



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

(21) **PI0806435-0 A2**

(22) Data de Depósito: 29/01/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 167/00

(54) Título: COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS MELHORADA

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2007 US 60/898617

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

(72) Inventor(es): GARY E. SPILMAN

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2008052296 de 29/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/094898de 07/08/2008

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS MELHORADA. Composição curável para revestimento de bobinas, compreendendo uma mistura de: (a) um poliéster curável que seja líquido à temperatura ambiente; (b) um agente reticulante; e (c) um solvente; o melhoramento oompreendendo preparar o poliéster a partir de uma composição compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4- ciclohexano dimetanol, sendo que a razão molar do isômero 1,3 para o isômero 1,4 é de cerca de 60:40 até cerca de 5:95. Revestimentos para bobinas curados preparados a partir destas composições exibem uma excelente combinação de flexibilidade e dureza.



PI0806435-0

"COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS MELHORADA".

Campo da invenção

5 A invenção refere-se a composições para revestimento de bobinas contendo poliéster e a um processo para prepará-las.

Antecedentes da invenção

10 Revestimentos para bobinas são aplicados a materiais metálicos, tais como de aço ou alumínio, em folha embobinados segundo um processo de alta velocidade, econômico. O revestimento de bobinas é uma operação contínua, com o fim de uma bobina sendo tipicamente ligada ao início da bobina seguinte a ser revestida.

15 Propriedades importantes para metais revestidos embobinados incluem resistência às intempéries, resistência à água, resistência química, resistência à arranhadura, brilho, dureza, flexibilidade, e resistência à delaminação superficial, ou trincaduras por dobramento
20 do substrato. A última propriedade é importante uma vez que o metal revestido é tipicamente submetido a uma etapa de formação durante a preparação de artigos para uso finais.

Muitas composições para bobinas são conhecidas daqueles
25 entendidos no assunto. Entretanto, a formulação de composições para revestimento de bobinas envolve uma troca onde uma flexibilidade melhorada é obtida à custa da dureza, e vice-versa. A patente U.S. nº 6.897.265 B2 mostra pelo menos um exemplo de uma composição para
30 revestimento de bobinas tendo uma dureza ao lápis de pelo menos 2H e um valor de ensaio de dobra T de 0T. Entretanto, este resultado é obtido apenas usando uma mistura de um poliéster ramificado e um poliéster linear. Seria desejável ter uma composição para revestimento de
35 bobinas simplificada que pudesse ser usada para preparar revestimentos tendo uma excelente combinação de dureza e flexibilidade.

Sumário da invenção

A composição da invenção é uma tal composição e inclui uma mistura de:

- 5 (a) um poliéster curável que seja um líquido à temperatura ambiente,
- (b) um agente reticulante; e
- (c) um solvente;

sendo que o poliéster é preparado usando um poliol compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, sendo que a proporção do isômero 1,3- e o isômero 1,4- é de cerca de 60:40 a cerca de 5:95.

Em um outro aspecto, a invenção é um processo para preparar uma composição de poliéster para revestimento de bobinas melhorado, sendo que o poliéster é preparado por um processo onde um monômero compreendendo um diol é reagido com um monômero compreendendo um ácido polifuncional, o processo compreendendo empregar como o diol uma composição compreendendo uma mistura 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, sendo que a proporção do isômero 1,3- e o isômero 1,4- é de cerca de 60:40 a cerca de 5:95.

Surpreendentemente, a composição para revestimento de bobinas¹ exibe uma combinação notável de flexibilidade e dureza.

25 Descrição detalhada da invenção

A composição da invenção inclui um poliéster curável, um agente reticulante, e um solvente.

Conforme usado aqui, o termo "poliol" significa um composto com pelo menos 2 grupos hidroxila. Conforme usado aqui, o termo "diol" significa um composto com 2 grupos hidroxila. Conforme usado aqui, o termo "poliácido" significa um composto com pelo menos dois grupos ácido carboxílico, e o termo "diácido" significa um composto com dois grupos ácido carboxílico.

35 Polímeros compreendendo uma unidade de poliéster geralmente são preparados da condensação de monômeros compreendendo um diácido e/ou um poliácido e um diol e/ou

um poliol. Poliésteres que poderão ser empregados nas formulações de revestimento desta invenção são polimerizados a partir de uma composição compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4- ciclohexano dimetanol sendo
5 que a proporção do isômero 1,3- e o isômero 1,4- é de cerca de 60:40 a cerca de 5:95.

Poliésteres preferidos vantajosamente exibem um peso molecular médio numérico de pelo menos cerca de 1.000, preferivelmente desde cerca de 2.000 a cerca de 10.000, e
10 o mais preferivelmente desde cerca de 2.500 a cerca de 7.500. Em uma concretização da invenção, o peso molecular médio numérico é de pelo menos cerca de 4.000. A temperatura de transição vítrea, ou T_g , do poliéster vantajosamente é de cerca de -20°C a cerca de 100°C ,
15 preferivelmente é de cerca de -10°C a cerca de 90°C , e mais preferivelmente é de cerca de 0°C a cerca de 40°C . Os poliésteres preferidos geralmente têm uma T_g de menos que cerca de 55°C . O poliéster é preferivelmente um líquido viscoso a 25°C . Para os propósitos da invenção, a
20 T_g é medida por calorimetria de varredura diferencial.

O número de hidroxila do poliéster vantajosamente é menor que cerca de 150 mg de KOH/g. Preferivelmente, o número de hidroxila do poliéster é de cerca de 10 a cerca de 100 mg KOH/g. Mais preferivelmente, o número de hidroxila do
25 poliéster é de cerca de 20 a cerca de 70 mg KOH/g. O mais preferivelmente, o número de hidroxila do poliéster é de cerca de 30 a cerca de 50 mg KOH/g. O poliéster da invenção vantajosamente tem não mais que cerca de 2 grupos hidroxila por molécula.

30 Preferivelmente, o poliéster é terminado por hidroxila ou carboxila. Vantajosamente, um revestimento curado compreendendo a composição na forma curada apresenta uma dureza ao lápis de pelo menos 2H e um valor de dobra T de 0T.

35 A quantidade de poliéster empregada na composição para revestimento de bobinas da invenção é vantajosamente de cerca de 20 a cerca de 90 por cento em peso, com base no

peso de poliéster, reticulante e solvente na composição, preferivelmente é de cerca de 25 a cerca de 70 por cento em peso, e o mais preferivelmente é de cerca de 30 a cerca de 60 por cento em peso. Em uma concretização da invenção, o poliéster está substancialmente livre de diluente reativo.

A composição de polioliol empregada na invenção compreende uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol sendo que a proporção do isômero 1,3- e o isômero 1,4- é de cerca de 60:40 a cerca de 5:95. Vantajosamente, a composição de polioliol compreende pelo menos 10 por cento em peso da mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, e preferivelmente é pelo menos cerca de 30 por cento em peso da mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, com base no peso dos polióis na composição de polioliol. Em uma concretização da invenção, a composição de polioliol compreende pelo menos cerca de 90 por cento em peso da mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol. Em uma concretização da invenção, a composição de polioliol compreende de cerca de 30 a cerca de 70 por cento em peso da mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol.

Misturas de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol são conhecidas na técnica e poderão ser preparadas, por exemplo, de acordo com os ensinamentos da patente U.S. nº 6.252.121. Uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol tendo diversas proporções de isômeros cis para trans poderá ser feita destilando diol marca UNOXOL (uma mistura de cis e trans 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol comercialmente disponível da The Dow Chemical Company) para produzir uma fração destilada e uma fração de resíduo.

O polioliol descrito acima opcionalmente poderá ser empregado em conjunto com um ou mais polióis adicionais. Em uma concretização da invenção, o polioliol adicional geralmente contém mais que 2, preferivelmente 2 a cerca de 10 átomos de carbono, mais preferivelmente 2 a 8 átomos de carbono, adicionalmente a ter 2 a cerca de 6,

preferivelmente 2 a cerca de 4, grupos hidroxila. Alguns exemplos preferidos de polióis adicionais são um ou mais dos seguintes: neopentil glicol, etileno glicol, propileno glicol, butanodiol, hexametilenodiol, 1,2-
5 ciclohexano-dimetanol, trimetilol propano, pentaeritritol, hidroxipivalato de neopentil glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicol, hexileno glicol, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-
10 hexanodiol, 1,5-pentanodiol, tiodiglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, glicerol, trimetilolpropano,
15 trimetiloetano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, manitol, sorbitol, metilglicosídeo, compostos semelhantes aparentes daqueles entendidos no assunto, misturas destes.

A composição de polioliol vantajosamente compreende pelo
20 menos um polioliol tendo pelo menos 3 grupos hidroxila. Em uma concretização da invenção, a quantidade deste composto é de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso, com base no peso da composição de polioliol.

O poliácido contém cerca de 2 a 34 átomos de carbono em
25 parcelas alifáticas e aromáticas, e pelo menos 2, preferivelmente não mais que 4, grupos carboxila que poderão, alternativamente, estar presentes na forma de grupos anidrido. Os poliácidos são preferivelmente um ou mais dos seguintes: anidrido ftálico, ácido tereftálico,
30 ácido isoftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido ciclohexano dicarboxílico, anidrido trimelítico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dimérico, dianidrido piromelítico, ácidos maleico e fumárico substituídos,
35 tais como citracônico, cloromaleico, mesacônico, e ácidos succínicos substituídos, tais como aconítico e itacônico. Misturas de polióis ou poliácidos ou ambos poderão ser

empregados.

Em uma concretização da invenção, a terminação das moléculas de poliéster por monômeros contendo hidróxi é provida usando um excesso molar do diol na reação de
5 formação do poliéster. Em uma outra concretização da invenção, a terminação é provida incorporando um ácido ou álcool monofuncional à mistura de polimerização. Em uma outra concretização da invenção, a terminação das moléculas de poliéster por monômeros contendo carboxila é
10 provida usando um excesso molar de um ácido di- ou tri-carboxílico na reação de formação do poliéster.

Poliésteres exibindo boas propriedades de flexibilidade quando curados são preferivelmente preparados usando reagentes alifáticos ou alifáticos/aromáticos mistos no
15 lado do ácido. Preferidos de tais poliésteres são os produtos de condensação terminados por hidróxi do ácido adípico, uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol onde a razão do isômero 1,3 para o isômero 1,4 é de cerca de 60:40 as cerca de 5:95 como o polioliol, e ácidos
20 ftálico, isoftálico, tereftálico e/ou anidrido ftálico.

Conforme é bem conhecido daqueles entendidos no assunto, as reações de esterificação são normalmente realizadas em temperaturas de cerca de 140°C a cerca de 260°C, ou superiores até cerca de 300°C, durante um período de
25 tempo variando de cerca de 3 a cerca de 15 horas, com ou sem o uso de catalisadores de esterificação ácida tais como ácido fosforoso ou ácido tolueno sulfônico presentes em um nível de cerca de 0,01 até cerca de 2,0% p/p. A reação é opcionalmente realizada na presença de um
30 solvente. Em uma concretização da invenção, a reação é conduzida na substancial ausência de um solvente. Quando presente, o solvente é preferivelmente um hidrocarboneto aromático. A esterificação poderá ser realizada usando um processo de um ou múltiplos estágios.

35 Agentes reticulantes de amino que são úteis para preparar formulações de revestimento termofixas são aqueles materiais que reagirão classicamente com os grupos

terminais hidroxila do poliéster. Tais materiais são bem conhecidos daqueles entendidos no assunto. Materiais adequados incluem, por exemplo, resinas de uréia-formaldeído butiladas ou metiladas, resinas de melamina-formaldeído butiladas, hexametoximetilmelamina ou misturas de diversos metil éteres de hidroximetilmelamina, tais como pentametoximetil melamina e as tetrametoximetil melaminas, e melaminas poliméricas com alto amino. A hidroximetilmelamina e as hidroximetil uréias também poderão ser eterificadas com álcoois diferentes de metila ou butila, tais como etila, propila, isobutila e isopropila. Misturas de agentes reticulantes poderão ser empregadas.

A quantidade de agente reticulante em uma base de peso incorporada à composição de revestimento final vantajosamente é de cerca de 2 até cerca de 35% em peso, com base no peso combinado de poliéster, agente reticulante, e solvente presentes na composição de revestimento. O nível de adição mais preferido é de cerca de 3 a cerca de 20% em peso.

Quanto mais baixo o peso molecular do polímero de poliéster, maior o número de grupos hidróxi terminais e maior a quantidade de agente reticulante requeridos para adequadamente curar a resina. Ao contrário, quanto mais alto o peso molecular do polímero de poliéster, menor o número de grupos hidróxi terminais e menor a quantidade de agente reticulante requeridos para adequadamente curar a resina.

Vantajosamente, a composição da invenção é empregada como uma solução em um solvente. O solvente poderá ser qualquer solvente que dissolva ou disperse o poliéster e o agente reticulante. O mesmo ou diferente(s) solvente(s) que seja(m) opcionalmente usado(s) durante a síntese do poliéster para dissolver reagentes também poderá(ão) ser adicionado(s) durante a formulação da composição de revestimento para ajustar a viscosidade de maneira a prover uma formulação adequada para revestimento, a

composição de revestimento preferivelmente tendo uma viscosidade de cerca de 10 centipoise a cerca de 10 poise. Em muitos casos, um único solvente é utilizado para solubilizar o sistema. Entretanto, em outros casos é

5 frequentemente desejável usar misturas de solventes de maneira a efetuar a melhor solubilização, e em particular uma combinação de um solvente aromático com um solvente oxigenado é preferido. Solventes aromáticos adequados incluem tolueno, xileno, etilbenzeno, tetralina,

10 naftaleno, e solventes que sejam solventes aromáticos de corte estreito compreendendo aromáticos de C_8 a C_{13} , tais como aqueles comercializados pela Exxon Company U.S.A. sob as designações Aromatic 100, Aromatic 150, e Aromatic 200. Os solventes oxigenados não deverão ser extremamente

15 polares de maneira tal a se tornarem incompatíveis com os solventes aromáticos. Solventes oxigenados adequados poderão ser selecionados das seguintes classes: álcoois, cetonas, éteres, éter-álcoois, e éter-ésteres, ou qualquer mistura destes. Exemplos de solventes oxigenados

20 adequados incluem acetato de propileno glicol monometil éter, acetato de propileno glicol propil éter, etoxipropionato, acetato de dipropileno glicol monometil éter, propileno glicol monometil éter, propileno glicol monopropil éter, dipropileno glicol monometil éter,

25 acetato de dietileno glicol monobutil éter, acetato de etileno glicol monometil éter, acetato de etileno glicol monobutil éter, etileno glicol monoetil éter, etileno glicol monobutil éter, dietileno glicol monoetil éter, acetato de dietileno glicol monoetil éter, éster dibásico

30 (uma mistura de ésteres ácidos dibásicos comercializada pela DuPont), acetato de etila, acetato de n-propila, acetato de isopropila, acetato de butila, acetato de isobutila, acetato de amila, acetato de isoamila, misturas de acetatos de hexila, tais como aqueles

35 vendidos pela Exxon Chemical Company sob a marca comercial Exxate 700, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, metil isoamil cetona,

metil heptil cetona, isoforona, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, isopropanol, álcool amílico, álcool isoamílico, hexanóis, e heptanóis. A lista não deverá ser considerada como limitativa, mas sim como
5 exemplos de solventes que são úteis na presente invenção. O tipo e a concentração dos solventes são geralmente selecionados de maneira a obter viscosidades e taxas de evaporação de soluções adequadas para a aplicação e o cozimento dos revestimentos. Concentrações de solvente
10 típicas nas formulações variam de cerca de 5 a cerca de 75% em peso com uma faixa preferida de cerca de 7 a cerca de 50% % em peso e uma faixa mais preferida de cerca de 10 a cerca de 40% em peso.

Catalisadores ácidos poderão ser usados para curar
15 sistemas contendo hexametoximetil melamina e outros agentes reticulantes, e uma variedade de catalisadores ácidos adequados é conhecida daqueles entendidos no assunto para este fim, e são opcionalmente empregados na composição da invenção. Esses incluem, por exemplo, ácido
20 p-tolueno sulfônico, ácido metano sulfônico, ácido nonilbenzeno sulfônico, ácido dinonilnaftaleno sulfônico, ácido dodecilbenzeno sulfônico, ácido fosfórico, fosfato ácido de mono- ou dialquila, fosfato de butila, maleato de butila, e assemelhados ou uma mistura compatível com
25 destes. Estes catalisadores ácidos poderão ser usados na sua forma pura, não bloqueada ou combinados com agentes de bloqueio adequados, tais como aminas. Exemplos típicos de catalisadores não bloqueados são os produtos das King Industries, Inc. com o nome comercial de K-CURE. Exemplos
30 de catalisadores bloqueados são os produtos das King Industries, Inc. com o nome comercial de NACURE.

Em alguns casos, ácidos carboxílicos poderão ser usados como catalisadores para a reação de reticulação. Em temperaturas mais altas, usadas para revestimento de
35 bobinas, a atividade dos grupos carboxílico residuais no polímero de cadeia principal poderá às vezes prover catálise suficiente para promover a reação de

reticulação.

A quantidade de catalisador empregada tipicamente varia inversamente com a severidade do esquema de cozimento. Em particular, concentrações menores de catalisador são
5 geralmente necessárias temperaturas de cozimento mais altas ou tempos de cozimento mais longos. Concentrações de catalisador típicas para aplicações em revestimento de bobinas (temperaturas de metal pico de 204-260°C) seriam de cerca de 0,1 a cerca de 0,6% p/p de sólidos de
10 catalisador com base no peso de ligante (sólidos de polímero mais agente reticulante), mais preferivelmente de cerca de 0,2 a cerca de 0,5% p/p. Concentrações mais altas de catalisador até 1% p/p poderão ser empregadas para curas em temperaturas mais baixas ou tempos mais
15 curtos. Para certos catalisadores, tais como ácido fosfórico e os ésteres de fosfato, uma faixa ainda mais ampla de concentração de catalisador até 3% ou mais poderá ser usada.

Para formulações desta invenção, contendo hexametoximetil
20 melamina como o agente reticulante e ácido p-tolueno sulfônico como o catalisador, condições de cura preferidas a uma espessura de película seca de cerca de 1 mil são uma concentração de catalisador entre cerca de 0,1 e 0,6% p/p com base no ligante, temperatura de metal
25 pico de cerca de 150°C a cerca de 260°C, mais preferivelmente de cerca de 177°C a cerca de 260°C, e tempo de cozimento entre cerca de 5 segundos e cerca de 60 minutos.

A quantidade de catalisador usada também tem um limite
30 superior prático. Enquanto o aumento do catalisador ajuda a reduzir a reticulação, um excesso de catalisador poderá ser detrimental. Catalisador residual no revestimento acabado poderá catalisar reações de degradação indesejáveis. O limite superior do catalisador também
35 depende do revestimento usado, e da aplicação específica. As composições de revestimento de poliéster desta invenção têm excelente flexibilidade e dureza e poderão

ser especificamente formuladas com altas cargas de pigmentos, geralmente a uma proporção em peso na faixa de cerca de 1,25 para 1 até cerca de 5,0 para 1 de proporção de pigmento para sólidos de polímero. Pigmentos adequados que também poderão ser incluídos nas composições desta invenção são aqueles pigmentos opacificantes normalmente usados em formulações de revestimentos para bobinas e incluem dióxido de titânio, óxido de zircônio, zircona, óxido de zinco, óxido de ferro, óxido de antimônio, negro-de-fumo, bem como amarelos, verdes e alaranjados de cromo e assemelhados. Pigmentos preferidos incluem TiO_2 rutilo e particularmente tipos de revestimento resistentes às intempéries de TiO_2 . Os pigmentos também poderão ser misturados com um material extensor adequado que não contribua significativamente para o poder de fechamento. Extensores adequados incluem sílica, barita, sulfato de cálcio, silicato de magnésio (talco), óxido de alumínio, silicato de alumínio, silicato de cálcio, carbonato de cálcio, mica, silicato de potássio alumínio, e outras argilas ou materiais semelhantes a argilas. As proporções de carregamento mais preferidas de pigmento/extensor para ligante situam-se dentro da faixa de cerca de 1,5 a cerca de 5,0, mais preferivelmente de mais que cerca de 2,0 a cerca de 4,75, e o mais preferivelmente de cerca de 2,25 a cerca de 4,5 partes de pigmento, ou mistura de pigmentos e extensor, por parte de ligante.

A composição para revestimento de bobinas da invenção poderá compreender aditivos convencionais tais como agentes anti-deposição, agentes anti-espumantes, agentes umectantes, agentes de nivelamento, diluentes reativos, plastificantes, espessantes, modificadores de reologia e/ou de superfície, absorventes de UV, catalisadores para reticulação, e assemelhados. O ácido p-tolueno sulfônico poderá ser empregado como um catalisador para a cura de aminoplásticos. Exemplos de catalisadores para a cura de isocianatos incluem os compostos de estanho, tais como

dilaurato de dibutil estanho, e catalisadores de amina, tais como a trietilamina. Estes aditivos convencionais poderão ser empregados de acordo com técnicas bem conhecidas daqueles entendidos no assunto.

- 5 As composições de revestimento da invenção poderão ser aplicadas a substratos por qualquer técnica convencional, tal como por aspersão, revestimento por rolo, revestimento por imersão, e assemelhados. A composição de revestimento é aplicada na forma líquida.
- 10 O teor de sólidos da composição de revestimento poderá variar amplamente de acordo com a vontade do usuário. Vantajosamente, a composição de revestimento da invenção tem um teor de sólidos de cerca de 25 a cerca de 95 por cento em peso. Em uma concretização da invenção, a
- 15 composição de revestimento da invenção tem um teor de sólidos de menos que cerca de 85% em peso. Em uma concretização da invenção, a composição de revestimento da invenção tem um teor de sólidos de pelo menos 50% em peso, e em uma concretização preferida da invenção, a
- 20 composição tem um teor de sólidos de pelo menos cerca de 75% em peso.

Esquemas de cozimento satisfatórios para formulações da presente invenção variam amplamente incluindo, mas não limitados a, cozimentos a baixas temperaturas de cerca de

25 20 a 30 minutos a temperaturas entre 90°C a 105°C para aplicações em grandes equipamentos, e cozimentos a baixas temperaturas de cerca de 5 a 10 segundos a temperaturas de ar de 315°C a 371°C em aplicações de revestimento de bobinas. Em termos gerais, em aplicações de revestimento

30 de bobinas, um cozimento suficiente é obtido quando a temperatura efetiva do metal subjacente alcança pelo menos 350°C, e mais preferivelmente pelo menos 200°C. Em geral, o substrato e o revestimento deverão ser cozidos a uma temperatura suficientemente alta durante um tempo

35 suficientemente longo para que essencialmente todo o solvente seja evaporado da película e as reações químicas entre o polímero e o agente reticulante prossigam até o

desejado grau de conclusão. O desejado grau de conclusão também varia amplamente e depende da combinação particular de propriedades de película curada requeridas para uma dada aplicação.

5 Esquemas de cozimento requeridos também dependem do tipo e da concentração dos catalisadores adicionados à formulação e da espessura da película de revestimento aplicada. Em geral, películas e revestimentos mais finos com concentrações mais altas de catalisador curam mais
10 facilmente, i.é, com tempos mais curtos de cozimento e/ou temperaturas mais baixas.

As composições desta invenção também poderão ser misturadas com outros materiais poliméricos reticuláveis para melhorar as propriedades físicas e químicas daqueles
15 materiais. Exemplos de polímeros de mistura adequados incluem polímeros e copolímeros acrílicos e metacrílicos, resinas epóxi, resinas alquídicas, resinas epóxi/fenólicas, resinas epóxi/acrílicas, polímeros de uretano aromáticos e alifáticos, borracha clorada,
20 ésteres de celulose e outras resinas de poliéster. Respectivas proporções em peso de 1:20 a 20:1 poderão ser usadas.

CONCRETIZAÇÕES ESPECÍFICAS DA INVENÇÃO

Os seguintes exemplos são dados para ilustrar a invenção e não deverão ser considerados como limitativos da sua
25 abrangência. Todas as partes e percentagens são em peso, salvo afirmação em contrário. A espessura de película seca será abreviada daqui por diante como "DFT".

Métodos de Ensaio

30 DOBRA T

Os valores de dobra T são medidos de acordo com ASTM D 4585-92.

ESPESSURA DE PELÍCULA

Um mínimo de 5 leituras é tomado sendo calculada a média
35 usando um Positector 6000 da DeFelsko Corporation, Nova York.

ADESÃO POR HACHURA EM X

ASTM D3359 (adesão por hachura em X) é usado para medir a adesão de revestimentos e atribuído de acordo com as instruções da ASTM

RESISTÊNCIA A SOLVENTES - FRICÇÕES DUPLAS

5 ASTM D5402 usando metil etil cetona é usado para determinar a resistência a solventes. O número de fricções duplas é registrado quando a degradação ou delaminação da película é observada. O ensaio é interrompido após 200 fricções duplas se nenhum efeito do
10 revestimento é observado.

DUREZA AO LÁPIS

A dureza ao lápis é medida de acordo com ASTM D3363.

IMPACTO

A resistência ao impacto do revestimento é determinada
15 usando um testador de impacto Gardner de acordo com o método de ASTM D 2794.

DUREZA COM PÊNDULO

A dureza com pêndulo do revestimento é medida usando um testador de dureza por pêndulo Konig e reportando o valor
20 em segundos.

MICRODUREZA

A microdureza é medida nos revestimentos curados usando um FISCHERSCOPE H100C usado em conjunto com um software de controle WIN-HCU, ambos da Fischer Technology,
25 Connecticut. O endentador Vickers é usado a uma força aplicada de 5 mN (taxa=5mN/20 segundos). Levando-se em conta a geometria do endentador e a profundidade de penetração para a força aplicada, são obtidos a Dureza Universal (UH), a Dureza Vickers, o módulo e a
30 profundidade de endentação (um).

MATÉRIAS-PRIMAS

Neopentil glicol (NPG)

Intermediário de silicone Dow Corning 3074 (um silicone reativo, de baixo peso molecular, com funcionalidade
35 metóxi que reage com grupos hidroxila).

Trimetilolpropano (TMP)

Ácido isoftálico (PIA)

Ácido tereftálico (TA)

UNOXOL marca de diol comercialmente disponível da The Dow Chemical Company (UNOXOL)

5 Reticulante Cymel 303 (hexametoximetilmelamina - 98% p/p)
e catalisador Cycat 4040 (solução de ácido tolueno sulfônico em isopropanol - 40% de catalisador ativo) marcas comercialmente disponíveis da Cytec

10 DOWANOL PMA (acetato de propileno glicol monometil éter) está comercialmente disponível da The Dow Chemical Company

UCAR propionato de n-butila está comercialmente disponível da The Dow Chemical Company

n-butanol e acetato de butila estão comercialmente disponíveis da Fischer Scientific.

15 EXEMPLOS

Experimento Comparativo 1 (não é uma concretização da invenção)

20 É preparada uma mistura de NPG, TMP, PIA e TA nas quantidades listadas na tabela A. A mistura é aquecida de maneira tal que a temperatura de cabeça não exceda 100°C.

A condensação é realizada de 160°C a 210°C até o teor de grupos ácido alcançado seja medido a um valor ácido de 5-8 mg KOH/g de poliéster. O polímero resultante é diluído com 380 g de DOWANOL PMA. Revestimentos são preparados a partir do polímero diluído resultante (Polímero 1) usando o seguinte procedimento de revestimento.

25 Uma mistura de solventes é preparada adicionando a uma garrafa de Dowanol PMA, propionato de n-butila, n-butanol, e acetato de butila nas proporções dadas na tabela a seguir e misturando até a homogeneidade.

Material	% p/p
DOWANOL PMA	35
Propionato de n-butila	39
n-butanol	13
35 acetato de butila	13

O polímero, mistura de solventes, Cymel 303, e Cycat 4040 (caso presente) são adicionados a uma garrafa nas

quantidades mostradas na coluna "% p/p" da tabela A, e são misturados manualmente com uma espátula até a homogeneidade para formar uma composição de revestimento tendo 70% de sólidos.

5 A composição de revestimento é aplicada em painéis de alumínio pré-tratados com cromato e painéis de aço pré-tratados com fosfato de 0,06 X 10,16 X 3,48 cm (0,025" X 4" X 12") usando uma haste de arame #28 enrolado para formar painéis revestidos. Os painéis são pré-limpos
10 esfregando com um pano livre de fiapos e isopropanol para remover óleos e são secados com ar comprimido. Os revestimentos são curados a 200°C durante 10 minutos. As propriedades físicas dos revestimentos estão listadas na tabela B.

15 Exemplo 1

O procedimento do experimento comparativo 1 é repetido, exceto que UNOXOL, na quantidade mostrada na tabela A, é usado ao invés de NPG, o polímero resultante é diluído com 414 g de DOWANOL PMA, e a quantidade de mistura de
20 solventes na formulação de revestimento é ligeiramente diferente de maneira a obter uma composição de revestimento tendo 70% de sólidos.

Conforme mostrado na tabela B, a incorporação de diol UNOXOL ao polímero aumenta a resistência de solvente (MEK
25 fricções 2X), dureza (Dureza Universal, Vickers, König e Lápis), e a resistência ao impacto (direto e indireto) enquanto que mantendo a flexibilidade (dobra T).

Experimento Comparativo 2

O experimento comparativo 1 é repetido, exceto que as
30 quantidades de materiais empregadas são conforme mostradas na tabela A e a mistura resultante é resfriada até 140°C seguindo a condensação inicial, então o silicone da Dow Corning é adicionado na quantidade mostrada na tabela A e a mistura é aquecida até 150°C
35 para remover metanol do alcoxissilano resultante. A modificação química estará completa quando a determinação de fases não for observável sobre vidro colocando uma

pequena película da mistura reagente no vidro e buscando uma fase secundária não reagida ligeiramente nevoenta. Após completada a conversão por este método (2 horas), a mistura é então resfriada até 80°C e 300 g de butanol são adicionados.

Revestimentos são preparados a partir da mistura resultante usando a formulação mostrada na coluna "% p/p" da tabela A, e as propriedades físicas dos revestimentos são listadas na tabela B.

10 Exemplos 2 e 3

O procedimento do exemplo comparativo 2 é repetido, exceto que as composições de polímero de revestimento são variadas conforme mostrado na tabela A.

Conforme pode ser visto das propriedades físicas de revestimento na tabela B, a incorporação do diol UNOXOL ao polímero aumenta a resistência a solventes (MEK fricções 2X) e dureza (Dureza Universal, Vickers, König e Lápis).

Tabela A

		NPG	TMP	UNOXOL	Ácido Adípico	Anidrido Ftálico	Silicone Dow Corning	% Sólidos	% p/p
C.E.1	Polímero 1	208,3	268,4	0	109,6	370,3	0	70,8	89
	Mistura de Solventes							0	3,6
	Cymel 303							98	7,2
	Cycat 4040							40	0,2
	Sólidos na Formulação							70	
Ex.1	Polímero 2	0	268,4	288,4	109,6	370,3	0	72,5	86,9
	Mistura de Solventes							0	5,7
	Cymel 303							98	7,2
	Cycat 4040							40	0,2
	Sólidos na Formulação							70	
E.C.2	Polímero 3	208,3	268,4	0	109,6	370,3	410,3	69,6	70,4
	Mistura de Solventes							0	8,2
	Cymel 303							98	21,4
	Sólidos na Formulação							70	
Ex.2	Polímero 4	0	268,4	288,4	109,6	370,3	468,4	67,6	72,5
	Mistura de Solventes							0	6,1
	Cymel 303							98	21,4
	Sólidos na Formulação							70	
Ex.3	Polímero 4	0	268,4	288,4	109,6	370,3	468,4	67,6	72,5
	Mistura de Solventes							0	5,9
	Cymel 303							98	21,4
	Cycat 4040							40	0,2
	Sólidos na Formulação							70	

Observe-se que os solventes empregados com um dado polímero (antes da adição da mistura de solventes) não estão listados na tabela A.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável para revestimento de bobinas, compreendendo uma mistura de:
 - (a) um poliéster curável que seja líquido à temperatura ambiente,
 - (b) um agente reticulante; e
 - (c) um solvente;caracterizada pelo fato de preparar o poliéster a partir de uma composição compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, sendo que a razão molar do isômero 1,3 para o isômero 1,4 é de cerca de 60:40 até cerca de 5:95.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o poliéster ser terminado por hidroxila ou carboxila.
3. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, um revestimento curado compreendendo a composição na forma curada ter uma dureza ao lápis de pelo menos 2H e um valor de dobra T de 0T.
4. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de estar substancialmente livre de um diluente reativo compreendendo 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol.
5. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de o teor de sólidos ser menor que cerca de 70 por cento em peso.
6. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de o peso molecular médio numérico do poliéster ser de cerca de 2.000 a cerca de 10.000.
7. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de o número de hidroxila do poliéster ser de cerca de 10 a cerca de 100 mg KOH/g.
8. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de o poliéster compreender, na forma polimerizada, pelo menos

um monômero de ácido dicarboxílico aromático.

9. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de compreender de cerca de 20 a cerca de 90 por cento em peso do poliéster, de cerca de 2 a cerca de 35 por cento em peso do agente reticulante e cerca de 5 a cerca de 75 por cento em peso do solvente, com base no peso total do poliéster, agente e solvente, com a ressalva de que a percentagem total é igual a 100.
- 10 10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o teor de sólidos ser de cerca de 25 a cerca de 95 por cento em peso.
11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de o teor de sólidos ser de pelo
- 15 menos 85 por cento.
12. Processo para preparar uma composição curável para revestimento de bobinas melhorada, caracterizado pelo fato de um poliéster ser preparado por um processo onde um monômero de polihidróxi compreendendo um diol é
- 20 reagido com um monômero compreendendo um ácido polifuncional, sendo que o processo compreende empregar como o diol uma composição compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, sendo que a razão molar do isômero 1,3 para o isômero 1,4 é de cerca de 60:40 até
- 25 cerca de 5:95.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL PARA REVESTIMENTO DE BOBINAS MELHORADA".

- 5 Composição curável para revestimento de bobinas, compreendendo uma mistura de: (a) um poliéster curável que seja líquido à temperatura ambiente, (b) um agente reticulante; e (c) um solvente; o melhoramento compreendendo preparar o poliéster a partir de uma
- 10 composição compreendendo uma mistura de 1,3- e 1,4-ciclohexano dimetanol, sendo que a razão molar do isômero 1,3 para o isômero 1,4 é de cerca de 60:40 até cerca de 5:95. Revestimentos para bobinas curados preparados a partir destas composições exibem uma excelente combinação
- 15 de flexibilidade e dureza.