedores de revestimento em pó de poliuretano (PUR) contendo o grupo uretdiona, isentos de agente bloqueador. Nestas composições, a reticulação ocorre com a clivagem térmica dos grupos de uretdiona. (Ver, por exemplo, as Patentes U.S. 5.621.064 e 4.413.079). Tipicamente, as películas produzidas com estes tipos de reticuladores de uretdiona, entretanto, não têm propriedades ótimas de película tais como dureza, flexibilidade, resistência a solvente, resistência a corrosão, resistência a intempérie e brilho.

Um outro problema com as composições de revestimento em pó e que estas frequentemente têm baixas temperaturas de transição vítrea (T_g) e irão aglomerar ou sinterizar quando armazenadas em temperaturas elevadas por uma duração prolongada de tempo. Este fenômeno causa um problema de aplicação quando a composição de revestimento em pó retirada da armazenagem está aglomerada e requer remoagem, que pode ou não permitir a aplicação de um revestimento em pó tendo um tamanho de partícula a adequado.

É um objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó que tenha uma temperatura de transição vítrea relativamente alta e que resistirá à aglomeração durante a armazenagem.

É um objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó que maximizará as propriedades de película tais como

dureza, flexibilidade, resistência a solvente, resistência a corrosão, resistência a intempéries e brilho, ainda fornecerá também uma composição de revestimento com uma temperatura de transição vítrea relativamente alta.

É um outro objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó que possa ser curada em temperaturas tão baixas quanto 160°C sem o uso de uma quantidade eficaz de catalisador de uretano ou em temperaturas menores do que cerca de 160°C com o uso de uma quantidade eficaz de catalisador de uretano tal como 1,5-diazabiciclo(4,3,0)non-5-eno, 1,8-diazabiciclo(5,4,0)undec-7-eno, dilaurato de dibutilestanho, ácido butano estanóico, óxido de dibutilestanho e outros conhecidos na técnica.

É ainda um outro objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó de termocura que inclua reticuladores que não liberem um agente bloqueador no ambiente durante a cura.

É um outro objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó com desempenho de curva *0T* e planos de cura acelerada em temperaturas maiores do que cerca de 160°C que são exigências típicas para aplicações de revestimento de bobina.

É um outro objetivo da invenção fornecer uma composição de revestimento em pó com uma viscosidade de fusão desejada.

Outros objetivos, vantagens, aspectos e características da presente invenção tornar-se-ão mais evidentes na consideração da seguinte descrição e das reivindicações anexas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece uma composição de revestimento em pó que não aglomerará facilmente durante a armazenagem e que possa ser curada em temperaturas tão baixas quanto 160°C sem o uso de um catalisador de uretano e em temperaturas menores do que cerca de 160°C com o uso de catalisador de uretano. Além disso, a presente invenção tem uma vantagem adicional de utilizar agentes de reticulação que quando não bloqueados não

liberam agentes bloqueadores no ambiente. A composição de revestimento em pó da invenção compreende uma combinação única de um poliol de oligoéster ramificado e um agente de reticulação que quando curado resulta em um revestimento com dureza, flexibilidade, resistência a solvente, resistência a corrosão, resistência as intempéries e brilho desejáveis. O poliol de oligoéster ramificado tem uma combinação única de estrutura ramificada, peso molecular médio numérico, número de hidroxila e número de ácido que fornece uma temperatura de transição vítrea relativamente alta e portanto resistência a aglomeração. Quando o poliol de oligoéster ramificado mais recente é curado com uma uretdiona, a combinação de poliol de oligoéster ramificado e uretdiona fornece um revestimento com boas características de desempenho sem a produção de compostos orgânicos voláteis (VOCs) com ou sem o uso de catalisadores de uretano. A invenção fornece um aumento na reatividade e alto índice de cura em temperaturas inferiores sem VOCs e sem sacrificar a estabilidade de armazenagem devido à aglomeração ou sinterização.

O poliol de oligoéster ramificado têm uma T_g de pelo menos cerca de 40°C a cerca de 80°C, um peso molecular médio numérico de cerca de 1000 a cerca de 7500 daltons, uma funcionalidade de hidroxila de cerca de 1,5 a cerca de 5,0, um número de hidroxila de cerca de 15 a cerca de 250 e um número de ácido de cerca de 1 a cerca de 25 e em uma aspecto muito importante, um número de ácido de cerca de 5 a cerca de 7. Em um outro aspecto importante, o oligoéster ramificado terá uma viscosidade de cerca de 20 a cerca de 90 poise a cerca de 200°C.

A composição de revestimento em pó da invenção compreende o poliol de oligoéster ramificado e agente de reticulação de revestimento em pó de uretdiona, cada um em quantidades relativas que sejam eficazes para fornecer composições de revestimento reticulada com uma dureza ao lápis de pelo menos cerca de HB, uma resistência ao impacto

direto de pelo menos cerca de 9 N.m e uma resistência ao impacto reverso de pelo menos cerca de 9 N.m em uma espessura de aglutinante de cerca de 20 a cerca de 102 μm quando a cura é conduzida em temperaturas abaixo de cerca de 160°C e até cerca de 350°C. A composição de revestimento em pó da invenção que compreende o poliol de oligoéster ramificado e uretdiona tem uma Tg de cerca de 40°C a cerca de 80°C. Em um aspecto importante, a composição de revestimento em pó compreende cerca de 40 a cerca de 97 por cento em peso do oligoéster terminado em hidroxila ramificado, com base no peso de poliol de oligoéster ramificado e de agente de reticulação.

O poliol de oligoéster ramificado pode ser sintetizado formando-se um diol de oligoéster terminado em hidroxila, geralmente linear pela reação de um diol e um diácido e depois reagindo-se o diol de oligoéster terminado em hidroxila resultante com menos do que uma quantidade estequiométrica (em relação às hidroxilas no oligoéster) de um poliácido que tenha uma funcionalidade de carboxila de pelo menos cerca de 3. Esta quantidade menos do que estequiométrica fornece alguns grupos carboxila para o oligômero, porém o seu propósito mais importante é, no geral, fornecer a ramificação complexa do poliol de oligoéster, de modo que as cadeias oligoméricas estendam-se em alguns casos, de toda a funcionalidade carboxila do poliácido e alguns dos poliácidos sejam interconectados pelas cadeias oligoméricas. Em um aspecto importante, a funcionalidade de carboxila do poliácido reagido com o oligoéster não é mais do que cerca de 15 % dos equivalentes da quantidade estequiométrica de equivalente carboxila necessária para reagir com todos os grupos hidroxila do oligoéster. Em um aspecto importante, a razão do diol de oligoéster terminado em hidroxila para o triácido é de cerca de 9,0:1 a cerca de 30:1, preferivelmente de cerca de 10:1 a cerca de 20:1.

Em um aspecto importante da invenção, o diol terminado em hidroxila é o produto de reação de um diol alifático (cadeia aberta ou

cicloalifático) e um diácido aromático, haleto de diácido ou anidrido de diácido, tais como o ácido tereftálico, que fornece um diol de oligoéster terminado em hidroxila tendo grupos aromáticos. Alternativamente neste aspecto, o ácido pode ser um diácido de cadeia reta ou um anidrido de diácido ou um haleto de diácido cicloalifáticos e o diol pode ser hidroquinona para fornecer o oligoéster com monômeros aromáticos junto da sua cadeia principal.

Em um outro aspecto importante, o diol usado para o diol de oligoéster é um diol alifático de cadeia reta ou cicloalifático e o diácido é um diácido, anidrido de diácido ou haleto de diácido cicloalifáticos, cujos monômeros fornecem um diol de oligoéster tendo grupos cicloalifáticos.

Já em um outro aspecto, se o diácido, anidrido ou haleto de diácido e o diol usados para fabricar o diol de oligoéster forem ambos de cadeia reta, um monômero aromático tendo funcionalidades de hidroxila e carboxila pode ser usado para melhorar as propriedades da última composição de revestimento. Estes monômeros aromáticos tendo funcionalidades hidróxi e de carboxila incluem os ácidos orto, meta e paraidroxibenzóico. Embora não se pretenda estar ligado a qualquer teoria, parece que a combinação de anel e cadeia reta ou a combinação cicloalifática aromática fornece propriedades de película desejadas.

O diol de oligoéster terminado em hidroxila é o produto de reação do excesso de diol com um diácido. O diol pode ser um ou mais dióis selecionados do grupo que consiste de neopentil glicol, 1,6 hexano diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4 ciclo-hexanodimetanol, dietilenoglicol, 1,3 propanodiol, bisfenol A hidrogenado, 2,3,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, etileno glicol, propileno glicol, 2,4-dimetil-2-etilexano-1,3-diol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, tiodietanol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-xililenodiol, bisfenol A etoxilado, éster diol 204 (Union Carbide), 3-hidróxi-

2,2-dimetilpropionato, unoxol 6 diol, metil propanodiol, 2-metil-1,3-propano diol, hidroxipivalato de hidroxipivalila (HPHP), vinil ciclo-hexanodiol, dipropileno glicol, dióis de éster, ácido dimetilol propiônico (DMPA) e misturas destes.

Os ácidos/anidridos/haletos de ácido aromáticos usados na invenção são selecionados do grupo que consiste de ácido tereftálico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido dimetil tereftálico, naftaleno dicarboxilato, ácido tetracloroftálico, éster bisglicólico de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido t-butil isoftálico e misturas destes.

Os ácidos/anidridos/haletos de ácido alifáticos utilizáveis na presente invenção são selecionados do grupo que consiste de ácido fumárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanóico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido itacônico, ácidos graxos diméricos, anidrido maleico, anidrido succínico, ácido clorêndico, ácido diglicólico, ácido nádico e misturas destes.

Os ácidos/anidridos/haletos de ácido cicloalifáticos usados na invenção podem incluir ácidos/anidridos tais como diácido de 1,4-ciclo-hexano, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, anidrido hexaidroftálico, dicarboxilato de dimetil ciclo-hexano e misturas destes. As misturas destes compostos também podem ser usadas para a preparação dos dióis de éster.

Os dióis aromáticos ou compostos diidróxi fenólicos que podem ser usados para fabricar o diol de oligoéster incluem hidroquinona, catecol, resorcinol, p,p'-diidróxi difenil metano, bisfenol A, p,p'-diidróxi difenil cetona, p,p'-diidroxidifenila e mistura destes. Tipicamente quando tais compostos de diidróxi do tipo fenólico são usados para fabricar dióis de oligoéster, catálise básica é tipicamente requerida.

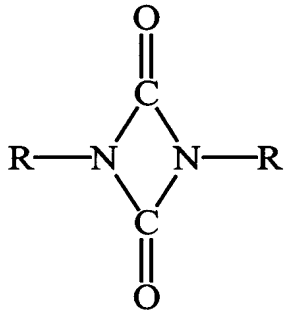
A reação que forma o diol de oligoéster terminado em hidroxila é conduzida durante um tempo e a uma temperatura eficazes em fornecer um diol de oligoéster que tenha um peso molecular médio numérico

na faixa de cerca de 400 a cerca de 1500 daltons e depois a reação é diminuída esfriando-se a cerca de 170°C até cerca de 200°C para fornecer o diol de oligoéster mais recente. No geral, a reação que fornece o diol de oligoéster é conduzida a uma temperatura de cerca de 240°C, durante cerca de 4 a cerca de 15 horas antes que a reação seja esfriada.

Este diol de oligoéster terminado em hidroxila de peso molecular relativamente baixo e depois reagido com o poliácido/anidrido/polióis ou misturas destes selecionados de ácido cítrico, anidrido piromelítico, anidrido trimelítico, trimetilolpropano, trimetioletano, pentaeritritol e ditrimetiolpropano. Em um aspecto importante da invenção, o poliácido ou triácido que é reagido com o diol de oligoéster terminado em hidroxila é um ácido aromático. A reação de ramificação é conduzida durante um tempo e a uma temperatura eficazes para fornecer o poliol de oligoéster ramificado aqui descrito. A reação que forma o poliol de oligoéster ramificado é conduzida em uma temperatura de cerca de 180°C a cerca de 240°C, durante cerca de 4 a cerca de 15 horas.

A uretdiona é um agente de reticulação importante na presente invenção. A quantidade de agente de reticulação na composição é eficaz para fornecer uma relação equivalente de grupos isocianato para grupos hidroxila de cerca de 0,5:1 a cerca de 1,8:1.

Em um aspecto importante da invenção, a uretdiona tem a seguinte estrutura:



onde R pode incluir compostos dos diisocianatos monoméricos tais como 4,4'-diisocianatodiciclo-hexilmetano, 1,4-diisocianatobutano, 1-isocianato-

3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclo-hexano, 1,3- e 1,4-fenileno diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, 2,4 e/ou 2,6-toluileno diisocianato, difenilmetano-2,4'- e/ou 4,4'-diisocianato, 1,3 e 1,4-diisocianatociclo-hexano, 1,6-diisocianatoexano, 1,10-diisocianatodecano, 2,2,4- e 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatoexano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano e outros conhecidos na técnica.

A estrutura da uretdiona é um resultado da dimerização catalítica de diisocianatos monoméricos, que são separados do monômero de isocianato em excesso não reagido na presença de um catalisador. Os grupos isocianato não reagidos da estrutura de uretdiona são depois estendidos em cadeia com dióis de éster. Uma estrutura de uretdiona típica pode ser o produto da dimerização de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil ciclo-hexano (diisocianato de isoforona; IPDI). A funcionalidade típica destes oligômeros é aproximadamente 2. O dímero de uretdiona conhecido é termicamente clivado na presença de um catalisador em temperaturas inferiores para produzir um revestimento em pó curado em um plano de temperatura de cozimento baixa. Os dímeros de uretdiona não catalisados clivam-se tipicamente em aproximadamente 160°C para reagir ainda com os grupos hidroxila do poliol de oligoéster ramificado formando-se uma composição de revestimento em pó curada. Os dímeros de uretdiona catalisados em um revestimento em pó clivam-se termicamente em temperaturas menores do que 160°C para reagir ainda com os grupos hidroxila do poliol de oligoéster ramificado formando-se uma composição de revestimento em pó curada.

A clivagem do anel de uretdiona na presença de reagentes funcionais em hidroxila é iniciada em temperaturas tão baixas quanto 160°C e a cura da composição de revestimento em pó processa-se sem a necessidade para uma quantidade eficaz de catalisadores de poliuretano. No geral, menos do que cerca de 0,02 por cento em peso de catalisador de uretano, com base

no peso da composição de revestimento em pó, não é eficaz para a catálise de uretano e não aumenta as taxas de reação. A uretdiona, quando misturada com poliol de oligoéster ramificado e curada, não emite nenhum volátil quando o anel de uretdiona se abre para gerar grupos isocianatos (NCO) para reticularem com grupos hidroxila do oligoéster ramificado, para dar revestimentos em pó curados. Em um aspecto importante, quando a uretdiona é usada como o agente de reticulação na composição, a composição contém de cerca de 3 a cerca de 60 por cento em peso de agente de reticulação de revestimento em pó de uretdiona, com base no peso do poliol de oligoéster ramificado e do agente de reticulação.

Em um outro aspecto importante, a presente invenção ainda fornece um processo para a preparação de composições de revestimento em pó em que o poliol de oligoéster ramificado preparado como aqui descrito é combinado com um agente de reticulação de revestimento em pó de uretdiona e opcionalmente com substâncias auxiliares convencionalmente usadas na fabricação de revestimentos em pó.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

DEFINIÇÕES

Como aqui usado "aglutinante de revestimento" é a porção polimérica de uma película de revestimento após o cozimento e após a reticulação.

"Veículo polimérico" significa todos os componentes poliméricos de resinosos no revestimento formulado; isto é, antes da formação de película. Os pigmentos e aditivos podem ser misturados com o veículo polimérico para fornecer uma composição de revestimento em pó formulada.

"Diol" é um composto com dois grupos hidroxila.

"Poliol" é um composto com dois ou mais grupos hidroxila.

"Diácido" é um composto com dois grupos carboxila.

"Poliácido" é um composto com dois ou mais grupos carboxila e pode ser um ácido ou anidrido de ácido.

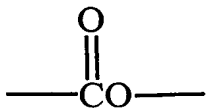
Uma "película" é formada pela aplicação da composição de revestimento em pó a uma base ou substrato e pela reticulação subsequente.

"Sinterizar" significa a perda de características de particulado do pó durante a armazenagem, o que resulta em grumos e aglomeração ou, em casos extremos, uma massa sólida. As quantidades de material que são usadas na composição da presente invenção são eficazes para fornecer um revestimento em pó que seja substancialmente não sinterizado.

"Substancialmente não sinterizado" significa que após a exposição de um pó a um dado conjunto de condições, após esfriamento, até a temperatura ambiente, este retém as suas características de particulado, com apenas uns poucos grumos que podem ser facilmente quebrados com pressão moderada.

Um "catalisador" é definido como um aditivo para uma resina/curativo ou composição de revestimento em pó em um nível de concentração desejável que acelere a reação química em uma temperatura e pressão prescritas. O tipo de catalisador usado pode ser descrito como um gás, líquido e/ou sólido. Um catalisador sólido pode ser montado sobre um suporte/carregador para fornecer um nível de concentração definido por peso de catalisador para um nível prescrito de atividade. Os catalisadores descritos não são limitados apenas às químicas de esterificação, transesterificação e cura de uretano.

"Poliéster" significa um polímero que tenha ligações



na cadeia principal do polímero. "Oligômero" significa um composto que, no geral, tem unidades monoméricas de repetição e é similar a um polímero, porém tem um peso médio numérico não maior do que cerca de 7500 daltons,

com ou sem unidades monoméricas de repetição. Um "polímero" terá um peso molecular médio numérico de mais do que cerca de 7500 daltons.

Número de ácido ou valor de ácido significa o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para a neutralização dos ácidos livres presentes em 1 g de resina.

"Número de hidroxila" ou "valor de hidroxila", que também é chamado de "valor de acetila" é um número que indica a extensão na qual uma substância pode ser acetilada; é o número de miligramas de hidróxido de potássio requerido para a neutralização do ácido acético liberado na saponificação de 1 g de amostra acetilada.

RESINA DE OLIGOÉSTER TERMINADA EM HIDROXILA RAMIFICADA

Tanto a Tg quanto a viscosidade de fusão da resina são enormemente influenciadas pela escolha de monômeros. Em um aspecto importante da invenção, a resina de oligoéster terminada em hidroxila ramificada é fabricada por um processo de dois estágios. Em um estágio, um diol de oligoéster terminado em hidroxila é preparado e em dois estágios, um poliol de oligoéster terminado em hidroxila é formado.

ESTÁGIO UM: No estágio um, um diol de oligoéster terminado em hidroxila é formado através da reação de esterificação ou de condensação de um excesso molar estequiométrico de um diol (em relação às carboxilas no ácido) com um ácido dicarboxílico, anidrido de ácido dicarboxílico ou haleto de ácido dicarboxílico tal como um cloreto ácido.

(1) Os dióis que podem ser usados na reação podem ser selecionados do grupo que consiste de neopentil glicol, 1,6 hexano diol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, dietileno glicol, 1,3-propanodiol, bisfenol A hidrogenado, 2,3,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol, etileno glicol, propileno glicol, 2,4-dimetil-2-etilexano-1,3-diol, 2-etil-2-isobutil-1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-

pentanodiol, tiodietanol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-xililenodiol, bisfenol A etoxilado, diol de éster 204 (Union Carbide), 3-hidróxi-2,2-dimetilpropionato, unoxol 6 diol, metil propanodiol, 2-metil-1,3-propano diol, hidroxipivalato de hidroxipivalila (HPHP), vinil ciclo-hexanodiol, dipropileno glicol, dióis de éster, ácido dimetilol propiônico (DMPA) e misturas destes.

Os dióis aromáticos tais como hidroquinona, catecol, resorcinol, p,p'-diidróxi difenil metano, bisfenol A, p,p'-diidróxi difenil cetona, p,p'-diidroxidifenila e misturas destes, também podem ser reagidos com diácidos de cadeia reta ou cicloalifáticos.

(2) Diácidos aromáticos, diácidos alifáticos e/ou diácidos cicloalifáticos ou anidridos ou haletos de ácido podem ser usados para fabricar os dióis terminados em hidroxila.

Em um aspecto importante, o ácido/anidrido/haleto de ácido aromáticos são selecionados do grupo que consiste de ácido tereftálico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido dimetil tereftálico, naftaleno dicarboxilato, ácido tetracloroftálico, éster bisglicólico de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido t-butil isoftálico e misturas destes ou seus haletos de ácido.

O ácido/anidrido/haleto de ácido alifáticos que podem ser usados na invenção incluem ácido fumárico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanóico, ácido glutárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido itacônico, ácidos graxos diméricos, anidrido maleico, anidrido succínico, ácido clorêndico, ácido diglicólico, ácido nádico e misturas destes.

O ácido/anidrido/haleto de ácido cicloalifáticos que podem ser usados na invenção incluem ácidos/anidridos tais como diácido de 1,4-ciclo-hexano, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, anidrido hexaidroftálico, dicarboxilato de dimetil ciclo-hexano e misturas destes.

As misturas destes compostos também podem ser usadas para a preparação dos dióis de éster como intermediários funcionais mistos. Os

dióis de éster são aqueles preparados de uma maneira conhecida a partir de lactonas e de álcoois diídricos como moléculas de partida através de uma reação de abertura de anel. A preparação dos dióis de éster podem incluir lactonas tais como β-propiolactona, γ-butirolactona, γ- e delta-valerolactona, ε-caprolactona, 3,5,5- e 3,3,5-trimetilcaprolactona ou misturas destes. As moléculas de partida adequadas incluem os álcoois diídricos listados.

Em um aspecto muito importante da invenção, o ácido aromático é um ou mais dos ácidos aromáticos selecionados do grupo que consiste de ácido tereftálico (TPA), ácido isoftálico (IPA) e ácido t-butil isoftálico. Estes são reagidos com um diol alifático ou cicloalifático tal como neopentil glicol, 1,6 hexano diol, 2-butil-2-etil, 1,3-propanodiol e 1,4-ciclo-hexano dimetanol.

O componente de diol e o componente de diácido estão, cada um, presentes em quantidades eficazes para fornecer a composição de revestimento e o revestimento subsequente com as propriedades descritas. Em um aspecto importante da invenção, a combinação de neopentil glicol e 1,6 hexano diol em uma relação molar de cerca de 4,0:1 a cerca de 7,0:1, preferivelmente de cerca de 5,6:1 é reagida com TPA, IPA ou ácido t-butil isoftálico fornece uma composição de revestimento com uma Tg aceitável.

A reação para se obter o diol de oligoéster terminado em hidroxila pode ser conduzida a cerca de 240°C, por cerca de 4 a cerca de 15 horas e depois é esfriada para se obter o produto, no geral linear tendo a Mn de cerca de 400 a cerca de 1500 daltons. Se um ácido alifático é reagido com um composto aromático de diidroxila tal como hidroquinona, catecol, resorcinol, p,p'-diidróxi difenil metano, bisfenol A, p,p'-diidróxi difenil cetona, p,p'-diidroxidifenila e mistura destes, o uso de catalisadores básicos é tipicamente requerido.

ESTÁGIO DOIS: No estágio dois, o diol de oligoéster terminado em hidroxila preparado no estágio um é reagido para formar um

poliol de oligoéster terminado em hidroxila ramificado. Em um aspecto importante da invenção, o oligoéster terminado em hidroxila preparado no estágio um é reagido com um poliácido/anidridos ou combinação de poliácidos/anidridos que sejam pelo menos um triácido. O triácido ou a combinação de triácidos são selecionados do grupo que consiste de anidrido trimelítico (TMA) e ácido cítrico. Em um aspecto muito importante, o triácido é um ácido aromático tal como o anidrido trimelítico.

Em um aspecto importante da invenção, o oligoéster terminado em hidroxila ramificado resultante tem uma funcionalidade de hidroxila de cerca de 1,5 a cerca de 5,0, um número de hidroxila de cerca de 15 a cerca de 250, um valor de ácido de cerca de 1 a cerca de 25 e um peso molecular médio numérico na faixa de cerca de 1000 a cerca de 7500 daltons. O oligoéster terminado em hidroxila ramificado tem uma Tg de pelo menos cerca de 40°C e em um aspecto importante de cerca de 40°C a cerca de 80°C. Em um aspecto muito importante, a relação do oligoéster terminado em hidroxila para o poliácido é de cerca de 9,0:1 a cerca de 30:1.

AGENTES DE RETICULAÇÃO

RETICULADORES DE URETDIONA: em um aspecto importante da invenção, o reticulador de uretdiona é um isocianato internamente bloqueado ou um dímero de um isocianato. Os exemplos de reticuladores de uretdiona aceitáveis para o uso na presente invenção incluem Crelan LS2147 (Bayer) e Alcure 4147 (McWhorter Technologies). A preparação de agente de reticulação de uretdiona fornece uma funcionalidade NCO média, com base nos grupos NCO livres, de cerca de 1,9. O teor de NCO livre é tipicamente menor do que cerca de 1 %. Em um aspecto muito importante, a composição de revestimento em pó incluirá cerca e 3 a cerca de 60 por cento em peso de agente de reticulação de uretdiona, com base no peso do poliol de oligoéster terminado em hidroxila ramificado e do agente de reticulação.

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DO PÓ TERMOCURÁVEL

Para a preparação das composições em pó termocuráveis, a resina de oligoéster terminado em hidroxila ramificado, o agente de reticulação e várias substâncias auxiliares convencionalmente usadas para a fabricação de revestimentos e tintas em pó são homogeneamente misturados. Esta homogeneização é realizada, por exemplo, pela fusão do oligoéster, do agente de reticulação e das várias substâncias auxiliares a uma temperatura dentro da faixa de cerca de 70° a cerca de 130°C, preferivelmente em uma extrusora, por exemplo, uma extrusora Buss-Ko-Kneader ou uma extrusora de rosca dupla do tipo Werner-Pfleiderer ou Baker Perkins. O extrudado é então deixado para esfriar, é moído e peneirado para se obter um pó adequado para a aplicação eletrostática ou de leito fluidizado.

Um outro fator que afeta a viscosidade e o fluxo é o nível de pigmentação e de cargas no sistema. Os níveis altos de pigmentação e/ou cargas depreciam o fluxo do sistema pelo aumento da viscosidade de fusão. Os pigmentos orgânicos de tamanho de partícula fino tais como negro de fumo, azul de ftalocianina e quinacridonas causam um aumento significante na viscosidade de fusão mesmo em níveis baixos.

As substâncias auxiliares que podem ser adicionadas às composições de pó termocuráveis de acordo com a invenção incluem compostos absorvedores de luz ultravioleta tais como Tinuvin 900 (da CIBA-GEIGY Corp.), estabilizadores de luz com base em aminas estericamente impedidas (por exemplo Tinuvin 144 da CIBA-GEIGY Corp.), antioxidantes fenólicos (por exemplo, Irganox 1010 e Irgafos da CIBA-GEIGY Corp.), e estabilizadores do tipo fosfonita ou fosfito. Uma variedade de pigmentos também podem ser adicionados às composições em pó termocuráveis de acordo com a invenção. Os exemplos de pigmentos que podem ser utilizados na invenção são óxidos metálicos tais como dióxido de titânio, óxido de ferro, óxido de zinco e outros, hidróxidos metálicos, pós metálicos, sulfetos,

sulfatos, carbonatos, negro de fumo, azuis de ferro, vermelhos orgânicos, amarelos orgânicos, marrons orgânicos e outros. As substâncias auxiliares também podem incluir agentes de controle de fluxo, tais como Resiflow PV5 (da WORLEE), Modaflow 3 e 2000 (da MONSANTO), Acronal 4F (da BASF), Resiflow P-67 (da Estron), plastificantes, tais como ftalato de diciclo-hexila, fosfato de trifenila, auxiliares de moagem e agentes desgaseificantes, tais como benzoína. Os exemplos de cargas são carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, *fixe blanc*, baritas, silicatos, talco, argila da China e outros. Estas substâncias auxiliares são adicionadas em quantidades convencionais, ficando entendido que se as composições em pó termocuráveis da invenção são usadas como revestimentos incolores, as substâncias auxiliares opacificantes devem ser omitidas.

Além disso, catalisadores de uretano também podem ser misturados com a composição em pó termocurável da invenção. Os catalisadores utilizáveis na presente invenção incluem 1,5-diazabiciclo(4,3,0)non-5-eno, 1,8-diazabiciclo(5,4,0)undec-7-eno, dilaurato de dibutilestanho, ácido butano estanóico, óxido de dibutilestanho, óxido estanoso e outros conhecidos na técnica.

As composições de revestimento em pó que são o assunto objeto da presente invenção são adequadas para serem aplicadas sobre artigos a serem revestidos por técnicas convencionais, porém não a elas limitadas, por exemplo, pela aplicação por meio de uma pistola de pulverização eletrostática ou tribostática; tecnologia Powder Cloud (Material Science Corporation) ou pela técnica bem conhecida de leito fluidizado. Em um aspecto importante, a composição da presente invenção pode ser usada para fornecer revestimentos muito finos.

Depois de ter sido aplicado sobre o artigo em questão, os revestimentos depositados são curados aquecendo-se em uma estufa. Em um aspecto importante, a cura sem catalisador é efetuada em uma temperatura

tão baixa quanto cerca de 160°C, durante cerca de menos do que 35 minutos de modo a se obter reticulação suficiente para fornecer as propriedades de revestimento descritas. Alternativamente, propriedades de revestimento desejáveis podem ser obtidas curando-se a uma temperatura de cerca de 200°C, durante cerca de 5 minutos, aquecendo-se a cerca de 180°C, durante cerca de 15 minutos e o revestimento de bobina aquecendo-se a cerca de 350°C, durante cerca de 40 segundos. A cura por aquecimento de infravermelho (IR) ou por indução também é aplicável. No aspecto da invenção onde catalisador de uretano é usado, propriedades de revestimento desejáveis podem ser obtidas curando-se a uma temperatura tão baixa quanto cerca de 130°C, durante cerca de 10 a cerca de 30 minutos.

Os seguintes exemplos ilustram métodos para realizar a invenção e devem ser entendidos como sendo ilustrativos e não limitantes do escopo da invenção que é definido nas reivindicações anexas.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

ESTÁGIO 1

PREPARAÇÃO DE OLIGÔMERO TERMINADO EM HIDROXILA

REAGENTES	PESO
Neopentil Glicol (Eastman)	805 g
1,6 hexanodiol (UBE)	161 g
Ácido Tereftálico (Amoco)	1145 g
Diidróxido de butilclorotina (Elf-Atochem)	2,1 g
Antioxidante (Weston 618-General Electric)	4,6 g

A mistura foi gradualmente aquecida a 205°C e depois processada a 240°C até um valor de ácido de 4 a 7 mg de KOH/grama de resina com um cone ICI e viscosidade de placa de 10 a 14 poise a 125°C. O número de hidroxila deste oligômero foi encontrado ser de cerca de 130 a 140 mg de KOH/grama de resina.

ESTÁGIO 2

PREPARAÇÃO DE OLIGOÉSTER RAMIFICADO TERMINADO EM HIDROXILA

O oligômero acima foi esfriado a 180°C e 153,5 g de anidrido trimelítico foram adicionados. A temperatura foi elevada para 210 a 215°C e vácuo foi lentamente aplicado durante um período de 50 minutos até que um vácuo de 58,4 a 61 cm de mercúrio fosse obtido. A reação foi monitorada coletando-se regularmente uma amostra e determinando-se o número de ácido e o cone ICI e a viscosidade de placa @ 200°C. Quando um cone ICI e uma viscosidade de placa de 50 a 60 poise e um valor de ácido de 4 a 10 mg de KOH/grama de resina foram obtidos, o fundido foi esfriado para 195°C e descarregado do frasco. A cor da resina foi quase incolor/transparente até um amarelo claro na cor. Outros exemplos do oligoéster ramificado terminado em hidroxila são mostrados na Tabela 1.

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS EM PÓ

Todos os oligoésteres foram feitos em um revestimento em pó branco, de alto brilho preparado como segue:

Resina de Oligoéster do Exemplo 1	1000 gramas
Alcure 4147 (McWhorter Technologies)	350 gramas
Modaflow 2000 (agente de nivelação de fluxo da Monsanto)	15 gramas
Benzoína (agente desgaseificante)	6 gramas
Dióxido de Titânio (DuPont R-960)	450 gramas

Todos os ingredientes acima são inicialmente misturados em um moinho de alta velocidade, tal como um misturador Welex, onde uma mistura homogênea é obtida. A mistura resultante foi processada através de uma extrusora de rosca dupla (ZSK 30 Werner-Phleider) com a Zona 1 a 80°C e a Zona 2 a 122°C. O fundido resultante foi descarregado sobre um

para de rolos de pressão esfriados a água, dos quais a chapa esfriada emergente foi grosseiramente moída antes da pulverização em um moinho de moagem de Brinkman. O pó resultante foi peneirado através de uma peneira de malha 100. Este revestimento em pó foi eletrostaticamente pulverizado sobre painéis de aço retificado. As propriedades físicas do revestimento em pó formulado são determinadas após 5 minutos de cura a 200°C, para espessura de película de 34 a 56 mícrons. A composição e os resultados de teste destes revestimentos em pó são dados na Tabela 2.

A Tabela 1 seguinte, contém exemplos de oligoésteres que são preparados pela mesma técnica como aquela apresentada no Exemplo 1.

TABELA 1

COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DOS OLIGOÉSTERES

Composição (gramas)	1	2	3	4	5	6	7
Neopentil Glicol	953	881	881	878	809	806	804
1,6 Hexano diol	--	80	80	80	161	160	160
Ácido Tereftálico	1145	1144	1144	1140	1145	1138	1135
Diidróxido de Butilclorotina	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26	2,26
Weston 618	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52	4,52
Anidrido Trimelítico	161,00	163,00	163,00	171,00	155,00	163,00	171,00
Total	2265,78	2274,78	2274,78	2275,78	2276,78	2273,78	2276,78
- H_2O	265,78	274,78	274,78	275,78	276,78	273,78	276,78
Rendimento	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00	2000,00
PROPRIEDADES DA RESINA							
Número de Ácido	10,1	8,3	7,2	9,5	5,2	7,4	9,3
Número de Hidroxila	60	55	62	65	64	64	64
Viscosidade ICI @ 200°C	55	62	62	57	52	55	61
Temperatura de Transição Vítrea °C	66	59	60	59	51	53	52
Peso Molecular Médio Numérico (GPC).	2950	3140	3666	3190	3123	3179	3042

TABELA 2

AVALIAÇÃO DA PELÍCULA DOS OLIGOÉSTERES

Resina	1	2	3	4	5	6	7	Controle 30-3000	Resina Competitiva 1	Resina Competitiva 2
Brilho 60 °	92	92	90	92	92	89	90	90	91	88
20°	82	80	72	76	77	75	76	76	78	66
Resistência ao Impacto em 0,454 kg										
Direta	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Reversa	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Atritos MEK* (50 atritos duplos)	4	4	4	3	3,5	4	4	3	3,5	3
Fluxo/Nivelamento**	6	6	6	6	6	6	6	7	4	2
Tempo de Gel 204°C s	89	90	83	77	94	80	77	92	98	47
Placa Inclinada a 45 Fluxo de Bola @ 191°C, MM	150	148	126	147	145	139	126	150	150	98

* Julgado visualmente em uma escala de 0 a 5 em que:
0 = muito mal
5 = excelente

** Padrões de fluxo PCI em uma escala de 1 a 10 em que:
1 = fluxo deficiente
10 = liso

Numerosas modificações e variações na prática da invenção são esperadas ocorrer por aqueles habilitados na técnica em consideração da descrição detalhada anterior da invenção. Consequentemente, tais modificações e variações são intencionadas a estarem incluídas dentro do escopo das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma composição de revestimento em pó, que quando aplicada a um substrato é eficaz para fornecer um revestimento curado que tenha uma temperatura Tg de pelo menos 40°C, uma dureza relativa ao lápis de pelo menos HB, uma resistência ao impacto direto de pelo menos 9 N.m e uma resistência ao impacto reverso de pelo menos 9 N.m a uma espessura de filme curado de 20,3 a 63,5 μm, caracterizado pelo fato de que compreende:

combinar um poliol de oligoéster terminado em hidroxila, ramificado com um agente de reticulação de uretdiona para fornecer a composição de revestimento em pó, em que o poliol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado, tem um índice de hidroxila na faixa de 15 a 250, um número de ácido de 1 a 25 e um peso molecular médio numérico na faixa de 1000 a 7500 daltons e sendo que o poliol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado é o produto da reação de um diol de oligoéster terminado em hidroxila e um poliácido ou anidrido que tenha uma funcionalidade de carboxila de pelo menos 3; e sendo que o agente de reticulação de uretdiona é eficaz para fornecer uma razão em equivalente de grupos isocianato para grupos hidroxila de 0,5:1,0 a 1,8:1 e o agente de reticulação de uretdiona está presente para curar a composição de revestimento em pó a uma temperatura de 160°C sem o uso de catalisador de uretano e em temperaturas menores do que 160°C, com o uso de catalisador de uretano.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão em equivalente do diol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado para o poliácido ou anidrido é de 9:1 a 30:1.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o diol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado é o produto de reação de um reagente de diol e um reagente de diácido,

selecionado do grupo que consiste em um ácido dicarboxílico alifático de cadeia aberta, um ácido dicarboxílico cicloalifático, um ácido dicarboxílico aromático, um anidrido de ácido dicarboxílico alifático de cadeia aberta, um anidrido de ácido dicarboxílico cicloalifático, um anidrido de ácido dicarboxílico aromático, um haleto de ácido dicarboxílico de cadeia aberta, um haleto de ácido dicarboxílico cicloalifático, um haleto de ácido dicarboxílico aromático, e misturas destes, sendo que a reação do reagente de diol e do reagente de diácido é conduzida por um tempo e a uma temperatura eficazes para fornecer o diol de oligoéster terminado em hidroxila tendo um peso molecular na faixa de 400 a 1500 daltons.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o reagente de diácido inclui um reagente de diácido aromático, sendo que o reagente de diácido aromático é um ácido aromático, um anidrido de ácido ou um haleto de ácido de ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido dimetil-tereftálico, naftaleno dicarboxilato, ácido tetracloroftálico, éster bisglicólico de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido t-butil-isoftálico e misturas destes.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o reagente de diácido inclui um reagente de diácido cicloalifático, sendo que o reagente de diácido cicloalifático é o ácido cicloalifático, o anidrido cicloalifático ou o haleto de ácido cicloalifático de ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido hexa-hidroftálico, ácido dimetil ciclo-hexano dicarboxílico e misturas destes.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o reagente de diol é selecionado do grupo que consiste em neopentil glicol, 1,6 hexano diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclo-hexano-dimetanol e misturas destes, o reagente de diácido é selecionado do grupo que consiste em um reagente de diácido aromático, um reagente de

diácido cicloalifático e misturas destes, sendo que o reagente de diácido aromático é o ácido aromático, o anidrido de ácido ou o haleto de ácido do ácido tereftálico, ácido ftálico, ácido dimetil-tereftálico, naftaleno dicarboxilato, ácido tetracloroftálico, éster bisglicólico de ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido t-butil isoftálico e misturas destes, e o reagente cicloalifático é o diácido cicloalifático, o anidrido cicloalifático ou o haleto de ácido cicloalifático de ácido 1,4-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclo-hexano dicarboxílico, ácido hexa-hidroftálico, ácido dimetil ciclo-hexano dicarboxílico e misturas destes.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o poliácido ou anidrido é pelo menos um triácido.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o poliol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado tem uma funcionalidade hidroxila de 1,5 a 5,0.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a reação que forma o diol de oligoéster terminado em hidroxila e ramificado é esfriada de 170°C a 200°C, para fornecer o diol de oligoéster com o peso molecular de 400 a 1500 daltons.

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ".

A presente invenção se refere a um processo para preparar composições de revestimento que podem ser curadas a baixas temperaturas com ou sem o uso de um catalisador de uretano. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito ao referido processo empregando polióis de oligoésteres terminados em hidroxila e ramificados que, quando reticulados, proporcionam propriedades de desempenho melhoradas a baixas temperaturas de cura e que não liberam agentes bloqueantes do reticulador para o meio ambiente. A composição de revestimento em pó da invenção inclui uma única combinação de um poliol de oligoéster ramificado e um agente de reticulação de uretdiona que quando curada resulta em um aglutinante de revestimento com dureza, flexibilidade, resistência a solvente, resistência a corrosão, resistência as intempéries e brilho desejáveis.