



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

(21) **PI0614825-5 A2**

(22) Data de Depósito: 16/08/2006
(43) Data da Publicação: 19/04/2011
(RPI 2102)



★ B R P I 0 6 1 4 8 2 5 A 2 ★

(51) Int.Cl.:

C08G 18/24

C08G 18/34

C08G 18/38

C08G 18/40

C08G 18/42

C08G 18/62

C08G 18/79

C09D 175/04

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO
CONTENDO UM POLIISOCIANATO E UM POLIOL**

(30) Prioridade Unionista: 17/08/2005 EP 05 107563.8,
30/08/2005 US 60/712,123

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

(72) Inventor(es): ANTONIUS JOSEPHUS VAN DER PUTTEN,
BEREND MULDER, POKON GANGULI

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006065355 de 16/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/020270 de 22/02/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO UM POLIISOCIANATO E UM POLIOL. A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento contendo um poliisocianato, um poliol, um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, um composto com funcionalidade tiol, e um ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons rr.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO UM POLIISOCIANATO E UM POLIOL**".

5 A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento contendo um poliisocianato, um polioliol, um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, um composto tiol-funcional, e um ácido carboxílico. A invenção refere-se também a um conjunto de porções para preparação da composição de revestimento e ao uso da composição.

10 A composição de revestimento do tipo mencionado acima é conhecida do pedido de patente européia EP 0454219 A. Este documento refere-se a poliuretanos produzidos através da reação catalisada entre um polioliol e um poliisocianato, e a composições de revestimento baseadas nestas misturas de reação. A reação é catalisada por um catalisador de estanho e/ou
15 bismuto que tenha sido complexado por reação com um excesso molar de um agente complexante selecionado entre compostos mercapto e/ou polifenóis. A composição pode conter um ácido volátil. Ácido fórmico e ácido acético são especificamente mencionados.

Embora revestimentos com propriedades aceitáveis possam ser
20 preparados a partir da composição conhecida, uma melhoria adicional do balanço das propriedades de velocidade de cura, vida de pote, e aparência dos revestimentos curados é desejável, em particular em casos onde um teor de não-voláteis alto ou muito alto e um baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC) é exigido. Por exemplo, o uso de um montante menor de
25 catalisadores de cura reduz o risco de defeitos de revestimento causados por solventes e/ou gases aprisionados. No entanto, isto leva a tempos de secagem mais longos e, também reduz a dureza dos revestimentos, com o risco de escorrimento e/ou captação de sujeira. Tempos de secagem mais longos são indesejáveis tendo em vista a grande produção de operações de
30 revestimento. Além disso, composições de revestimento com baixo VOC e que incluem uma alta carga de catalisador de cura para obtenção de um pequeno tempo de secagem estão sujeitas a estabilização de espuma no re-

vestimento que está sendo seco, levando a formação de pequenos orifícios na camada de revestimento seco. Pequenos orifícios prejudicam a aparência e durabilidade das camadas de revestimento. Assim, um balanço muito bom de alta velocidade de cura, longa vida de pote, baixo teor de VOC e boa aparência do revestimento curado não pode ser obtido com a composição de revestimento conhecida.

Assim, a invenção procura prover uma composição de revestimento tendo um balanço de propriedades favorável, isto é um baixo teor de solvente orgânico volátil na viscosidade de aplicação, uma alta velocidade de cura, e uma longa vida de pote, levando a revestimentos com boas propriedades de aparência, em particular baixa susceptibilidade a pequenos orifícios, e boa dureza. Além disso, a composição de revestimento deve também prover revestimentos curados que apresentem outras propriedades exigidas para acabamentos exteriores para veículos automotivos, como flexibilidade, resistência a arranhões, brilho, durabilidade, e resistência a produtos químicos e radiação UV.

A invenção atual fornece uma composição de revestimento contendo um poliisocianato, um poliol, um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato e grupos hidroxila, um composto com funcionalidade tiol, e um ácido carboxílico, em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π .

A composição de revestimento da invenção fornece um balanço favorável de propriedades, isto é um baixo teor de solvente orgânico volátil na viscosidade de aplicação, uma alta velocidade de cura, e uma longa vida de pote, levando a revestimentos com propriedades de boa aparência, em particular baixa susceptibilidade a pequenos orifícios, e boa dureza. Além disso, a composição de revestimento também fornece revestimentos curados que apresentam outras propriedades exigidas para acabamentos exteriores para veículos automotivos, como flexibilidade, resistência a arranhões, brilho, durabilidade, e resistência a produtos químicos e radiação UV.

Agentes de reticulação com funcionalidade isocianato adequados para uso na composição de revestimento são compostos com funciona-

lidade isocianato contendo pelo menos dois grupos isocianato. Preferivel-
 mente, o agente de reticulação com funcionalidade isocianato é um poliiso-
 cianato, como um di-, tri- ou tetraisocianato alifático, cicloalifático ou aromá-
 tico. Exemplos de diisocianatos incluem diisocianato de 1,2-propileno, diiso-
 5 cianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-
 butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisoci-
 anato de 2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diiso-
 cianato de ω,ω' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de
 1,2-cicloexano, diisocianato de 1,4-cicloexano, diisocianato de isoforona, 4-
 10 metil-1,3-diisocianatocicloexano, diisocianato de transvinilideno, diisocianato
 de dicicloexila metano-4,4'- (Desmodur[®] W), diisocianato de tolueno, diisoci-
 anato de 1,3-bis(isocianatometil) benzeno, xilileno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -
 tetrametil xilileno (TMXDI[®]), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil) benzeno,
 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil) benzeno, 4,4'-diisocianato-difenila, 3,3'-
 15 dicloro-4,4'-diisocianato-difenila, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianato-difenila, 3,3'-
 dimetóxi-4,4'-diisocianato-difenila, 4,4'-diisocianato-difenil metano, 3,3'-
 dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano, e diisocianatonaftaleno. Exemplos de
 triisocianatos incluem 1,3,5-triisocianatobenzeno, 2,4,6-triisocianatotolueno,
 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil) octano, e lisina triisocianato. Adutos e
 20 oligômeros de poliisocianatos, por exemplo biuretos, isocianuratos, alofana-
 tos, uretdionas, uretanos, e misturas dos mesmos são também incluídos.
 Exemplos desses oligômeros e adutos são o aduto de 2 moléculas de um
 diisocianato, por exemplo diisocianato de hexametileno ou diisocianato de
 isoforona, a um diol como etileno glicol, o aduto de 3 moléculas de diisocia-
 25 nato de hexametileno a 1 molécula de água (disponível com a marca regis-
 trada Desmodur N da Bayer), o aduto de 1 molécula de trimetilol propano a 3
 moléculas de diisocianato de tolueno (disponível com a marca registrada
 Desmodur L da Bayer), o aduto de 1 molécula de trimetilol propano a 3 mo-
 léculas de diisocianato de isoforona, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol a
 30 4 moléculas de diisocianato de tolueno, o aduto de 3 mols de diisocianato de
 m- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil xileno a 1 mol de trimetilol propano, o trímero de isoci-
 anurato de 1,6-diisocianatoexano, o trímero de isocianurato de diisocianato

de isoforona, o dímero de uretdiona de 1,6-diisocianatoexano, o biureto de 1,6-diisocianatoexano, o alofanato de 1,6-diisocianatoexano, e misturas dos mesmos. Além disso, (co)polímeros de monômeros com funcionalidade isocianato como isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropenil benzila são adequados para uso.

Exemplos de polióis adequados incluem compostos contendo pelo menos dois grupos hidroxila. Estes podem ser monômeros, oligômeros, polímeros, e misturas dos mesmos. Exemplos de oligômeros e monômeros com funcionalidade hidroxila são óleo de rícino, trimetilol propano, e dióis.

10 Dióis ramificados como os descritos no pedido internacional de patente WO 98/053013, por exemplo 2-butil-etil-1,3-propanodiol, podem ser mencionados em particular.

Exemplos de polímeros adequados incluem poliéster polióis, poliacrilato polióis, policarbonato polióis, poliuretano polióis, melamina polióis, e

15 misturas e híbridos dos mesmos. Esses polímeros são geralmente conhecidos do versado na técnica e estão comercialmente disponíveis. Poliéster polióis, poliacrilato polióis adequados, e misturas dos mesmos são por exemplo descritos no Pedido de Patente Internacional WO 96/20968 e no Pedido de Patente Européia EP 0688840 A. Exemplos de poliuretano polióis

20 adequados são descritos no pedido de Patente Internacional WO 96/040813.

Outros exemplos incluem resinas epóxi com funcionalidade hidroxila, resinas alquídicas, e polióis dendriméricos como os descritos no Pedido de Patente Internacional WO 93/17060. A composição de revestimento pode também conter compostos hidróxi-funcionais latentes como os compostos contendo grupos ortoéster bicíclico, espiro-ortoéster, silicato de espiro-orto, ou acetais de amida bicíclicos. Estes compostos e seu uso são descritos nos Pedidos de Patente Internacional WO 97/31073, WO 2004/031256, e WO 2005/035613, respectivamente.

Como mencionado acima, a composição de revestimento da invenção também inclui um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxia. Tais catalisadores são conhecidos dos versados na técnica. O catalisador é geralmente usado em um

30

montante de 0,001 a 10 % em peso, preferivelmente 0,002 a 5 % em peso, mais preferivelmente em um montante de 0,01 a 1 % em peso, calculado com base na matéria não volátil da composição de revestimento. Metais adequados no catalisador de base metálica incluem zinco, cobalto, manganês, zircônio, bismuto, e estanho. É preferível que a composição de revestimento inclua um catalisador de base estanho. Exemplos bem-conhecidos de catalisadores de base estanho são dilaurato de dimetil estanho, diversatato de dimetil estanho, dioleato de dimetil estanho, dilaurato de dibutil estanho, dilaurato de dioctil estanho, e octoato de estanho.

Compostos com funcionalidade tiol adequados incluem dodecil mercaptano, mercapto etanol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, metiltioglicolato, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercaptosuccínico, e cisteína. São também adequados ésteres de um ácido carboxílico tiol-funcional com um poliol, como ésteres de ácido 2-mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 2-mercaptopropiônico, ácido 11-mercapto-undecanóico, e ácido mercaptosuccínico. Exemplos desses ésteres incluem tetraquis (3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis (2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris (3-mercaptopropionato) de trimetilol propano, tris (2-mercaptopropionato) de trimetilol propano, e tris (2-mercaptoacetato) de trimetilol propano. Um outro exemplo desse composto consiste em um núcleo poliol hiperramificado baseado em um poliol de partida, por exemplo trimetilol propano e ácido dimetilol propiônico, que é subsequentemente esterificado com ácido 3-mercaptopropiônico e ácido isononanoico. Estes compostos são descritos no Pedido de Patente EP-A-0 448 224 e Pedido de Patente Internacional WO 93/17060.

Produtos de adição de H_2S a compostos epóxi-funcionais também fornecem compostos com funcionalidade tiol. Estes compostos podem ter uma estrutura da seguinte fórmula $T[(O-CHR-CH_2-O)_nCH_2CHXCH_2YH]_m$, com T sendo uma porção orgânica m valente, R sendo hidrogênio ou metila, n sendo um inteiro entre 0 e 10, X e Y sendo oxigênio ou enxofre, com a ressalva de que X e Y não sejam iguais. Um exemplo desse composto é comercialmente disponível da Cognis com a mar-

ca registrada Capcure® 3/800.

Outras sínteses para preparar compostos contendo grupos tiol-funcionais envolvem : uma reação de um halogeneto de arila ou alquila com NaHS para introduzir um grupo mercapto pendente nos compostos alquila e arila, respectivamente; a reação de um reagente de Grignard com enxofre para introduzir um grupo mercapto pendente na estrutura; a reação de um polimercaptano com uma poliolefina de acordo com uma reação nucleofílica, uma reação eletrofílica ou uma reação de radical; e a reação de dissulfetos.

Compostos preferidos com funcionalidade tiol são tetraquis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilol propano, e Capcure 3/800.

Em outro modo de realização da invenção os grupos tiol podem ser covalentemente ligados a uma resina. Tais resinas incluem resinas de poliuretano com funcionalidade tiol, resinas de poliéster com funcionalidade tiol, resinas poliméricas de poliadição com funcionalidade tiol, resinas de poliéter com funcionalidade tiol, resinas de poliamida com funcionalidade tiol, resinas de poliuréia com funcionalidade tiol, e misturas das mesmas. Resinas com funcionalidade tiol podem ser preparadas pela reação de H_2S com uma resina contendo grupo epóxi ou uma ligação carbono-carbono insaturada, uma reação entre uma resina com funcionalidade hidroxila e um ácido com funcionalidade tiol, e por uma reação de um polímero com funcionalidade isocianato e um álcool com funcionalidade tiol ou um composto di- ou polimercaptano.

O composto com funcionalidade tiol está geralmente presente em um montante de 0,001 a 10 % em peso, preferivelmente 0,002 a 5 % em peso, mais preferivelmente em um montante de 0,01 a 2 % em peso, calculado com base na matéria não volátil da composição de revestimento. O montante real de composto com funcionalidade tiol depende do tipo e montante do catalisador de base metálica empregado, do peso equivalente de tiol do composto com funcionalidade tiol, e do perfil de propriedades desejado da composição de revestimento. Em alguns modos de realização pode ser benéfico usar o composto com funcionalidade tiol em um montante tal

que a composição inclua um excesso molar de grupos tiol em relação aos átomos de metal do catalisador de base metálica.

Como mencionado acima, a composição de revestimento da invenção inclui um ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π . Exemplos de ácidos carboxílicos adequados são ácidos carboxílicos aromáticos, isto é ácidos carboxílicos em que o grupo ácido carboxílico é ligado a um anel aromático por meio de uma ligação covalente simples. Neste caso, o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com o sistema de elétrons π . O ácido carboxílico aromático pode ser um monoácido carboxílico ou um poliacido carboxílico. Exemplos adequados incluem ácido ftálico, ácido ftálico substituído com alquila e/ou alcóxi, hemiésteres de anidrido ftálico, hemiésteres de anidrido ftálico substituído com alquila e / ou alcóxi, ácido benzóico, ácido benzóico substituído com alquila e/ou alcóxi e misturas desses mono- e poliacidos carboxílicos aromáticos. Ácido benzóico é um ácido carboxílico aromático preferido.

Em outro modo de realização, o ácido carboxílico é um ácido carboxílico alfa-beta insaturado. Neste caso, o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com o sistema de elétrons π de uma ligação carbono-carbono dupla ou tripla. Exemplos de ácidos carboxílicos alfa-beta insaturados adequados são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido crotônico, ácido fumárico, ácido sórbico, ácido cinâmico e ácido maléico. Também adequados são hemiésteres de ácido fumárico e maléico como maleato de mono metila, maleato de mono etila, ou os fumaratos correspondentes.

Em um modo de realização, o ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π pode ser ligado a uma estrutura principal de polímero, como grupos de ácido carboxílico presentes em poliésteres em consequência de conversão incompleta durante a preparação do poliéster. Quando o grupo ácido carboxílico é ligado a uma estrutura principal de polímero de peso molecular mais alto, o efeito benéfico do ácido carboxílico se torna menos pronunciado,

possivelmente em consequência de impedimento estérico. Assim, se o ácido é ligado a uma estrutura principal polimérica, é preferível que o peso molecular médio numérico do polímero seja de até 1,000, ou até 800. O ácido carboxílico, adequadamente, é fornecido em forma não polimérica.

5 O ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π está geralmente presente em uma proporção de maior peso do que o catalisador de base metálica ou o composto com funcionalidade tiol. O montante real de ácido carboxílico depende do tipo e montante do catalisador de base metálica empregado, do tipo e montante do composto com funcionalidade tiol, do tipo e peso molecular do ácido carboxílico específico usado e do perfil de propriedades desejado da composição de revestimento. Exemplos de montantes de ácido carboxílico adequados são 0,1 a 18 % em peso, ou 0,2 a 10 % em peso, ou 0,5 a 5 % em peso, calculados com base na matéria não volátil da composição de revestimento.

10

15

Na composição de revestimento de acordo com a invenção a razão equivalente dos grupos com funcionalidade isocianato para grupos hidroxila adequadamente fica entre 0,5 e 4,0, preferivelmente entre 0,7 e 3,0, e mais preferivelmente entre 0,8 e 2,5. Geralmente, a razão em peso de ligantes com funcionalidade hidroxila para agentes de reticulação com funcionalidade isocianato na composição de revestimento, com base no teor de não voláteis fica entre 85 : 15 e 15 : 85, preferivelmente entre 70 : 30 e 30 : 70.

20

A composição de revestimento pode ser usada e aplicada sem um diluente volátil, em particular quando ligantes de baixo peso molecular, opcionalmente em combinação com um ou mais diluentes reativos são usados. Alternativamente, a composição de revestimento pode, opcionalmente, conter um solvente orgânico volátil. Preferivelmente, a composição de revestimento inclui menos de 500 g/l de solvente orgânico volátil com base na composição total, mais preferivelmente menos de 480 g/l, e no máximo da preferência 420 g/l ou menos. O teor de não voláteis da composição, usualmente referido como teor de sólidos, é, preferivelmente, superior a 50 % em

25

30

peso, com base na composição total, mais preferivelmente superior a 54 % em peso, e no máximo da preferência superior a 60 % em peso.

Exemplos de diluentes orgânicos voláteis adequados são hidrocarbonetos, como tolueno, xileno, Solvesso 100, cetonas, terpenos, como dipenteno ou olho de pinho, hidrocarbonetos halogenados, como diclorometano, éteres, como etileno glicol dimetil éter, ésteres, como acetato de etila, propionato de etila, acetato de n-butila ou ésteres de éter, como acetato de metoxipropila ou propionato de etoxietila. Podem, também, ser usadas misturas destes compostos.

Se for desejado, é possível incluir um ou mais dos assim chamados "solventes isentos" na composição de revestimento. Um solvente isento é um composto orgânico volátil que não participa de uma reação fotoquímica atmosférica para formar smog. Pode ser um solvente orgânico, mas leva tanto tempo para reagir com óxidos de nitrogênio na presença de luz solar que a Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental) dos Estados Unidos considera sua reatividade desprezível. Exemplos de solventes isentos que são aprovados para uso em tintas e revestimentos incluem acetona, acetato de metila, paraclorobenzotrifluoreto (comercialmente disponível com o nome Oxsol 100), e metil siloxanos voláteis. Acetato de butila terciário PE, está também sendo considerado um solvente isento.

Além dos componentes descritos acima, outros compostos podem estar presentes na composição de revestimento de acordo com a presente invenção. Esses compostos podem ser ligantes e/ou diluentes reativos, opcionalmente contendo grupos reativos que podem ser reticulados com os compostos com funcionalidade hidróxi e/ou agentes de reticulação com funcionalidade isocianato acima referidos. Exemplos desses outros compostos são resinas cetônicas, ácido de ésteres aspargílico e compostos amino-funcionais latentes ou não latentes como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundárias, e poliaminas. Estes e outros compostos são conhecidos do versado na técnica e são mencionados entre outros na US 5 214 086.

A composição de revestimento pode, ainda, conter outros ingre-

dientes, aditivos ou auxiliares comumente usados em composições de revestimento, como pigmentos, corantes, tensoativos, auxiliares de dispersão de pigmentos, agentes de nivelamento, umectantes, agentes antiformação de crateras, antiespumantes, agentes antiescorrimento, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, absorvedores de UV, antioxidantes, e cargas.

Como é usual com composições de revestimento contendo um ligante com funcionalidade hidróxi e um agente de reticulação com funcionalidade isocianato, a composição de acordo com a invenção tem uma vida de pote limitada. Assim, a composição é adequadamente fornecida como uma composição multicomponente, por exemplo como uma composição bicomponente ou como uma composição tricomponente. Portanto, a invenção refere-se também a um conjunto de porções para preparação da composição de revestimento incluindo :

- a) um módulo de ligante contendo um poliol,
- b) um módulo de agente de reticulação contendo um poliisocianato, e
- c) opcionalmente, um módulo de diluente contendo um solvente orgânico volátil,

em que o catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato e grupos hidroxila, o composto com funcionalidade tiol, e o ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π estão distribuídos, individualmente ou em combinação, ao longo de um ou mais dos módulos. Em um modo de realização preferido, o catalisador de base metálica, o composto com funcionalidade tiol, e o ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π estão distribuídos, individualmente ou em combinação, ao longo de um ou mais dos módulos a) e c). O fornecimento dos componentes da composição na forma de um conjunto de porções possui a vantagem adicional de que os componentes podem ser fornecidos nas razões molares exigidas. Assim, o risco de erros causados por razões de misturas incorretas dos componentes individuais é minimizado.

A composição de revestimento da invenção pode ser aplicada a qualquer substrato. O substrato pode ser, por exemplo, metal, por exemplo, ferro, aço, e alumínio, plástico, madeira, vidro, material sintético, papel, couro, ou outra camada de revestimento. A outra camada de revestimento pode ser composta da composição de revestimento da corrente invenção ou pode ser uma composição de revestimento diferente. As composições de revestimento da corrente invenção mostram utilidade particular como vernizes, revestimentos de base, revestimentos pigmentados de topo, primers e cargas. Quando a composição de revestimento da invenção é um verniz, este é, preferivelmente, aplicado sobre um revestimento de base que confere cor ou efeito. Nesse caso, o verniz forma a camada de topo de um revestimento tipo laca multicamada como o tipicamente aplicado ao exterior de automóveis. O revestimento de base pode ser um revestimento de base aquoso ou em solvente.

As composições de revestimento são adequadas para revestimento de pontes, tubulações, plantas industriais ou edifícios, instalações de óleo e gás, ou navios. As composições são particularmente adequadas para acabamento e reacabamento de automóveis e grandes veículos de transporte, como trens, caminhões, ônibus e aviões.

A composição de revestimento aplicada pode ser curada muito eficazmente em uma temperatura de , por exemplo, 0-60°C. Se for desejado, a composição de revestimento pode ser curada em estufa, por exemplo em uma temperatura na faixa de 60-120°C. Alternativamente, a cura pode ser auxiliada por radiação de infravermelho (próximo). Antes da cura em temperatura elevada, a composição de revestimento aplicada pode, opcionalmente, ser submetida a uma fase de "flash-off".

Deve ser entendido que o termo composição de revestimento, neste contexto, também inclui seu uso como composição adesiva.

EXEMPLOS

Abreviações e matérias-primas usadas:

Trigonox B Um iniciador de polimerização baseado em peróxido da Akzo Nobel Chemicals

Solução BYK 331 Uma mistura consistindo em 10 % em peso de BYK 331, um aditivo de silicone da BYK Chemie, e 90 % em peso de acetato de n-butila

- 5 Tinuvin 1130 Absorvedor de UV da Ciba Specialty Chemicals
 Tinuvin 292 Um estabilizador de luz da Ciba Specialty Chemicals
 Solvente Uma mistura de acetato de n-butila e metil isoamil cetona na razão em peso 72/16

Solução DBTL Uma mistura consistindo em 10 % em peso de dilaurato de dibutil estanho e 90 % em peso de acetato de n-butila.

- 10 PTMP Tetraquis 3- mercaptopropionato de pentaeritritol
 Solução de ácido benzóico Uma mistura consistindo em 12 % em peso de ácido benzóico, 72 % em peso de acetato de n-butila, e 12 % em peso de metil isoamil cetona

- 15 Solução de ácido acético Uma mistura consistindo em 12 % em peso de ácido acético, 72 % em peso de acetato de n-butila, e 12 % em peso de metil isoamil cetona

- 20 Endurecedor Uma mistura consistindo em 70 % em peso de Tolonate HDL-LV, o trímero de isocianurato de hexametileno diisocianato da Rhodia, e 15 % em peso de acetato de n-butila, e 15 % em peso de 3-etóxi propionato de etila

PREPARAÇÃO DE UM POLIÉSTER POLIOL

- 25 Em um vaso de reação equipado com um agitador, um sistema de aquecimento, um termopar, uma coluna de recheio, um condensador, e um separador de água foram colocadas 440 partes em peso de trimetilol propano, 170 partes em peso de anidrido hexaidroftálico, e 390 partes em peso de Edenor V85. Além disso, um montante de 1 % em peso, calculado em relação aos blocos de construção, de ácido fosfórico aquoso a 85 % em peso foi acrescentado como catalisador. Sob atmosfera de gás inerte a temperatura foi aumentada gradualmente até 240°C. A água de reação foi destilada em uma vazão tal que a temperatura no topo da coluna não excedesse
- 30 102°C. A reação continuou até obtenção de um poliéster tendo um valor de hidroxila de 306 mg KOH/g.

PREPARAÇÃO DE UM POLIACRILATO POLIOL

Em um vaso de polimerização um poliacrilato polioliol foi preparado em acetato de n-butila a partir de 5,7 partes em peso de ácido metacrílico, 110,3 partes em peso de metacrilato de butila, 164,7 partes em peso de metacrilato de hidroxietila, e 224 partes em peso de metacrilato de butila terciário. 25,3 partes em peso de Trigonox B foram usadas como iniciador de polimerização. A solução de poliacrilato polioliol tinha um teor de não voláteis de 67 % em peso. Dados de GPC: Mn 2090, Pm 4470, número de OH teórico: 140 mg KOH/g, calculado com base nos sólidos da resina, isto é, excluindo o solvente.

PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO

Composição de revestimento 1 de acordo com a invenção e composições comparativas A a D foram preparadas misturando os componentes indicados na Tabela 1. Os montantes da Tabela 1 são fornecidos em partes em peso.

TABELA 1

Componente	Exemplo A	Exemplo B	Exemplo C	Exemplo D	Exemplo 1
Poliacrilato polioliol	136,8	136,8	136,8	136,8	136,8
Poliéster polioliol	51,1	51,1	51,1	51,1	51,1
Solução Byk 331	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Tinuvin 292	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Tinuvin 1130	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Solvente	67,3	67,3	13,9	13,9	13,9
Solução DBTL	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
PTMP	-	1,2	-	1,2	1,2
Solução de ácido benzóico	-	-	60,8	-	60,8
Solução de ácido acético	-	-	-	60,8	-
Endurecedor	139,8	139,8	139,8	139,8	139,8
Viscosidade(s)	14,5	14,3	15,0	13,7	14,6
Vida de pote (minutos)	21	69	57	75	100

A viscosidade foi medida com um copo DIN e é indicada em segundos. A viscosidade indicada na Tabela 1 é a viscosidade inicial após mistura. A vida de pote é o tempo necessário para atingir a viscosidade de 21 segundos após mistura da composição.

5 As composições de revestimento dos Exemplos comparativos A a D e do Exemplo 1 de acordo com a invenção foram aplicadas por spray em 2 ou 3 camadas como revestimentos tipo verniz a painéis metálicos que foram pré-revestidos com um revestimento de base. Os revestimentos foram curados por 30 minutos a 60°C e subsequente armazenados em temperatura ambiente. A espessura de camada seca dos revestimentos tipo verniz foi de cerca de 60 µm para duas camadas e 85 µm no caso de 3 camadas.

15 Após a cura o número de pequenos orifícios entre as várias amostras foram comparados e traduzidos em um escore de bolhas em uma escala de 1 a 10 (1 = severa formação de pequenos orifícios, 10 = muito poucos ou ausência de pequenos orifícios).

20 "Aparência é expressa como "Enamel Holdout" (EHO) e foi determinada visualmente para julgar a aparência geral. Os seguintes aspectos foram levados em consideração: brilho, enrugamento, escorrimento, e clareza / nitidez de imagem. Estes aspectos foram combinados em um escore em uma escala de 1 - 10 (1 = aparência muito ruim, 10 = aparência excelente).

25 A pegajosidade a quente foi determinada manualmente pressionando um dedo na superfície de revestimento quente após cura a 60°C. Os resultados são reportados em uma escala de 1 a 10 (1 = muito pegajoso, 10 = não pegajoso).

30 Nivelamento foi determinado visualmente inspecionando escorrimento (flow) e a lisura do revestimento curado. Os resultados são reportados em uma escala de 1 a 10 (1 = nivelamento muito deficiente, 10 = excelente nivelamento).

Algumas propriedades dos revestimentos são resumidas na Tabela 2.

TABELA 2

	Exemplo A	Exemplo B	Exemplo C	Exemplo D	Exemplo 1
Aparência (EHO)	6	4	6	6	8
Bolhas (popping)	3	1	3	3	7
Pegajosidade a quente	7,5	9	8	9	9
Nivelamento	4	5	7	7,5	7,5

- Observando a Tabela 1 pode ser inferido que a composição de revestimento de acordo com a invenção possui uma vida de pote mais longa do que todas as composições comparativas. Observando a Tabela 2 pode ser inferido que a aparência do verniz é melhor do que a aparência de vernizes comparativos. Pequenos orifícios, também, estão virtualmente ausentes do verniz do Exemplo 1 de acordo com a invenção. Após cura por 30 minutos a 60°C, todas as amostras apresentam um baixo grau de pegajosidade, indicando uma boa velocidade de cura. Estes resultados demonstram que a composição de revestimento da invenção tem um melhor balanço de propriedades.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento contendo um poliisocianato, um poliol, um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, um composto com funcionalidade tiol, e um ácido carboxílico, caracterizada pelo fato que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π .

5
2. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o ácido carboxílico é um ácido carboxílico aromático.
3. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, em que o ácido carboxílico é um ácido carboxílico alfa-beta insaturado.

10
4. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o catalisador para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila é baseado em um metal selecionado entre estanho, bismuto, zircônio, e misturas dos mesmos.
5. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o montante de catalisador de base metálica fica na faixa de 0,001 a 10 % em peso, calculado com base na matéria não volátil da composição.

15
6. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o montante de composto com funcionalidade tiol fica na faixa de 0,001 a 10 % em peso, calculado com base na matéria não volátil da composição.

20
7. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o montante de ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π fica na faixa de 0,1 a 18 % em peso, calculado com base na matéria não volátil da composição.

25
8. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a composição inclui um solvente orgânico volátil.

30
9. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 8, em que o montante de solvente orgânico volátil não excede 420 g/l de

composição de revestimento.

10. Conjunto de porções para preparo da composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes contendo

- 5 a) Um módulo de ligante contendo um polioli,
 b) Um módulo de agente de reticulação incluindo um poliisocianato, e
 c). opcionalmente, um módulo diluente incluindo um solvente orgânico volátil,

10 em que o catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, o composto com funcionalidade tiol, e o ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π estão distribuídos, individualmente ou em combinação, ao longo de um ou mais dos módulos.

15 11. Conjunto de porções de acordo com a reivindicação 10, em que o catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, o composto com funcionalidade tiol, e o ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π estão distribuídos, individualmente ou em
20 combinação, ao longo de um ou mais dos módulos a) e c).

12. Uso da composição de revestimento como definida em qualquer uma das reivindicações precedentes 1 a 8 para formar uma camada de revestimento no acabamento e reacabamento de automóveis e veículos de transporte .

25 13. Uso de acordo com a reivindicação 12, em que a camada de revestimento formada é uma camada em um revestimento de laca multicamada.

 14. Uso de acordo com a reivindicação 13, em que a camada de revestimento formada é uma camada de revestimento de topo em um revestimento de laca multicamada.
30

RESUMO

Patente de Invenção: "**COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO UM POLIISOCIANATO E UM POLIOL**".

- 5 A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento contendo um poliisocianato, um poliol, um catalisador de base metálica para a reação de adição de grupos isocianato com grupos hidroxila, um composto com funcionalidade tiol, e um ácido carboxílico em que o grupo carbonila do ácido carboxílico está em conjugação com um sistema de elétrons π .