



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

(21) **PI0617990-8 A2**

(22) Data de Depósito: 10/10/2006
(43) Data da Publicação: 16/08/2011
(RPI 2119)



* B R P I 0 6 1 7 9 9 0 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

C08F 2/06 2006.01
C08F 220/18 2006.01
C08F 222/10 2006.01
C09D 133/06 2006.01

(54) Título: **PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, PRODUTO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, ARTIGO E CARROCERIA DE VEÍCULO OU SUA PARTE**

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 US 60/724,500,
07/10/2005 US 60/725,058

(73) Titular(es): E.I Du Pont de Nemours and Company

(72) Inventor(es): Jeffery W. Johnson

(74) Procurador(es): Cristiane Araujo Rodrigues

(86) Pedido Internacional: PCT US2006039645 de 10/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044768 de 19/04/2007

(57) Resumo: PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, PRODUTO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, ARTIGO E CARROCERIA DE VEÍCULO OU SUA PARTE. A presente invenção refere-se à preparação de polímeros acrílicos ramificados e polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona em processo de polimerização acrílica de radicais livres sob alta temperatura. A polimerização é conduzida a 130°C ou mais para produzir polímeros que possuem alto grau de ramificação. Os polímeros preparados desta forma podem ser utilizados como resina aglutinante e/ou agente de controle de reologia em composições de revestimento com alto teor de sólidos, especialmente composições de revestimento úteis para acabamento de exteriores de automóveis e caminhões.

“PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, PRODUTO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, ARTIGO E CARROCERIA DE VEÍCULO OU SUA PARTE”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C. §119 dos Pedidos Provisórios US 60/724.500, depositado em 7 de outubro de 2005, e US 60/725.058, depositado em 7 de outubro de 2005.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a processo de polimerização sob alta temperatura e produtos resultantes. Particularmente, a presente invenção refere-se a processo de polimerização sob alta temperatura para produzir polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona e acrílicos ramificados com alto peso molecular, mas baixa viscosidade, apropriados para uso em composições de revestimento do tipo com alto teor de sólidos, tais como revestimentos com alto teor de sólidos úteis para acabamento de exteriores de automóveis e caminhões.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A maior parte dos revestimentos utilizados para acabamento de exteriores de automóveis e caminhões contém um ou mais polímeros e resinas formadoras de filme e quantidades significativas de solventes orgânicos voláteis. A presença de solventes orgânicos voláteis é preocupante, entretanto, pois eles formam o volume das emissões reguladas produzidas durante a aplicação e cura da composição de revestimento. Conseqüentemente, tem havido muitas tentativas de redução das emissões ou VOC (teor de orgânicos voláteis) desses revestimentos.

A tendência na indústria tem sido em direção a revestimentos líquidos contendo solvente com teor de sólidos mais alto. Esses revestimentos contêm tipicamente teor de sólidos de pelo menos cerca de 40% em peso (não voláteis).

Revestimentos com alto teor de sólidos oferecem vantagens significativas sobre revestimentos contendo solventes (ou diluídos em solvente) convencionais. Eles não poluem o ar, reduzem ou eliminam emissões de solventes e, ao contrário de revestimentos contendo solventes convencionais, não apresentam problemas de toxicidade e fogo significativos. Revestimentos com alto teor de sólidos também fornecem vantagens substanciais sobre outros revestimentos com baixa emissão, tais como sistemas em pó sem solvente e com base em água, por oferecerem melhor equilíbrio de propriedades em termos de aparência e facilidade de aplicação em instalações de pintura existentes.

Talvez o problema mais difícil na preparação e utilização de revestimentos com alto teor de sólidos seja a seleção e controle de viscosidade. Os polímeros de adição com alto peso molecular preparados convencionalmente que são comumente utilizados em revestimentos contendo solvente convencionais são normalmente viscosos demais para emprego para aplicações com alto teor de sólidos. Para manter a viscosidade destes revestimentos suficientemente baixa para uso prático, a tendência na indústria tem sido o emprego de oligômeros ou resinas com baixo peso molecular (Mn 500 a 3000), tipicamente oligômeros acrílicos devido à sua excelente durabilidade e resistência às condições do tempo. O uso de oligômeros isoladamente, entretanto, também apresenta suas desvantagens, tais como maiores tempos de secagem livre de adesão e maior queda sobre painéis de carroceria verticais e reduzida dissolução ou resistência a intrusões de camadas de revestimento aplicadas em seguida.

A Patente US 4.546.046 de Etzell *et al* ensina a preparação de vários polímeros acrílicos modificados por epsilon-caprolactona para uso em revestimentos de veículos contendo solvente com alto teor de sólidos. Todas estas, entretanto, são resinas lineares com peso molecular relativamente baixo

(Mn 1000 a 6000) que ainda sofrem das desvantagens mencionadas acima.

Conseqüentemente, existe ainda desejo de utilização de certos níveis de polímeros com alto peso molecular, preferencialmente polímeros acrílicos, nessas composições para melhor controle de reologia e redissolução ou resistência a intrusões, ainda sem elevação significativa da viscosidade ou VOCs da composição de revestimento.

A presente invenção refere-se à síntese simples e eficiente de polímeros acrílicos ramificados com alto peso molecular e polímeros acrílicos ramificados com alto peso molecular que possuem viscosidade mais baixa que os seus análogos lineares e também que tiveram sua cadeia estendida com lactona cíclica para melhorar ainda mais os atributos de desempenho mencionados acima.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

É descrito no presente processo de polimerização para elaboração de polímeros acrílicos ramificados substancialmente não gelificados, que compreende:

(a) formação de mistura de reação de:

(i) pelo menos um monômero monoacrílico;

(ii) pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico; e

(iii) opcionalmente, pelo menos um monômero monometacrílico, desde que o monômero monometacrílico compreenda não mais de 40% em peso do total da mistura de monômeros;

(iv) pelo menos um iniciador de polimerização de radicais livres; e

(v) opcionalmente, pelo menos um solvente; e

(b) manutenção da mistura de reação, sob condições de polimerização, sob temperatura de reação elevada de pelo menos 130°C até a formação do polímero acrílico ramificado não gelificado.

Também é descrito o processo acima que compreende adicionalmente (c) extensão de cadeia do polímero acrílico ramificado substancialmente não gelificado com lactona cíclica ou monômero estendido por lactona cíclica durante ou após a polimerização iniciada por radicais livres ou sua combinação.

É descrito adicionalmente o produto formado por meio dos processos mencionados acima; e composição de revestimento que compreende o mencionado produto reivindicado.

Outra revelação adicional da presente invenção é artigo revestido com a composição mencionada acima e carroceria de veículo ou sua parte revestido com a mencionada composição.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se parcialmente a processo de polimerização para elaborar polímeros acrílicos ramificados substancialmente não gelificados, que compreende (a) formação de mistura de reação de: (i) pelo menos um monômero monoacrílico; (ii) pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico; e (iii) opcionalmente pelo menos um monômero monometacrílico, desde que o monômero monometacrílico compreenda não mais de 40% em peso do total de mistura de monômeros; (iv) pelo menos um iniciador de polimerização de radicais livres; e (v) opcionalmente, pelo menos um solvente; e (b) manutenção da mistura de reação, sob condições de polimerização, sob temperatura de reação elevada.

Por sua vez, o processo acima pode compreender adicionalmente a extensão de cadeias de polímero acrílico ramificado substancialmente não gelificado com lactona cíclica ou monômero estendido por lactona cíclica durante ou após a polimerização iniciada por radicais livres ou sua combinação. Detalhes adicionais do processo são detalhados no presente.

No presente relatório descritivo, utiliza-se uma série de termos e

abreviações. São fornecidas as definições a seguir.

“Alto peso molecular” é definido como polímero que possui peso molecular ponderal médio “Mw” que varia de cerca de 10.000 a 150.000, de maior preferência na faixa de cerca de 30.000 a 120.000.

5 Todos os “pesos moleculares” descritos no presente são determinados por meio de cromatografia de permeação de gel “GPC” utilizando poliestireno como padrão.

10 “Polímero acrílico” indica polímero compreendido por “(meta)acrilato(s)” polimerizados que indicam acrilatos e metacrilatos, opcionalmente copolimerizados com outros monômeros etilenicamente insaturados para fornecer propriedades desejadas.

15 “Polímero acrílico modificado por caprolactona”, também indicado às vezes no presente como “polímero acrílico estendido por caprolactona”, indica polímero acrílico estendido por poliéster que tenha sido estendido com caprolactona tal como epsilon-caprolactona. A extensão da cadeia de poliéster pode encontrar-se em extremidade de cadeia ou em qualquer outro ponto ao longo da cadeia principal acrílica. Naturalmente, os técnicos no assunto compreenderiam que outras lactonas cíclicas podem ser utilizadas no lugar de caprolactona e pretende-se que sejam incluídas na presente definição, a
20 menos que indicado em contrário.

25 “Monômero monoacrílico”, também indicado às vezes no presente como “monômero acrílico monoetilenicamente insaturado”, é definido como monômero acrílico que contém, em média, uma união dupla acrílica polimerizável por molécula e que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais não-etilenicamente polimerizáveis.

 “Monômero monometacrílico”, às vezes indicado como “monômero metacrílico monoetilenicamente insaturado”, é definido como monômero metacrílico que contém, em média, uma união dupla metacrílica

polimerizável por molécula e que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais não-etilenicamente polimerizáveis.

“Monômero diacrílico”, às vezes denominado no presente “monômero acrílico difuncional”, é definido como monômero acrílico que contém, em média, 5 duas uniões duplas acrílicas polimerizáveis por molécula e que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais não-etilenicamente polimerizáveis.

“Monômero dimetacrílico”, também denominado às vezes no presente “monômero metacrílico difuncional”, é definido como monômero metacrílico que contém, em média, duas uniões duplas metacrílicas 10 polimerizáveis por molécula e que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais não-etilenicamente polimerizáveis.

“Substancialmente não gelificado” ou “não gelificado” designa produtos de reação que são substancialmente livres de retícula e que possuem viscosidade intrínseca mensurável quando dissolvidos em solvente apropriado para 15 o polímero. Conforme bem conhecido na técnica, a viscosidade intrínseca de polímero é determinada por meio de plotagem da viscosidade reduzida contra a concentração e extrapolação até concentração zero. Produto de reação gelificado possui essencialmente peso molecular infinito e freqüentemente possuirá viscosidade intrínseca que é alta demais para ser medida.

20 “Composição com alto teor de sólidos” é definida como composição de revestimento líquida contendo solvente com baixo teor de solvente que contém teor de sólidos total no momento de aplicação de pelo menos 40%, percentuais em peso com base no peso total da composição.

25 “Composição com baixo VOC” indica composição de revestimento que contém menos de cerca de 0,6 kg de solvente orgânico por litro da composição, preferencialmente na faixa de menos de cerca de 0,42 kg de solvente orgânico por litro, conforme determinado com base no procedimento fornecido em ASTM D3960.

A presente invenção fornece meio simples e eficiente de produção de polímeros acrílicos ramificados substancialmente não gelificados com alto peso molecular ou de produção de polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona substancialmente não gelificados. Ambos são às vezes denominados no presente polímeros acrílicos “altamente ramificados”, “hiper ramificados” ou “ramificados”. Estes polímeros acrílicos ramificados possuem viscosidade mais baixa que os seus análogos lineares. Estes polímeros acrílicos ramificados são particularmente úteis na formulação de composições de revestimento líquidas com alto teor de sólidos (baixo VOC), particularmente primers automotivos com alta qualidade ou acabamentos de revestimento superior tais como revestimentos base ou revestimentos transparentes que ainda possuem viscosidades úteis à temperatura ambiente para aplicação prática em equipamento padrão, tal como o equipamento de pulverização convencional encontrado em instalações de montagem de automóveis, sem a necessidade de diluição adicional do polímero produzido desta forma com solvente para manter a viscosidade dentro de limites práticos.

Embora sem desejar limitações por nenhum mecanismo específico, acredita-se que o processo de polimerização de radicais livres sob alta temperatura descrito no presente envolva a chamada “mordedura para trás”, que evita a gelificação da mistura de monômeros. No processo de polimerização descrito, acredita-se que a abstração de hidrogênio com cadeia principal metina ocorra para gerar radical terciário que gera a formação de ponto de ramificação e, por fim, polímero ramificado por meio de adição de monômeros subsequente. Acredita-se que a abstração do hidrogênio a partir da cadeia principal ocorra por meio de transferência de cadeias intramoleculares ou a chamada mordedura para trás, que melhor representa a ramificação observada, ao contrário da formação de polímero gelificado, como se esperaria que ocorresse em polimerização de radicais livres clássica que utiliza quantidades

maiores que as insignificantes de monômeros de diacrilato ou dimetacrilato. Essas reações de mordedura para trás em polimerização de acrilato sob alta temperatura são descritas mais completamente em Peck e Grady, *Polym. Preprints*, 2002, 43 (2), 154, incorporado ao presente como referência.

5 Na presente invenção, observou-se inesperadamente que, mesmo na presença de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos, temperaturas de reação mais altas favorecem essa mordedura para trás, com a formação de pouco ou nenhum polímero gelificado. Acreditava-se anteriormente que a presença de grandes quantidades de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos
10 na mistura de reação causasse a gelificação da mistura de reação. O processo descrito emprega, portanto, temperaturas de reação bastante altas para aumentar a incidência de abstração de hidrogênio da cadeia principal e aumentar a incidência de ramificação. O aumento da quantidade de pontos de ramificação sobre cadeia de polímero gera viscosidade mais baixa. Sabe-se
15 bem que a viscosidade inerente de polímeros ramificados é mais baixa que para polímeros lineares correspondentes com peso molecular igual. Isso faz com que se atinja, portanto, tintas com alto teor de sólidos (baixo VOC) com viscosidade suficientemente baixa para aplicação prática, tal como por meio de pulverização, o que é uma das principais vantagens da presente invenção.

20 O processo de acordo com a presente invenção resulta geralmente em polímero acrílico ramificado ou polímero acrílico ramificado modificado por caprolatona que está presente no produto final. O grau de polimerização do extensor de cadeia de lactona também variará, dependendo da razão entre grupos lactona e grupos reativos lactona empregada na reação.
25 A heterogeneidade do polímero resultante dependerá dos reagentes selecionados e condições de reagente selecionadas, como será evidente para os técnicos no assunto.

Os monômeros monoacrílicos que são apropriados para uso no

processo de acordo com a presente invenção incluem, sem limitação, os ésteres de ácido acrílico e seus derivados e misturas.

Exemplos desses monômeros acrílicos monoetilenicamente insaturados que podem ser empregados no presente incluem ésteres de acrilato tais como acrilatos de alquila que contêm de um a dezoito átomos de carbono no grupo alquila, tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-propila, acrilato de n-butila, acrilato de isopropila, acrilato de isobutila, acrilato de t-butila, acrilato de n-amila, acrilato de n-hexila, acrilato de isoamila, acrilato de 2-etil hexila, acrilato de nonila, acrilato de laurila, acrilato de estearila e similares. Acrilatos cicloalifáticos podem também ser utilizados, tais como acrilato de ciclohexila, acrilato de isobornila, acrilato de t-butil ciclohexila e similares. Acrilatos de arila tais como acrilato de benzila, acrilato de fenila e similares podem também ser utilizados.

Derivados de ácido acrílico que podem ser empregados como monômero acrílico incluem: ácido acrílico e seus sais, acrilonitrila, acrilamida, N-etilacrilamida, N,N-dietilacrilamida e acroleína.

Monômeros monometacrílicos que também são capazes de uso no presente incluem, sem limitação, os ésteres de ácido metacrílico e seus derivados e misturas.

Exemplos dos monômeros metacrílicos monoetilenicamente insaturados que podem ser empregados no presente incluem ésteres de metacrilato tais como metacrilatos de alquila que contêm de um a dezoito átomos de carbono no grupo alquila, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-propila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isopropila, metacrilato de isobutila, metacrilato de t-butila, metacrilato de n-amila, metacrilato de n-hexila, metacrilato de isoamila, metacrilato de 2-etil hexila, metacrilato de nonila, metacrilato de laurila, metacrilato de estearila e similares. Metacrilatos cicloalifáticos podem também ser utilizados, tais como

metacrilato de ciclohexila, metacrilato de isobornila, metacrilato de t-butil ciclohexila e similares. Metacrilatos de arila podem também ser utilizados, tais como metacrilato de benzila, metacrilato de fenila e similares.

Derivados de ácido metacrílico que podem também ser empregados incluem derivados de ácido metacrílico, tais como: ácido metacrílico e seus sais, metacrilonitrila, metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilmetacrilamida, N,N-dietilmetacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-fenilmetacrilamida e metacroleína.

Para polímeros acrílicos ramificados, monômero monoacrílico ou monometacrílico pode também incluir, conforme exibido acima, acrilatos ou metacrilatos que contêm grupos funcionais de até cerca de 65% em peso da mistura de monômeros, tais como hidróxi, ácido, amino, carbamato (ou seja, uretano), isocianato, alcóxi silano tal como trimetóxi silano, epóxi e similares, que não sejam reativos (ou seja, não-etilenicamente polimerizáveis) sob condições de polimerização de adição. Naturalmente, a quantidade de grupos funcionais pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas. Além disso, um ou mais desses grupos funcionais geralmente são desejados quando o uso final pretendido do produto de polímero for em revestimento reticulável que endurece por meio de reações de condensação. Esses polímeros funcionais normalmente são preparados por meio de polimerização empregando monômero funcional ou por meio de pós-reação de polímero de acordo com a presente invenção para introduzir a funcionalidade desejada, como será evidente para os técnicos no assunto.

Para polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona, monômero monoacrílico ou monometacrílico também pode incluir, e preferencialmente inclui, conforme exibido acima, acrilatos ou metacrilatos que contêm grupos funcionais em até cerca de 65% em peso da mistura de monômeros, tais como hidroxila, ácido como carboxila, amino, carbamato (ou

seja, uretano), isocianato, alcóxi silano tal como trimetóxi silano, epóxi e similares, que não sejam reativos (ou seja, não-etilenicamente polimerizáveis) sob condições de polimerização de adição. Naturalmente, a quantidade de grupos funcionais pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas.

5 Além disso, conforme exibido acima, no mínimo, pelo menos um dos monômeros utilizados na presente invenção deve conter grupo hidroxila, carboxila ou outro que contém hidrogênio ativo capaz de reagir com lactona cíclica para a parte de extensão de cadeias do processo ou conterà monômero que tenha reagido previamente com lactona cíclica. Um ou mais desses grupos
10 funcionais também são geralmente desejados no polímero final quando o uso final pretendido do produto de polímero for de revestimento reticulável que endurece por meio de reações de condensação. Esses polímeros funcionais normalmente são preparados por meio de polimerização empregando monômero funcional ou por meio de pós-reação de polímero de acordo com a
15 presente invenção para introduzir a funcionalidade desejada, como será evidente para os técnicos no assunto.

Para polímeros acrílicos ramificados, acrilatos e metacrilatos preferidos típicos para fornecer essa funcionalidade de retícula ao polímero incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de hidróxi alquila e
20 metacrilatos de hidroxil alquila.

Para polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona, acrilatos e metacrilatos preferidos típicos para fornecer esse hidrogênio ativo e opcionalmente funcionalidade de retícula ao polímero incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos de hidróxi alquila e metacrilatos de hidroxil alquila.

25 Para polímeros acrílicos ramificados, exemplos de monômeros hidróxi funcionais preferidos incluem acrilatos e metacrilatos de hidróxi alquila que contém de um a seis átomos de carbono no grupo alquila, tais como acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de hidroxipropila (todos os isômeros), acrilato

de hidroxibutila (todos os isômeros), metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila (todos os isômeros), metacrilato de hidroxibutila (todos os isômeros) e similares.

Para polímero acrílico ramificado modificado por caprolactona, exemplos de monômeros hidróxi funcionais preferidos incluem acrilatos e metacrilatos de hidróxi alquila que contêm de um a seis átomos de carbono no grupo alquila, tais como acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de hidroxipropila (todos os isômeros), acrilato de hidroxibutila (todos os isômeros), metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila (todos os isômeros), metacrilato de hidroxibutila (todos os isômeros) e similares. Outro exemplo de monômero hidróxi funcional preferido é aquele que já tenha reagido com caprolactona, tal como Tone M-100®, produto da Union Carbide, e é produto de reação de um mol de acrilato de 2-hidroxietila com dois moles de epsilon-caprolactona.

Na presente invenção, conforme mencionado acima, quando monômeros monometacrílicos são empregados no processo, deseja-se que a quantidade total de monômeros monometacrílicos na mistura de monômeros não exceda cerca de 40% em peso. Quantidades mais altas podem ser utilizadas mas, em quantidades que excedem 40% em peso, esses monômeros começam a interferir com o mecanismo de ramificação e, desta forma, resultam em polímero com grau de ramificação mais baixo, conforme demonstrado por forte aumento da viscosidade, o que é indesejável. Os produtos formados nessas concentrações são muito viscosos e de difícil manipulação. São geralmente preferidas quantidades de não mais de 30%.

Dentre os monômeros acrílicos e metacrílicos monoetilenicamente insaturados relacionados acima, geralmente se deseja incluir (até cerca de 70% em peso da mistura de monômeros) pelo menos um monômero volumoso selecionado a partir do grupo que consiste de (meta)acrilato de isobornila, (meta)acrilatos de butila (todos os isômeros), (meta)acrilato de etil hexila (todos

os isômeros), (meta)acrilato de ciclohexila ou mistura desses monômeros, preferencialmente para aumentar a resistência a intrusões ou redissolução da composição de revestimento.

Além dos monômeros acrílicos e metacrílicos relacionados acima, outros monômeros monoetilenicamente insaturados não acrílicos (até cerca de 20% em peso da mistura de monômeros) podem ser opcionalmente misturados e copolimerizados com os monômeros acima para ajustar as propriedades finais do polímero conforme o desejado para aplicação específica, como será evidente para os técnicos no assunto.

Exemplos desses outros monômeros não acrílicos monoetilenicamente insaturados polimerizáveis apropriados incluem: vinil aromáticos tais como estireno, alfa-metil estireno, t-butil estireno, vinil tolueno e acetato de tolueno, bem como similares e suas misturas.

Monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos apropriados para uso como comonômero de acordo com a presente invenção incluem, sem limitação, os diésteres e diamidas de ácido acrílico e metacrílico.

Exemplos desses monômeros diacrílicos e dimetacrílicos incluem diacrilato e dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de dietileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de trietileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato e dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato e dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato e dimetacrilato de 2,2-dimetilpropanodiol, diacrilato e dimetacrilato de tripropileno glicol e diacrilato e dimetacrilato de 1,3-butileno glicol.

Podem também ser utilizados diacrilatos e dimetacrilatos de uretano, pois eles proporcionam em aplicações de revestimento maior flexibilidade à camada de revestimento curada e redução da fragilidade, quando utilizados na proporção correta com os demais ingredientes essenciais em aplicações de revestimento.

Os acrilatos ou metacrilatos de uretano podem ser produzidos por meio de qualquer dos métodos conhecidos dos técnicos no assunto. Dois métodos típicos são 1) reação de diisocianato com acrilato que contém hidróxi ou metacrilato que contém hidróxi, tal como acrilato de 2-hidroxietila ou metacrilato de 2-hidroxietila; e 2) reação de acrilato de isocianatoalquila ou metacrilato de isocianato com diol apropriado.

Como se pode observar a partir da relação acima, alguns desses monômeros difuncionais podem também conter grupo funcional, tal como qualquer dos relacionados acima, para fornecer polímero com funcionalidade de extensão de cadeia e/ou retícula.

Geralmente, quando o uso final pretendido do produto de polímero for de composição de revestimento com alto teor de sólidos, a quantidade de monômero(s) diacrílico(s) ou metacrílico(s) geralmente não excederá 30% em peso do total da mistura de monômeros, embora isso possa variar dependendo dos monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos específicos empregados, bem como da composição da mistura de monômeros.

A fim de estender a cadeia do polímero acrílico ramificado de acordo com a presente invenção com lactona cíclica, tal como epsilon-caprolactona, e preferencialmente aumentar ainda mais a resistência a intrusões ou redissolução e outras propriedades da composição de revestimento, pelo menos parte dos monômeros relacionados acima contém preferencialmente grupo carboxila e/ou hidroxila ou outro grupo que contém hidrogênio ativo capaz de reagir com a lactona cíclica. Estes monômeros são geralmente utilizados em quantidades que variam até cerca de 65%, preferencialmente de 5 a 40%, de maior preferência cerca de 10 a 20% em peso do total da mistura de monômeros.

Exemplos de monômeros acrílicos e metacrílicos que contém hidroxila e carboxila incluem quaisquer dos mencionados acima. Tipicamente, o

restante dos monômeros etilenicamente insaturados, se houver, não contém grupos carboxila, hidroxila ou outros grupos de hidrogênio ativos.

Após a inclusão do monômero que contém hidrogênio ativo na mistura de reação, vários métodos de processamento diferentes podem ser utilizados para estender por cadeia o polímero acrílico ramificado com a lactona cíclica e preparar o polímero acrílico ramificado modificado por lactona, também indicado no presente como “estendido por lactona” ou “modificado por poliéster”. As principais diferenças envolvem o ponto específico em que a lactona cíclica, preferencialmente epsilon-caprolactona, é introduzida.

Método útil na presente invenção é a reação prévia da lactona desejada com o monômero etilenicamente insaturado carboxil ou hidroxil funcional na presença de catalisador apropriado para formar novo monômero estendido por lactona com união dupla etilenicamente insaturada (preferencialmente acrílica ou metacrílica) e grupo hidroxila ou carboxila pendente. A razão molar entre lactona e monômero carboxila ou hidroxila etilenicamente insaturado pode variar de cerca de 0,1 a 20 moles, preferencialmente 0,25 a 6 moles, de maior preferência 1 a 3. Exemplo típico desse monômero é Tone M-100®, produto da Union Carbide que é produto de reação de um mol de acrilato de 2-hidroxieta com dois moles de epsilon-caprolactona.

Em segundo método, a lactona é carregada no reator junto com os solventes orgânicos. Estes materiais são aquecidos à temperatura de reação e os monômeros etilenicamente insaturados são adicionados junto com catalisador de radicais livres e reagidos na presença do solvente e da lactona. Catalisador para a polimerização de lactona pode ser adicionado simultaneamente com os monômeros acrílicos ou pode ser agregado antes da adição desses monômeros. A temperatura é mantida por tempo suficiente para formar o polímero acrílico ramificado com cadeia estendida desejado.

Em terceiro método, o polímero acrílico ramificado é formado em

primeiro lugar por meio de processo de polimerização sob alta temperatura. Ao término do processo, a lactona desejada é adicionada em seguida junto com catalisador para a polimerização de lactona e é formado o produto desejado.

Em todos os casos, a razão molar entre lactona e monômero carboxila ou hidroxila etilenicamente insaturado adicionado à mistura de reação pode variar. A razão molar varia tipicamente de cerca de 0,1 a 20, de maior preferência cerca de 0,25 a 6. Os técnicos no assunto seriam capazes de variar a quantidade de catalisador de polimerização, temperatura de reação e outras condições para afetar a polimerização de lactona.

Além do catalisador de polimerização de radicais livres, o meio de polimerização poderá incluir catalisador de polimerização ao utilizar monômero de epsilon-caprolactona na composição.

Tipicamente, este catalisador de polimerização de epsilon-caprolactona pode ser alcóxido de metal álcali ou alcalino-terroso, tal como metóxido de sódio ou cálcio; isopropóxido de alumínio, titanatos de tetraalquila, acilatos e quelatos de titânio, sais de chumbo e óxidos de chumbo, borato de zinco, óxido de antimônio, octoato de estanho, ácidos orgânicos, ácidos inorgânicos tais como sulfúrico, clorídrico e fosfórico e ácidos Lewis tais como trifluoreto de boro.

Algumas das lactonas apropriadas incluem epsilon-caprolactona; delta-valerolactona; gama-butirolactona; e lactonas dos ácidos hidróxi carboxílicos correspondentes, tais como ácido glicólico; ácido láctico; ácidos 3-hidroxicarboxílicos, tais como ácido 3-hidroxi propiônico, ácido 3-hidroxi butírico, ácido 3-hidroxi valérico e ácido hidroxi pivalico. epsilon-caprolactona é particularmente preferida.

Em realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, a carga de monômero ou mistura de monômeros preferida para a preparação de polímeros acrílicos ramificados compreende cerca de 40 a 98%

em peso de pelo menos um monômero de monoacrilato, cerca de 1 a 30% de pelo menos um monômero de di(meta)acrilato e cerca de 1 a 30% de pelo menos um monômero de monometacrilato.

5 Destes monômeros, para os polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona, até 65% deles, preferencialmente cerca de 10 a 20% deles contêm funcionalidade hidroxila e/ou carboxila que são previamente reagidos com caprolactona, reagidos com caprolactona durante a polimerização por adição ou serão pós-reagidos para formar o polímero estendido por caprolactona. A quantidade de monômeros hidroxil e/ou carboxil
10 funcionais pode variar dentro da faixa acima, dependendo das propriedades finais desejadas, mas pelo menos o polímero deverá conter funcionalidade suficiente para fornecer maior redissolução ou resistência a intrusões em camada de revestimento curada que contém esse polímero.

15 Destes monômeros, para os polímeros acrílicos ramificados, preferencialmente até cerca de 65% deles contêm funcionalidade hidroxila, silano ou outra para permitir que o polímero seja reticulado no revestimento final e possua o alto peso molecular desejado, mas ainda baixa viscosidade acumulada no polímero resultante. A quantidade dessa funcionalidade pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas.

20 Naturalmente, a quantidade total de monômeros empregada na carga de monômero será igual a 100% e, portanto, caso seja empregada quantidade igual ou próxima do máximo do monômero específico, as quantidades relativas dos monômeros restantes devem ser proporcionalmente reduzidas.

25 Carga de monômero particularmente preferida para elaborar os copolímeros de ramificação desejados acima inclui os componentes a seguir nas faixas percentuais acima: monômero monoacrílico que é acrilato de isobornila ou acrilato de etil hexila ou mistura desses monômeros, monômero de diacrilato tal como diacrilato de butanodiol ou diacrilato de hexanodiol e

metacrilato de alquila hidróxi funcional que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, tal como metacrilato de hidróxi etila. Este polímero acrílico ramificado pode ser pós-tratado após a polimerização com um a dois moles de caprolactona por mol de grupos hidróxi para gerar acrílico ramificado funcional hidróxi com cadeia estendida.

Iniciadores apropriados para a parte de polimerização de radicais livres do processo de acordo com a presente invenção podem ser quaisquer dos iniciadores de radicais livres convencionais comumente conhecidos para efetuar polimerização de monômeros acrílicos. O iniciador deverá também ter a solubilidade necessária na mistura de monômeros e meio de reação. Iniciadores térmicos tais como peróxidos ou compostos azo são geralmente preferidos.

Como apreciação os técnicos no assunto, iniciadores térmicos deverão ser selecionados como possuindo meia vida apropriada à temperatura de polimerização. Exemplos específicos de alguns iniciadores térmicos apropriados incluem um ou mais dos compostos a seguir: 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2-ciano-2-butano), 2,2'-azobisdimetilisobutirato de dimetila, ácido (4,4'-azobis)4-cianopentanóico, 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrila), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, 2,2'-azobis[2-hidroxietil]-propionamida, dicloridrato de 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramidina), dicloridrato de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenoisobutiramina), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil)propionamida], di-hidrato de 2,2'-azobis(isobutiramida), 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), peroxiacetato de t-butila, peroxibenzoato de t-butila, peroxioctoato de t-butila, peroxinodecanoato de t-butila, isobutirato de t-butilperóxi, peroxipivalato de t-amila, peroxipivalato de t-butila,

peroxidicarbonato de diisopropila, peroxidicarbonato de dicitclohexila, peróxido de dicumila, peróxido de dibenzoíla, peróxido de dilauroíla, peroxidissulfato de potássio, peroxidissulfato de amônio, hiponitrito de di-t-butila, hiponitrito de dicumila, hidroperóxido de cumila e hidroperóxido de t-butila.

5 Os iniciadores de radicais livres normalmente são utilizados em quantidades de cerca de 0,05 a 8% em peso com base no peso de monômero polimerizável total. Faixa preferida é de 0,05 a 4% em peso do total de monômero polimerizável.

10 Solvente é desejável, mas não essencial. Tipicamente, a mistura de reação contém um ou mais solventes em nível de cerca de 0 a 75% em peso da mistura de reação, preferencialmente cerca de 30 a 55% em peso da mistura de reação, em que o saldo é iniciador e a mistura de monômeros. A seleção de solvente específico e o seu nível de adição são realizados, com base nos monômeros selecionados, nas aplicações desejadas para o polímero
15 produzido e também para assistir no controle dos parâmetros de reação. Os solventes apropriados para a presente invenção naturalmente deverão ser pelo menos capazes de dissolver os monômeros e o polímero formado com eles. Geralmente, prefere-se utilizar o mínimo de solvente possível para minimizar a formação de subprodutos e contaminantes.

20 A maior parte dos solventes de reação ou polimerização convencionais pode ser utilizada no presente processo para preparar os polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona com alto peso molecular de acordo com a presente invenção. Os solventes com ponto de ebulição mais alto são preferidos devido à sua baixa pressão sob altas
25 temperaturas. Geralmente, solventes que possuem ponto de ebulição acima de 130°C, especialmente 150°C, são de maior preferência. Exemplos desses solventes com ponto de ebulição mais alto incluem ésteres e misturas de ésteres e éteres, Cellosolve (marca comercial registrada da Union Carbide

Corporation), butil Cellosolve, acetato de Cellosolve, os Carbitóis (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), os dialquil éteres de (poli)alquilenoglicol e similares.

Qualquer solvente é aceitável, desde que a funcionalidade do solvente não interfira com a funcionalidade do monômero. A reação pode também ser conduzida sob pressão, de forma que o ponto de ebulição de solvente com baixo ponto de ebulição possa ser aumentado até temperaturas desejadas para produzir os polímeros de acordo com a presente invenção.

A maior parte dos solventes de reação ou polimerização convencionais pode ser utilizada no processo do presente para preparar os polímeros acrílicos ramificados com alto peso molecular de acordo com a presente invenção. Os solventes com ponto de ebulição mais alto são preferidos devido à sua baixa pressão sob altas temperaturas. Geralmente, solventes que possuem ponto de ebulição acima de 130°C, especialmente 150°C, são de maior preferência. Exemplos desses solventes com ponto de ebulição mais alto incluem os álcoois aromáticos, tais como álcool benzílico, os álcoois de tolueno e similares; os álcool e glicol éteres, ésteres e misturas de éteres e ésteres, tais como dietileno glicol, Cellosolve (marca registrada da Union Carbide Corporation), butil Cellosolve, acetato de Cellosolve, os carbitóis (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), os (poli)alquilenoglicol dialquil éteres e similares. Qualquer solvente é aceitável, desde que a funcionalidade do solvente não interfira com a funcionalidade do monômero. A reação pode também ser conduzida sob pressão, de forma que o ponto de ebulição de solvente com baixo ponto de ebulição possa ser aumentado até temperaturas desejadas para produzir os polímeros de acordo com a presente invenção.

Além disso, caso haja reação mínima, alguns glicóis podem também ser utilizados como solvente de reação incluindo etileno, propileno e butileno glicóis e seus diversos análogos de poliéter. Os álcoois alifáticos, tais

como hexanol e decanol, podem também ser utilizados. Além disso, diversas frações de hidrocarboneto podem ser utilizadas, em que os de maior preferência são Solvesso 150 ou Solvesso 100 (marca comercial registrada da Exxon Mobil Oil Company). Podem também ser empregados solventes aromáticos, tais como tolueno, xileno, cumeno e etil benzeno.

Além disso, várias frações de hidrocarbonetos podem ser utilizadas no processo de preparação dos polímeros acrílicos ramificados, ou os polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona, em que os de maior preferência são Solvesso 150 ou Solvesso 100 (marca comercial registrada da Exxon Mobil Oil Company). Além disso, podem também ser empregados solventes aromáticos, tais como tolueno, xileno, cumeno e etil benzeno para os dois processos.

No processo de polimerização de acordo com a presente invenção, os monômeros, iniciador e opcionalmente um ou mais solventes são combinados para formar mistura de reação. A ordem de combinação dos componentes da mistura de reação não é crítica para o processo de acordo com a presente invenção. Todos os materiais, que incluem os monômeros, por exemplo, podem ser carregados juntos ou independentemente ao recipiente de polimerização e misturados no lugar.

Em realização preferida do processo de acordo com a presente invenção, é desejável utilizar um ou mais solventes, aquecer os solventes até temperatura elevada e adicionar os monômeros e o iniciador ao solvente aquecido para formar a mistura de reação.

A polimerização preferencialmente prossegue até que o polímero resultante possua peso molecular ponderal médio na faixa de cerca de 10.000 a 150.000, de maior preferência na faixa de cerca de 30.000 a 120.000. Agregação adicional de iniciador pode às vezes ser necessária para sustentar a polimerização. Pode também ser desejável agregar quantidade adicional de

solvente ao produto de polímero enquanto o polímero encontra-se em temperatura elevada para manter propriedades de viscosidade e fluidez desejáveis do produto de polímero.

A parte de polimerização de radicais livres do processo de polimerização de acordo com a presente invenção deverá ser conduzida sob temperatura relativamente alta para permitir a ocorrência da ramificação desejada. Conseqüentemente, conforme indicado acima, a polimerização é conduzida sob temperatura de polimerização de pelo menos 130°C, é preferencialmente conduzida sob temperatura de pelo menos 150°C e, de maior preferência, sob temperatura de pelo menos 160°C por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente duas a oito horas, para formar polímero ramificado substancialmente não gelificado. Sob temperaturas abaixo de 130°C, a quantidade de retícula interna aumenta e a quantidade relativa de subprodutos aumenta. Além disso, sob temperatura de reação baixa demais, a viscosidade da mistura de reação aumenta rapidamente até ponto em que a mistura de reação é viscosa demais para agitação e a reação é de difícil controle e necessita ser encerrada. Quando a caprolactona não for incluída neste processo sob alta temperatura, ela é adicionada ao polímero acrílico previamente formado junto com catalisador de polimerização para a caprolactona e aquecida a 75°C a 165°C por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente duas a oito horas, para formar polímero.

Os polímeros acrílicos ramificados preparados por meio do processo de acordo com a presente invenção podem ser utilizados para preparação, por exemplo, na forma de resina aglutinante de formação de filme em composições de revestimento automotivo com alto desempenho e alto teor de sólidos. Estas composições de revestimento normalmente contêm agente de cura tal como poliisocianato ou melamina alquilada. Essas composições

possuem a vantagem de fornecer excelente redissolução ou resistência a intrusões, especialmente em aplicações úmido sobre úmido e outras propriedades de revestimento desejáveis para acabamentos automotivos.

Conseqüentemente, outra realização da presente invenção é o uso dos polímeros acrílicos ramificados e polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona do presente em composições de revestimento. Por sua vez, estas composições podem ser utilizadas para revestir artigos.

Ainda outra realização da presente invenção é carroceria de veículo ou sua parte revestida com as composições de revestimento descritas acima no presente.

EXEMPLOS

Os Exemplos a seguir ilustram a presente invenção. Todas as partes e percentuais são com base em peso, a menos que indicado em contrário. Todos os pesos moleculares descritos no presente são determinados por meio de GPC (cromatografia de permeação de gel) utilizando poliestireno como padrão. A menos que especificado em contrário, todas as substâncias e reagentes podem ser obtidos por meio da Aldrich Chemical Company, Milwaukee WI.

Os polímeros acrílicos ramificados modificados por caprolactona a seguir foram preparados e utilizados conforme indicado no Exemplo de Revestimento descrito a seguir.

EXEMPLO 1

A frasco de doze litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 1758,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Enquanto a batelada era mantida a 163°C (refluxo), adicionou-se mistura de 703,4 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 3033,6 gramas de acrilato de isobornila, 659,5 gramas de metacrilato de hidroxietila, 44 gramas de acetato de t-butilperóxi e 703,4 gramas de Solvesso 100 por período de trezentos minutos. Em seguida, a

mistura de reação foi mantida sob refluxo por sessenta minutos adicionais. Após o período de manutenção, a mistura de reação foi resfriada a 120°C. Mistura de 885,3 gramas de epsilon-caprolactona, 412,2 gramas de Solvesso 100 e 3,0 gramas de dilaurato de dibutil estanho foi adicionada ao frasco por período de trinta minutos.

- 5 Após o término da adição, a temperatura de reação foi elevada para 150°C e mantida por três horas adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 65,8% e a viscosidade Gardner-Holdt (ASTM D1545-98) medida a 25°C foi X. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 37690 e a polidispersão foi de 11, determinada por meio de GPC.

10

EXEMPLO DE REVESTIMENTO 1

Os componentes a seguir foram combinados com mistura:

| | Partes em peso |
|--|-----------------------|
| Polímero do Exemplo 1 | 67,01 |
| | Partes em peso |
| Cymel® 303 ¹ (melamina) | 18,68 |
| DDBSA/AMP (1:1,03) (catalisador ácido bloqueado) ² | 1,87 |
| Acetato de butila (solvente) | 12,45 |
| Total | 100,0 |

1. Cymel 303 é disponível por meio da Cytec Industries, West Patterson NJ.

2. O catalisador é disponível por meio da King Industries, Inc.,
15 Norwalk CT.

A mistura resultante foi depositada sobre painel de aço enrolado a frio fosfatado 4 x 12" utilizando lâmina de 4 mil. O painel foi cozido por vinte minutos a 140°C para formar filme de revestimento curado. Os resultados de teste sobre o filme de revestimento encontram-se resumidos na Tabela abaixo.

| Cozimento | Dureza Tukon |
|------------------|---------------------|
| 20 min x 140 °C | 13,7 knoops |

A dureza Tukon é determinada conforme fornecido em ASTM D1474.

Os resultados indicam que composições de revestimento com alto teor de sólidos aceitáveis podem ser elaboradas a partir dos polímeros acrílicos ramificados de acordo com a presente invenção.

5

EXEMPLO 2

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, foram adicionados 800 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida a 163°C (refluxo). Mantendo a batelada sob refluxo, mistura
10 de 360 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 1340 gramas de acrilato de isobornila, 360 gramas de metacrilato de hidroxietila, 20 gramas de acetato de t-butilperóxi e 320 gramas de Solvesso 100 foi adicionada por período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero
15 resultante foram de 67,5% e a viscosidade Gardner-Holdt (ASTM D1545-98) medida a 25°C foi Z2. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 54.550 e a polidispersão foi de 15, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 3

Ao frasco de vidro de um litro equipado com agitador, termômetro,
20 condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 200 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 75 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 300 gramas de acrilato de isobornila, 50 gramas de acrilato de 2-etil hexila, 75 gramas de metacrilato de hidroxietila, 5 gramas
25 de acetato de t-butilperóxi e 80 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 66,9% e a viscosidade Gardner-Holdt

medida a 25°C foi X. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 20.000 e a polidispersão foi de 7, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 4

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, foram adicionados 800 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 260 gramas de diacrilato de 1,4-butanodiol, 1440 gramas de acrilato de 2-etil hexila, 300 gramas de metacrilato de hidroxietila, 20 gramas de acetato de t-butilperóxi e 320 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 65,3% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi I. Peso molecular ponderal médio do polímero foi de 20.500 e a polidispersão foi de 6,5, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 5

Ao frasco de vidro de cinco litros, equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 229,3 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 853,5 gramas de acrilato de isobornila, 191,1 gramas de acrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 100 ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 68,95% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de $Y + \frac{1}{2}$. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 13.000 e a polidispersão foi de 5,2, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 6

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 293,0 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 789,8 gramas de acrilato de isobornila, 191,1 gramas de acrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 68,5% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de Z3 + ½. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 44.765 e a polidispersão foi de 14,1, determinada por meio de GPC.

15

EXEMPLO 7

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada sob refluxo, mistura de 229,3 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 726,1 gramas de acrilato de isobornila, 127,4 gramas de metacrilato de N-butila, 191,1 gramas de metacrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 66,25% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de Z2. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 66.600 e a polidispersão foi de 21, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO 8

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 229,3 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 598,7 gramas de acrilato de isobornila, 254,8 gramas de metacrilato de N-butila, 191,1 gramas de acrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 65,9% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de Z4 - ¼. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 123.800 e a polidispersão foi de 36, determinada por meio de GPC.

15

EXEMPLO 9

Ao frasco de vidro de cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 150. Esta mistura foi agitada e aquecida até refluxo. Mantendo a batelada em refluxo, mistura de 229,3 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 853,5 gramas de acrilato de isobornila, 191,1 gramas de metacrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 150 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida em refluxo por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 69,24% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de Z + ¼. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 12.747 e a polidispersão foi de 7,3, determinada por meio de GPC.

25

EXEMPLO 10

Ao frasco de vidro com cinco litros equipado com agitador, termômetro, condensador de água, entrada de nitrogênio e manta de aquecimento, adicionou-se 509,6 gramas de Solvesso 100. Esta mistura foi agitada e aquecida a 150°C. Mantendo a batelada a 150°C, mistura de 229,3 gramas de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 853,5 gramas de acrilato de isobornila, 191,1 gramas de metacrilato de hidroxietila, 19,0 gramas de acetato de t-butilperóxi e 203,8 gramas de Solvesso 100 foi adicionada ao longo de período de trezentos minutos. Em seguida, a mistura de reação foi mantida a 150°C por sessenta minutos adicionais. Os sólidos em peso da solução de polímero resultante foram de 66,14% e a viscosidade Gardner-Holdt medida a 25°C foi de Z4 + ½. O peso molecular ponderal médio do polímero foi de 86.649 e a polidispersão foi de 24,3, determinada por meio de GPC.

EXEMPLO DE REVESTIMENTO 2

Os componentes a seguir foram combinados com mistura:

| | |
|--|--------------|
| Polímero do Exemplo 6 | 102,2 gramas |
| Cymel® 1168 (melamina) | 30,0 gramas |
| DDBSA/AMP (1:1,03) catalisador ácido bloqueado | 2,3 gramas |
| Aditivo de fluxo (copolímero acrílico) | 1,0 gramas |
| Solvesso® 100 (solvente) | 50,0 gramas |

A mistura resultante foi depositada sobre painel de aço enrolado a frio fosfatado 4 x 12" utilizando lâmina de 4 mil. Um painel foi cozido por vinte minutos a 121°C e o outro painel foi cozido por vinte minutos a 140°C para formar filme de revestimento curado. Os resultados de teste do filme de revestimento encontram-se resumidos na Tabela abaixo.

| Cozimento | Dureza Tukon |
|----------------|--------------|
| 20 min x 121°C | 12,8 knoops |
| 20 min x 140°C | 15,3 knoops |

Os resultados indicam que composições de revestimento com alto teor de sólidos aceitáveis podem ser elaboradas a partir dos polímeros acrílicos ramificados de acordo com a presente invenção.

5 Diversas outras modificações, alterações, adições ou substituições dos componentes dos processos e composições de acordo com a presente invenção serão evidentes para os técnicos no assunto sem abandonar o espírito e escopo da presente invenção. A presente invenção não é limitada pelas realizações ilustrativas descritas no presente, mas sim é definida pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, para elaboração de polímeros acrílicos ramificados substancialmente não gelificados, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) formação de mistura de reação de:

(i) pelo menos um monômero monoacrílico;

(ii) pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico; e

(iii) opcionalmente, pelo menos um monômero monometacrílico, desde que o monômero monometacrílico compreenda não
10 mais de 40% em peso do total da mistura de monômeros;

(iv) pelo menos um iniciador de polimerização de radicais livres; e

(v) opcionalmente, pelo menos um solvente; e

(b) manutenção da mistura de reação, sob condições de polimerização, sob temperatura de reação elevada de pelo menos 130°C até a
15 formação do polímero acrílico ramificado não gelificado.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o mencionado processo compreende adicionalmente (c) extensão de cadeia do polímero acrílico ramificado com lactona cíclica ou monômero estendido por lactona cíclica durante ou após a
20 polimerização iniciada por radicais livres ou sua combinação.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) compreende o fornecimento de pelo menos um dos mencionados monômeros no total de mistura de monômeros com grupo funcional capaz de reagir com lactona cíclica e reação do monômero com lactona cíclica
25 antes, durante ou depois da polimerização iniciada por radicais livres ou sua combinação.

4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) compreende o fornecimento de pelo

menos um dos mencionados monômeros no total de mistura de monômeros com grupo carboxila e/ou hidroxila e/ou outro grupo não-etilenicamente polimerizável que contém hidrogênio ativo capaz de reagir com lactona cíclica e reagir o monômero com lactona cíclica antes, durante ou depois da polimerização iniciada por radicais livres, ou sua combinação.

5 5. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa (c) compreende (i) adição de pelo menos um epsilon-caprolactona que contém monômero acrílico ou metacrílico à mistura de reação de (a) antes da polimerização; ou (ii) tratamento da mistura de reação que contém pelo menos um monômero acrílico ou metacrílico hidróxi com epsilon-caprolactona durante ou após a polimerização (b).

10 6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos um dos monômeros na mistura de monômeros total contém um ou mais grupos funcionais selecionados a partir do grupo que consiste de grupos hidróxi, ácidos, amino, carbamato, isocianato, alcóxi silano e epóxi.

 7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a lactona cíclica é epsilon-caprolactona.

20 8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a quantidade total de monômero diacrílico ou dimetacrílico compreende não mais de 30% da mistura de monômeros.

 9. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de reação compreende pelo menos um outro monômero monoeticamente insaturado não acrílico.

25 10. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômeros empregada em (a) compreende:

(i) cerca de 40 a 98% em peso, com base no peso do total de

monômero polimerizável, de pelo menos um monômero monoacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis;

(ii) cerca de 1 a 30% em peso, com base no peso do total de monômero polimerizável, de pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis; e

(iii) cerca de 1 a 30% em peso, com base no peso do total de monômero polimerizável, de pelo menos um monômero monometacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis.

11. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômeros empregada em (a) compreende:

(i) cerca de 40 a 98% em peso, com base no peso do total de monômero polimerizável, de pelo menos um monômero monoacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis;

(ii) cerca de 1 a 30% em peso, com base no peso do total de monômero polimerizável, de pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis; e

(iii) cerca de 1 a 30% em peso, com base no peso do total de monômero polimerizável, de pelo menos um monômero monometacrílico, que contém opcionalmente um ou mais grupos funcionais que são não-etilenicamente polimerizáveis;

em que cerca de 65% em peso dos monômeros empregados no total da mistura de monômeros que contém grupo hidroxila, carboxila ou outro

hidrogênio ativo são estendidos por lactona por meio de:

(1) reação prévia da lactona com o grupo hidroxila, carboxila ou outro hidrogênio ativo; ou

(2) carregamento da lactona à mistura de reação conforme descrito na reivindicação 2, etapa (a); ou

(3) adição da lactona e catalisador, apropriados para a polimerização de lactona, após a formação do polímero acrílico ramificado não gelificado conforme descrito na reivindicação 2, etapa (b) e realização de polimerização de lactona.

10 12. PRODUTO, caracterizado pelo fato de ser formado por meio do processo conforme descrito em uma das reivindicações 1 ou 11.

13. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, caracterizada pelo fato de que compreende o produto conforme descrito na reivindicação 12.

15 14. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição de revestimento compreende: aglutinante formador de filme e menos de 50% em peso, com base no peso total da composição, de solvente orgânico volátil, em que o aglutinante contém cerca de 1 a 100% em peso do mencionado polímero acrílico.

20 15. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a mencionada composição de revestimento é revestimento transparente contendo solvente ou revestimento colorido para acabamento de revestimento de cor mais transparente.

16. ARTIGO, caracterizado pelo fato de ser revestido com a composição conforme descrita na reivindicação 14.

25 17. CARROCERIA DE VEÍCULO OU SUA PARTE, caracterizada pelo fato de ser revestida com a composição conforme descrita na reivindicação 14.

RESUMO**“PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO, PRODUTO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, ARTIGO E CARROCERIA DE VEÍCULO OU SUA PARTE”**

A presente invenção refere-se à preparação de polímeros
5 acrílicos ramificados e polímeros acrílicos ramificados modificados por
caprolactona em processo de polimerização acrílica de radicais livres sob alta
temperatura. A polimerização é conduzida a 130°C ou mais para produzir
polímeros que possuem alto grau de ramificação. Os polímeros preparados
desta forma podem ser utilizados como resina aglutinante e/ou agente de
10 controle de reologia em composições de revestimento com alto teor de sólidos,
especialmente composições de revestimento úteis para acabamento de
exteriores de automóveis e caminhões.