

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

(21) **PI0620613-1 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/38
C08G 18/46
C08G 18/79
B05D 7/00

(54) Título: SISTEMA DE REVESTIMENTO COM MÚLTIPLAS CAMADAS

(30) Prioridade Unionista: 15/12/2005 EP 05 112256.2,
23/01/2006 US 60/760,930

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

(72) Inventor(es): Josef Pancratius Maria Jonker, Nazire Dogan,
Peter Wijnands, Robertus Petrus Cornelis Van Der Krogt

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006069572 de
12/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/068683de
21/06/2007

(57) Resumo: SISTEMA DE REVESTIMENTO COM MÚLTIPLAS CAMADAS. A invenção se refere a um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo: - pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e - pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b), em que pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum e em que a composição de revestimento b) compreende pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMA DE REVESTIMENTO COM MÚLTIPLAS CAMADAS**".

A invenção se refere a um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b), em que pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum. A invenção também se refere a um processo para o preparo do sistema de revestimento com múltiplas camadas e a um kit de partes para preparo de uma composição de revestimento de base.

A patente dos Estados Unidos US 5578346 descreve revestimentos compostos com múltiplas camadas os quais compreendem (a) um primeiro revestimento o qual é substancialmente isento de funcionalidade isocianato e o qual compreende uma composição de formação de filme capaz de cura ou secagem e um catalisador para a reação de grupos isocianato e grupos hidrogênio ativos e (b) um segundo revestimento o qual é aplicado à superfície do primeiro revestimento e o qual compreende um composto hidrogênio ativo e um poliisocianato. Exemplos em que o primeiro revestimento compreende dilaurato de dibutil estanho e o segundo revestimento é baseado em um poliol e um poliisocianato são descritos.

O pedido de patente Internacional WO 0192362 descreve uma composição de revestimento foto-ativável compreendendo uma base fotolabile e um material orgânico curável ou polimerizável base-catalisada compreendendo pelo menos um poliisocianato e pelo menos um composto contendo pelo menos um grupo tiol. A composição de revestimento foto-ativável pode ser uma composição de revestimento transparente a qual tem de ser aplicada por cima de uma composição de revestimento de base. A composição de revestimento foto-ativável tem uma longa vida útil e exibe cura rápida quando de irradiação com luz ultravioleta e visível. A composição de revestimento foto-ativável conhecida eventualmente também cura em áreas de

sombra, isto é, aquelas áreas de um substrato revestido as quais não são expostas à luz ultravioleta ou visível.

Uma deficiência dos sistemas de revestimento com múltiplas camadas conhecidos é que a velocidade de cura dos revestimentos superiores dos sistemas conhecidos nem sempre é tão rápida quanto desejável. Cura rápida da composição de revestimento foto-ativável, de acordo com o WO 0192362, é obtida apenas quando de irradiação com luz visível e/ou ultravioleta, embora a velocidade de cura em áreas de sombra seja um tanto lenta e sujeita a aperfeiçoamento adicional.

A presente invenção busca aliviar as deficiências acima mencionadas dos sistemas de revestimento com múltiplas camadas conhecidos. Mais em particular, a composição de revestimento compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional deverá ser rapidamente curável em áreas de sombra ou mesmo sem qualquer irradiação com luz visível e/ou ultravioleta. Capacidade de cura rápida não deverá ser obtida às custas da vida útil da composição. Além disso, se a composição de revestimento compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional é uma composição transparente, é desejável que a aplicação da composição transparente leve apenas a um efeito mínimo ou mesmo nenhum de strike-in em uma camada de revestimento de base subjacente.

Descobriu-se agora que esses objetivos podem ser obtidos com um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo:

- pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e

- pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b), em que pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum e em que a composição de revestimento b) compreende pelo menos 17 mmol/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-

funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional.

No sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a invenção, a composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional cura rapidamente também em áreas de sombra ou mesmo sem qualquer irradiação com luz visível e/ou ultravioleta. Uma vez que nenhum componente adicional, tal como um catalisador, precisa ser adicionado à composição de revestimento a), a vida útil da composição de revestimento a) não é diminuída. Assim, capacidade de cura rápida não é obtida às custas da vida útil da composição. Além disso, aplicação de uma composição de revestimento transparente de composição de revestimento a) leva a um efeito mínimo ou mesmo nenhum de strike-in em uma camada de revestimento de base subjacente produzida a partir de uma composição de revestimento de base aquosa b).

A invenção também se refere a um método de aumento da velocidade de cura em um sistema de revestimento com múltiplas camadas. O método compreende aplicação de uma composição de revestimento transparente a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional por cima de uma camada de revestimento de base b) preparada a partir de uma composição de revestimento de base aquosa b) compreendendo pelo menos 17 nmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional.

Compostos isocianato-funcionais adequados para uso na composição de revestimento a) são compostos isocianato-funcionais compreendendo pelo menos um grupo isocianato. Alternativamente, o composto isocianato-funcional na composição de revestimento a) é um poliisocianato, tal como um di-, tri- ou tetra-isocianato alifático, cicloalifático ou aromático. Exemplos de diisocianatos incluem diisocianato de 1,2-propileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de 2,3-butileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de octametileno, diisocianato de

2,2,4-trimetil hexametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de ω,ω' -dipropiléter, diisocianato de 1,3-ciclopentano, diisocianato de 1,2-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de isoforona, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, diisocianato de trans-vinilideno, diciclohe-

5 xil metano-4,4'-diisocianato (Desmodur[®] W), diisocianato de tolueno, 1,3-bis(isocianatometil) benzeno, diisocianato de xilileno, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil xilileno (TMXDI[®]), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil) benzeno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianatometil) benzeno, 4,4'-diisocianato-

10 difenila, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenila, 3,3'-difenil-4,4'-diisocianato-difenila, 3,3'-dimetóxi-4,4'-diisocianato-difenila, 4,4'-diisocianato-difenil metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano e diisocianatonaftaleno. Exemplos de triisocianatos incluem 1,3,5-triisocianatobenzeno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil) octano e triisocianato de lisina. Adutos e oligômeros de poliisocianatos, por exemplo, biurets,

15 isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos e misturas dos mesmos também estão incluídos. Exemplos de tais oligômeros e adutos são o aduto de 2 moléculas de um diisocianato, por exemplo, diisocianato de hexametileno ou diisocianato de isoforona, para um diol, tal como etileno glicol, o aduto de 3 moléculas de diisocianato de hexametileno para 1 molécula de água (dispo-

20 nível sob a marca comercial Desmodur N da Bayer), o aduto de 1 molécula de trimetilol propano para 3 moléculas de diisocianato de tolueno (disponível sob a marca comercial Desmodur L da Bayer), o aduto de 1 molécula de trimetilol propano para 3 moléculas de diisocianato de isoforona, o aduto de 1 molécula de pentaeritritol para 4 moléculas de diisocianato de tolueno, o a-

25 duto de 3 moles de diisocianato de m- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil xileno para 1 mol de trimetilol propano, o trímero de isocianurato 1,6-diisocianatohexano, o trímero de isocianurato de diisocianato de isoforona, o dímero de uretdion de 1,6-diisocianatohexano, o biuret de 1,6-diisocianatohexano, o alofanato de 1,6-diisocianatohexano e misturas dos mesmos. Além disso, (co)polímeros

30 de monômeros isocianato-funcionais, tal como isocianato de α,α' -dimetil-m-isopropenil benzila, são adequados para uso.

O poliisocianato pode compreender grupos hidrofílicos, por e-

xemplo, porções poliéter hidrofílicas covalentemente ligadas, os quais facilitam a formação de dispersões aquosas.

Compostos tiol-funcionais que podem ser adequadamente usados na composição de revestimento a) incluem dodecil mercaptano, mercapto etanol, 1,3-propanoditiol, 1,6-hexanoditiol, metiltioglicolato, ácido 2-mercaptoacético, ácido mercapto-succínico e cisteína. Também adequados são ésteres de um ácido carboxílico tiol-funcional com um poliol, tais como ésteres de ácido 2-mercaptoacético, ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 2-mercaptopropiônico, ácido 11-mercaptoundecanóico e ácido mercapto-succínico. Exemplos de tais ésteres incluem pentaeritritol tetrakis (3-mercaptopropionato), pentaeritritol tetrakis (2-mercaptoacetato), trimetilol propano tris (3-mercaptopropionato), trimetilol propano tris (2-mercaptopropionato) e trimetilol propano tris (2-mercaptoacetato). Um outro exemplo de tal composto consiste de um núcleo de poliol hiper-ramificado baseado em um poliol de iniciação, por exemplo, trimetilol propano e ácido dimetilol propiônico, o qual é subsequente esterificado com ácido 3-mercaptopropiônico e ácido isononanóico. Esses compostos são descritos no pedido de patente Européia EP 0448224 A e pedido de patente Internacional WO 9317060.

Produtos da adição de H_2S a compostos epóxi-funcionais também proporcionam compostos tiol-funcionais. Esses compostos podem ter uma estrutura da seguinte fórmula $T[(O-CHR-CH_2-O)_nCH_2CHXCH_2YH]_m$, com T sendo uma porção orgânica valente m, em que m é um número inteiro entre 1 e 25, R sendo hidrogênio ou metila, n sendo um número inteiro entre 0 e 30, X e Y sendo oxigênio ou enxofre, contanto que X e Y não sejam iguais. Um exemplo de tal composto está comercialmente disponível da Cognis sob a marca comercial Capcure® 3/800.

Outras sínteses para preparar compostos compreendendo grupos tiol-funcionais envolvem: a reação de um haleto de arila ou alquila com NaHS para introduzir um grupo mercapto pendente nos compostos de alquila e arila, respectivamente; a reação de um reagente de Grignard com enxofre para introduzir um grupo mercapto pendente na estrutura; a reação de

um polimercaptano com uma poliolefina de acordo com uma reação nucleofílica, uma reação eletrofílica ou uma reação de radical; a reação de dissulfetos.

Bons resultados têm sido obtidos até agora com tetrakis(3-mercapto propionato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano e Capcure 3/800 como compostos tiol-funcionais.

Em outra modalidade da invenção, o grupo tiol do composto tiol-funcional na composição de revestimento a) pode ser covalentemente preso a uma resina. Tais resinas incluem resinas de poliuretano tiol-funcionais, resinas de poliéster tiol-funcionais, resinas de polímero de poliadição tiol-funcionais, resinas de poliéter tiol-funcionais, resinas de poliamida tiol-funcionais, resinas de poliuréia tiol-funcionais e misturas dos mesmos. Resinas tiol-funcionais podem ser preparadas através da reação de H_2S com um grupo epóxi ou uma resina contendo ligação de carbono-carbono insaturada, a reação entre uma resina hidroxila-funcional e um ácido tiol-funcional e através da reação de um polímero isocianato-funcional e um álcool tiol-funcional ou um composto de di- ou polimercaptano.

Uma resina de poliuretano tiol-funcional pode ser o produto da reação de um composto de tiol mono-, di-, tri- ou tetrafuncional com um poliuretano isocianato-terminado e, de preferência, é o produto da reação de um composto de diisocianato e (a) composto(s) diol-funcional(is). Resinas de poliuretano tiol-funcionais adequadas são obteníveis primeiro através de preparo de um poliuretano isocianato-funcional a partir de dióis, diisocianatos e opcionalmente blocos de construção contendo grupos os quais facilitam a estabilização da resina em uma dispersão aquosa, seguido por reação do poliuretano isocianato-funcional com um tiol polifuncional em uma reação de adição base-catalisada. Outras resinas de poliuretano tiol-funcional são conhecidas e descritas, por exemplo, na publicação de patente Alemã DE 2642071 A e pedido de patente Européia EP 0794204 A.

A resina tiol-funcional pode ser um poliéster preparado a partir de (a) pelo menos um ácido policarboxílico ou derivados reativos do mesmo, (b) pelo menos um poliol e (c) pelo menos um ácido carboxílico tiol-funcional.

Os poliésteres possuem, de preferência, uma estrutura ramificada. Poliésteres ramificados podem ser convencionalmente obtidos através de condensação de ácidos policarboxílicos ou derivados reativos dos mesmos, tais como os anidridos correspondentes ou alquil ésteres inferiores, com poli álcoois, quando pelo menos um dos reagentes tem uma funcionalidade de pelo menos 3.

Exemplos de ácidos policarboxílicos adequados ou derivados reativos dos mesmos são ácido tetrahidroftálico, anidrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anidrido hexahidroftálico, ácido metil hexahidroftálico, anidrido metil hexahidroftálico, dicarboxilato de dimetilciclohexano, ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano dicarboxílico, ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 5-terc butil isoftálico, anidrido trimelítico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, anidrido succínico, anidrido dodecenil succínico, succinato de dimetila, ácido glutárico, ácido adípico, adipato de dimetila, ácido azelaico e misturas dos mesmos.

Exemplos de polióis adequados incluem trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, ciclohexano-1,4-dimetilol, o monoéster de neopentil glicol e ácido hidróxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentano diol, 3-metilpentano diol, 1,6-hexano diol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiônico, pentaeritritol, di-trimetilol propano, dipentaeritritol e misturas dos mesmos.

Exemplos de ácidos orgânicos tiol-funcionais adequados incluem ácido 3-mercaptopropiônico, ácido 2-mercaptopropiônico, ácido tio-salicílico, ácido mercapto-succínico, ácido mercaptoacético, cisteína e misturas dos mesmos.

Opcionalmente, ácidos monocarboxílicos e monoálcoois podem ser usados no preparo dos poliésteres. De preferência, ácidos C₄-C₁₈ monocarboxílicos e C₆-C₁₈ monoálcoois são usados. Exemplos dos ácidos C₄-C₁₈ monocarboxílicos incluem ácido piválico, ácido hexanóico, ácido heptanóico,

ácido octanóico, ácido nonanóico, ácido 2-etilhexanóico, ácido isononanóico, ácido decanóico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido isosteárico, ácido esteárico, ácido hidróxiesteárico, ácido benzóico, ácido 4-terc. butil benzóico e misturas dos mesmos. Exemplos dos C₆-C₁₈ monoálcoois incluem ciclohexanol, 2-etilhexanol, álcool estearílico e 4-terc. butil ciclohexanol.

Além de grupos tiol, o poliéster tiol-funcional preparado a partir dos componentes acima também pode compreender grupos hidroxila. Se grupos hidroxila estão presentes, a proporção de grupos tiol para grupos hidroxila está, adequadamente, na faixa de 90:10 a 10:90, de preferência 75:25 a 25:75.

A resina tiol-funcional pode ser um polímero de poliadição tiol-funcional, por exemplo, um poli(met)acrilato. Tal poli(met)acrilato é derivado de monômeros (met)acrílicos hidroxila-funcionais, tais como hidróxi-
etil (met)acrilato, hidróxi-
propil (met)acrilato, hidróxi-
butil (met)acrilato e outros monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados conforme descrito acima para o preparo do polímero de poliadição. O grupo tiol é introduzido através de esterificação dos (parte de) grupos hidroxila do copolímero de acrilato com um ou mais dos ácidos carboxílicos tiol-funcionais descritos acima.

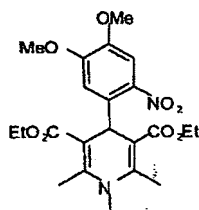
Alternativamente, glicidil metacrilato é introduzido no polímero para preparar poli(met)acrilato epóxi-funcional. Os grupos epóxi são, então, reagidos com ácidos carboxílicos tiol-funcionais adequados, tal como mencionado acima. Alternativamente, grupo tiol pode ser introduzido através de reação de um poliacrilato isocianato-funcional com um álcool tiol-funcional, por exemplo, mercapto etanol. O polímero de poliadição é preparado através de métodos convencionais, conforme descrito acima, por exemplo, através da lenta adição de monômeros apropriados a uma solução de um iniciador de polimerização adequado, tal como um iniciador azo ou peróxi.

A composição de revestimento a) no sistema com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção pode ser uma composição trazendo água, uma composição trazendo solvente ou uma composição isenta

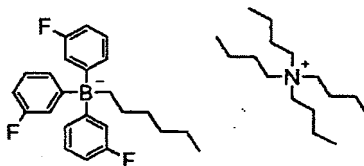
de solvente. Uma vez que a composição pode ser composta de oligômeros líquidos, ela é especialmente adequada para uso como uma composição com alto teor de sólidos ou uma composição isenta de solvente. Adequadamente, o teor teórico de voláteis orgânicos (VOC) na composição de revestimento a) é menos de 450 g/l ou menos de 350 g/l ou mesmo menos de 250 g/l. Alternativamente, a composição de revestimento a) pode ser uma dispersão de revestimento em pó aquosa em que o composto tiol-funcional é uma resina tendo uma Tg acima de 20 °C. A composição de revestimento também pode ser uma composição de revestimento em pó ou uma composição de revestimento por fusão a quente.

Em uma modalidade, a composição de revestimento a) compreende uma combinação de tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol e um poliéster tiol-funcional. É preferido que o poliéster tiol-funcional compreenda, adicionalmente, grupos hidroxila.

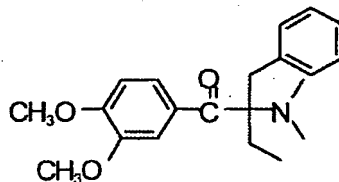
Conforme mencionado acima, no sistema com múltiplas camadas de acordo com a invenção, a composição de revestimento a) cura rapidamente mesmo sem qualquer irradiação com luz visível e/ou ultravioleta. Todavia, pode ser desejável aumentar adicionalmente a velocidade de cura através de irradiação com luz visível e/ou ultravioleta. Conseqüentemente, em uma modalidade da invenção, a composição de revestimento a) compreende uma base fotolatente. Bases fotolátentes adequadas incluem 4-(o-nitrofenil) dihidropiridinas N-substituídas, opcionalmente substituídas por grupos alquil éter e/ou alquil éster e fotoiniciadores de organo-boro quaternários. Exemplos de 4-(o-nitrofenil) dihidropiridinas N-substituídas são N-metil nifedipina, N-butil nifedipina, dietil éster de ácido N-butil 2,6-dimetil 4-(2-nitrofenil) 1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxílico e uma nifedipina de acordo com a fórmula:



isto é, dietil éster de ácido N-metil 2,6-dimetil 4-(4,5-dimetóxi-2-nitrofenil) 1,4-dihidropiridina 3,5-dicarboxílico. Exemplos de fotoiniciadores de organo-boro quaternário são divulgados no GB 2307473 A, tais como:



Assim, resultados ótimos foram obtidos com uma base fotolatente pertencendo ao grupo das α -amino acetofenonas. Exemplos de α -amino acetofenonas as quais podem ser usadas nas composições de revestimento foto-ativáveis de acordo com a presente invenção são: 4-(metiltiobenzoil)-1-metil-1-morfolinoetano (Irgacure[®] 907 ex Ciba Specialty Chemicals) e (4-morfolinobenzoil)-1-benzil-1-dimetilamino propano (Irgacure[®] 369 ex Ciba Specialty Chemicals) divulgadas no EP 0898202 A. Preferida é uma α -amino acetofenona de acordo com a seguinte fórmula:



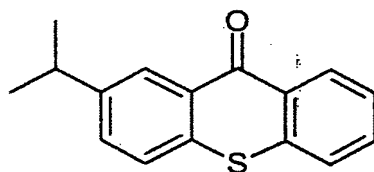
A base fotolatente pode ser usada em uma quantidade entre 0,01 e 10% em peso sobre o material sólido curável da composição de revestimento a), de preferência 0,05 a 5% em peso, mais preferivelmente 0,05 a 3% em peso.

Se a composição de revestimento a) compreende uma base fotolatente, ela é curável por radiação após aplicação e, opcionalmente, evaporação de solventes. Cura através de irradiação com luz UV é particularmente adequada. Combinações de irradiação IR/UV também são adequadas. Fontes de radiação as quais podem ser usadas são aquelas comuns para UV, tais como lâmpadas de mercúrio de alta e média pressão. De forma a evitar qualquer risco envolvido na manipulação de luz UV de comprimento de onda muito curto (luz UVB e/ou UVC), preferência é dada, especialmente para uso em oficinas de restauração automotiva, a lâmpadas fluo-

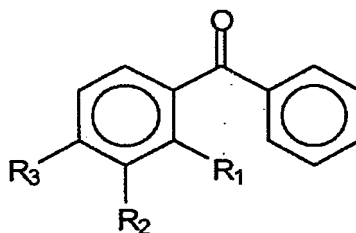
rescentes as quais produzem a luz UVA menos prejudicial. Alternativamente, também é possível usar lâmpadas UV equipadas com um filtro o qual não permite a transmissão de radiação UVB e UVC.

- Quando uma base fotolatente é usada na composição de revestimento a), um sensibilizante pode ser opcionalmente incluído na composição de revestimento a).

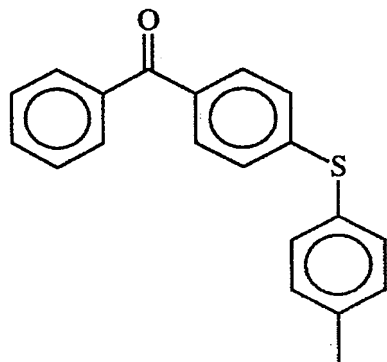
Sensibilizantes adequados são tioxantonas, tal como isopropil tioxantona de acordo com a seguinte fórmula:



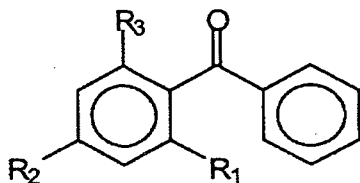
- (Quantacure® ITX ex G. Lakes), oxazinas e rodaminas. Superfícies incolores podem ser obtidas com benzofenona e derivados da mesma. Exemplos de derivados de benzofenona adequados são:



em que R_1 , R_2 e R_3 podem ser os mesmos ou diferentes e significam CH_3 ou H (Speedcure® BEM ex Lambson),



(Quantacure® BMS ex G. Lakes) e



em que R_1 , R_2 e R_3 podem ser os mesmos ou diferentes e significam CH_3 ou H (Esacure[®] TZT ex Lamberti).

O sensibilizante pode estar presente em uma quantidade de 0,1 a 5% em peso sobre o material sólido curável na composição de revestimen-
to a), de preferência 0,5 a 2,5% em peso.

Além do composto isocianato-funcional e do composto tiol-funcional conforme descrito acima, outros compostos podem estar presentes na composição de revestimento a). Tais compostos podem ser aglutinantes principais e/ou diluentes reativos, opcionalmente compreendendo grupos reativos os quais podem ser reticulados com os compostos funcionais antes mencionados. Exemplos incluem aglutinantes hidroxila-funcionais, por exemplo, poliéster polióis, poliéter polióis, poliacrilato polióis, poliuretano polióis, acetobutirato de celulose, resinas de epóxi hidroxila-funcionais, alquídios e polióis dendriméricos, tal como descrito no pedido de patente Internacional WO 9317060. também, oligômeros e monômeros hidroxila-funcionais, tais como óleo de mamona e trimetilol propano, podem estar presentes.

A composição de revestimento a) pode também pode compreender compostos latentes hidroxila-funcionais, tal como compostos compreendendo grupos ortoéster ou espiro-ortoéster bicíclicos. Esses compostos e seu uso são descritos no WO 9731073.

Finalmente, resinas de cetona, ésteres de ácido asparagílico e compostos amino-funcionais latentes ou não latentes, tais como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, diiminas, aminas secundárias e poliaminas, podem estar presentes. Esses e outros compostos são conhecidos por aqueles habilitados na técnica e são mencionados, *inter alia*, na US 5214086.

A proporção de grupos isocianato-funcionais para tiol-funcionais

na composição de revestimento a) está, adequadamente, entre 0,5:1 e 3:1, de preferência 0,8:1 a 2:1.

5 A composição de revestimento a) pode ainda compreender outros ingredientes, aditivos ou auxiliares comumente usados em composições de revestimento, tais como pigmentos, corantes, emulsificantes (tensoativos), auxiliares de dispersão de pigmento, agentes de nivelamento, agentes de umedecimento, agentes anti-formação de crateras, agentes anti-espumação, agentes anti-afundamento, estabilizantes térmicos, estabilizantes de luz, absorventes de UV, antioxidantes e enchedores.

10 Se compostos hidroxila-funcionais estão presentes na composição de revestimento a), a composição compreende, de preferência, um ou mais catalisadores para a reticulação dos grupos isocianato com grupos hidroxila. Exemplos dos mesmos incluem catalisadores baseados em Sn, tais como dilaurato de dibutil estanho, diacetato de dibutil estanho e octoato de estanho. Também, catalisadores básicos são adequados.

20 Conforme mencionado acima, a composição de revestimento aquosa b) compreende pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional da composição de revestimento a). Tal quantidade de catalisador causa um aumento mensurável na velocidade de secagem da composição de revestimento a) quando de aplicação sobre uma superfície de uma camada de revestimento preparada a partir da composição de revestimento b). A quantidade real de catalisador empregada na composição de revestimento b) ainda depende da atividade catalítica específica do catalisador individual, do peso equivalente do catalisador, da proporção dos outros componentes na composição de revestimento b), do tipo de composto isocianato-funcional selecionado e da velocidade de cura requerida da composição de revestimento a). Portanto, a quantidade mais adequada de catalisador na composição de revestimento b) pode variar em faixas muito amplas. Geralmente, a quantidade de catalisador na composição de revestimento b) está na faixa de 17 milimoles a 10 moles de catalisador por kg de composi-

ção de revestimento ou 35 milimoles a 9 moles por kg ou 50 milimoles a 8 moles por kg ou 200 milimoles a 7 moles por kg.

Catalisadores adequados na composição de revestimento aquosa b) são todos os compostos capazes de aceleração da reação de adição de compostos tiol-funcionais e composto isocianato-funcionais.

Geralmente, catalisadores adequados são catalisadores básicos. Exemplos são compostos básicos inorgânicos, tais como hidróxidos e óxidos básicos de metais. Os hidróxidos de lítio, sódio, potássio, cálcio e magnésio podem ser explicitamente mencionados.

Hidróxidos de amônio quaternário, tal como hidróxido de tetraetilamônio, também podem ser usados como catalisador na composição de revestimento b).

Além disso, aminas são catalisadores adequados na composição de revestimento b).

Aminas primárias adequadas são, por exemplo, isopropil amina, butil amina, etanol amina, 3-amino-1-propanol, 1-amino-2-propanol, 2-amino-2-metil-1-propanol ou 2-amino-2-metil-1,3-propano diol. Aminas secundárias que podem ser usadas são, por exemplo, morfolina, dietil amina, dibutil amina, N-metil etanol amina, dietanol amina e diisopropanol amina. Também adequadas são diaminas e poliaminas, tais como os produtos da adição de epóxidos e amônia ou os produtos da adição de epóxidos e aminas primárias, secundárias ou terciárias.

Aminas terciárias são uma classe particularmente adequada de catalisadores básicos. Exemplos de aminas terciárias adequadas incluem trimetil amina, trietil amina, triisopropil amina, triisopropanol amina, N,N-dimetil etanol amina, dimetil isopropil amina, N,N-dietil etanol amina, 1-dimetil amino-2-propanol, 3-dimetil amino-1-propanol, 2-dimetil amino-2-metil-1-propanol, N-metil dietanol amina, trietanol amina, N-etil dietanol amina, N-butil dietanol amina, N,N-dibutil etanol amina, e N-etil morfolina. N,N-dimetil etanol amina é um catalisador preferido na composição de revestimento b).

Também adequados são 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 1,8-

diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, guanidina, guanina, guanosina, melamina e misturas e derivados dos mesmos.

O catalisador de amina na composição de revestimento b) pode também ser um polímero ou resina, opcionalmente de formação de filme, amina-funcional, tal como um (co)polímero de 2-(dimetilamino)etil (met)acrilato.

Quando o catalisador na composição de revestimento b) é uma base, é preferido que a base esteja presente como tal, quando comparado com estando presente na forma bloqueada ou neutralizada.

O catalisador na composição de revestimento b) pode, alternativamente, ser um composto de metal com um ligante orgânico onde o metal é um metal dos Grupos 3 a 13 da Tabela Periódica. De preferência, o metal é um metal de transição. Mais preferivelmente, o metal é um metal do Grupo 4 da Tabela Periódica.

Os compostos de metal compreendem sais de metal e/ou complexos de compostos orgânicos. Os compostos orgânicos são grupos tendo 2 a 40 átomos de carbono, opcionalmente compreendendo átomos tais como O, N e S. Os sais de metal compreendem ânions selecionados dos grupos de carboxilatos. Exemplos dos mesmos incluem propionato, butirato, pentanoato, 2-etil hexanoato, naftenato, oxalato, malonato, succinato, glutamato e adipato. Os complexos de metal compreendem ligantes selecionados do grupo de beta-dicetonas, alquil acetoacetatos, alcoolatos e combinações dos mesmos. Exemplos dos mesmos incluem acetil acetona (2,4-pentanodiona), 2,4-heptanodiona, 6-metil-2,4-heptadiona, 2,4-octanodiona, propóxido, isopropóxido e butóxido. De preferência, o composto de metal é um complexo de metal.

Exemplos de metais incluem alumínio, titânio, zircônio e háfnio. Exemplos de complexos de metal incluem alumínio em complexo com 2,4-pentanodiona (K-KAT[®] XC5218 ex King Industries), triacetil acetato de alumínio, tetraacetil acetato de zircônio, tetrabutóxido de zircônio (Tyzor[®] NBZ ex Dupont), tetrabutóxido de titânio (Tyzor[®] TBT ex Dupont), zircônio em complexo com 6-metil-2,4-heptadiona, K-KAT[®] XC6212 ex King Industri-

es, triisopropóxido de alumínio e bis-2,4(pentadionato) de diisopropóxido de titânio (Tyzor® AA ex DuPont).

Ainda outras classes de catalisadores adequados na composição de revestimento b) são co-catalisadores compreendendo uma fosfina e um aceitador de Michael, tal como descrito no pedido de patente Internacional WO 0168736. Quando tais co-catalisadores são usados, é possível que ambos os componentes do co-catalisador, isto é, a fosfina e o aceitador de Michael, estão presentes na composição de revestimento b). Alternativamente, também é possível incluir apenas um dos componentes na composição de revestimento b) e incluir o outro componente na composição de revestimento a). Assim, quando a composição de revestimento b) compreende um aceitador de Michael, a composição de revestimento a) pode compreender uma fosfina. É igualmente possível incluir a fosfina na composição de revestimento b) e incluir o aceitador de Michael na composição de revestimento a).

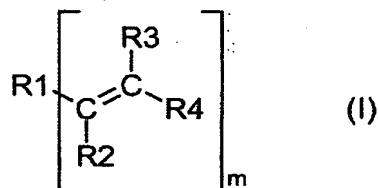
A fosfina empregada como um dos co-catalisadores é um composto de acordo com a fórmula $Z(PR_2)_n$, em que n é um número inteiro de 1 a 6, R é independentemente selecionado de um grupo arila ou um grupo (ciclo)alqu(en)ila o qual pode ser linear ou ramificado e pode ou não conter um ou mais heteroátomos, tais como átomos de oxigênio e átomos de halogênio, contanto que os heteroátomos de oxigênio não estejam diretamente ligados a um átomo de fósforo. De preferência, R é um grupo alquila ou arila, mais preferivelmente o grupo alquila tem 1 a 15 átomos de carbono e o grupo arila tem 6 a 15 átomos de carbono.

No caso em que $n = 1$, Z é um grupo de acordo com R . Tais compostos são aqui depois referidos como monofosfinas. Exemplos de monofosfinas incluem trifenil fosfina e trioctil fosfina.

No caso em que $n \geq 2$, Z é selecionado de um grupo arileno, um grupo (ciclo)alqu(en)ila o qual pode ser linear ou ramificado e pode ou não conter heteroátomos, tais como oxigênio, fósforo, nitrogênio, contanto que os heteroátomos de oxigênio e nitrogênio não estejam diretamente ligados a um átomo de fósforo e/ou grupos selecionados de carboxila, anidrido, cicloalqui-

la, arila ou pode ser uma ligação simples. Esses compostos são aqui depois referidos como polifosfinas. Exemplos das polifosfinas incluem bis(2-difenilfosfinoetil)fenilfosfina, 1,4-bis(difenilfosfino)butano, bis(difenilfosfino)-metano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, 1,5-bis(difenilfosfino)pentano, trans-
 5 1,2-bis(difenilfosfina)etileno, cis-1,2-bis(difenilfosfino)etileno, (R)-(+)-2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftila, tetrafenilbifosfina, tris 2-(difenilfosfino)(etil)fosfina, 1,1-bis(difenilfosfino)etileno, 1,1,1-tris(difenilfosfinometil)etano, anidrido 2,3-bis(difenilfosfino)maleico, 1,2-bis(difenilfosfino)benzeno, 1,2-bis(pentafluorofenil)(fosfino)etano, (2R,3R)-(-)-2,3-bis(difenilfosfino)biciclo
 10 [2.2.1]hept-5-eno e etileno-bis(2-metóxfenil) (fenilfosfina). Preferidas são polifosfinas em que Z é um grupo alquileno, linear ou ramificado, tendo 1 a 8 átomos de carbono compreendendo opcionalmente um átomo de fósforo e R é um grupo arila. As fosfinas mais preferidas são 1,4-bis(difenilfosfino)butano ou trifenilfosfina.

15 O aceitador de Michael compreende, de preferência, um ou mais grupos olefinicamente insaturados, o grupo olefinicamente insaturado compreendendo pelo menos uma funcionalidade de extração de elétrons ligada a um átomo de carbono da ligação insaturada. A ligação olefinicamente insaturada pode ser uma ligação dupla ou tripla. Geralmente, o aceitador de Michael
 20 tem uma estrutura de acordo com a fórmula I a seguir:



em que pelo menos um de R1, R2, R3 e R4 compreende uma funcionalidade de extração de elétrons ligada a um átomo de carbono da ligação insaturada e m é um número inteiro de 1 a 6.

25 Exemplos de funcionalidades de extração de elétrons incluem carbonila, carboxila, éster, tiocarbonila, tiocarboxila, tioésteres, sulfóxido, sulfonila, sulfo, fosfato, fosfita, fosfonita, fosfinita, nitro, nitrilo e amida.

No caso em que m é um, pelo menos um de R1, R2, R3 e/ou R4 compreende a funcionalidade de extração de elétrons e a funcionalidade de

extração de elétrons pode ser presa a um átomo de hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquenila, ciclo-alquenila, alquinila, ciclo-alquinila e arila linear ou ramificada, as quais podem ser opcionalmente substituídas por várias outras funcionalidades, tais como ácido carboxílico ou hidróxido. Se eles não compreendem uma funcionalidade de extração de elétrons, R1, R2, R3 e/ou R4 pode ser independentemente selecionado de um átomo de hidrogênio, alquila, cicloalquila, alquenila, ciclo-alquenila, alquinila, ciclo-alquinila e arila linear ou ramificada, as quais podem ser opcionalmente substituídas por várias funcionalidades, tais como ácido carboxílico ou hidróxido. R1 e R3 ou R2 e R4 também podem formar um anel compreendendo uma ou mais funcionalidades de extração de elétrons.

No caso em que m é 2 a 6, R1 é selecionado de uma ligação simples, uma funcionalidade de extração de elétrons e um grupo polivalente derivado de um composto de hidrocarboneto opcionalmente compreendendo heteroátomos, tais como -O-, -S-, -Si- e -P-, tais como grupos amida, uréia e éster e/ou uma ou mais funcionalidades de extração de elétrons. O composto de hidrocarboneto pode ser um alcano, cicloalcano, alceno, cicloalceno, alcino, cicloalcino, areno substituído ou não substituído ou combinações dos mesmos. O grupo polivalente é, de preferência, derivado de um poliálcool. Exemplos de tais poliálcoois incluem trimetilol propano, trimetilol etano, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, etileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,3-propileno glicol, 2-metilpropano-1,3-diol, neopentil glicol, 2-butil-2-etil-1,3-propano diol, ciclohexano-1,4-dimetilol, o monoéster de neopentil glicol e ácido hidróxipiválico, Bisfenol A hidrogenado, 1,5-pentanodiol, 3-metil-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, ácido dimetilol propiônico, pentaeritritol, ditrimetilol propano e dipentaeritritol. Alternativamente, R3 também pode formar um anel com R1 compreendendo uma ou mais funcionalidades de extração de elétrons.

Exemplos de aceitadores de Michael são acrilato de isobornila, acrilato de isooctila, monoacrilato de 2,2'-metileno bis (6-t.butil 4-metil fenol), acrilato de fenóxieta, acrilato de laurila, acrilato de dicitlopentadieno, N-butil maleimida, acrilato de benzila, tri-acrilato de trimetilol, anidrido maleico, um

aduto trifuncional de diisocianato de isoforona para 2-hidróxietil maleimida, maleato de dietila, metóxiopropil citraconimida, malonato de dietilbenzilideno ou um aldeído α,β -insaturado, por exemplo, cinamaldeído ou citral. Exemplos de aceitadores de Michael preferidos são triacrilato de trimetilol propano, Irganox 3052 ou N-butil maleimida.

Em uma modalidade do sistema de revestimento com múltiplas camadas, a composição de revestimento b) consiste essencialmente do catalisador acima descrito e água como um veículo líquido. Nesse caso, a camada b) do sistema de revestimento com múltiplas camadas consiste essencialmente do catalisador descrito acima após evaporação de água.

Em outra modalidade, a composição de revestimento b) também compreende um aglutinante de formação de filme. O aglutinante de formação de filme na composição de revestimento b) pode ser qualquer resina normalmente usada em composições de revestimento aquosas, tais como um polímero de poliadição, poliuretano, poliéster, poliéter, poliamida, poliuréia, poliuretano-poliéster, poliuretano-poliéter, aglutinantes baseados em celulose, tal como acetobutirato de celulose, e/ou resinas híbridas. Essas resinas podem estar presentes na composição de revestimento b) aquosa na forma de uma solução no meio veículo aquoso ou na forma de uma dispersão no meio veículo aquoso.

Como resinas de polímero de poliadição adequadas podem ser mencionados os (co)polímeros de monômeros etilenicamente insaturados. O polímero de poliadição pode ser preparado através de métodos de polimerização radical livre-iniciada convencionais. Alternativamente, técnicas de polimerização avançadas, tais como polimerização por transferência de grupo (GTP), polimerização de radical por transferência de átomo (ATRP) e polimerização por transferência de cadeia por fragmentação de adição reversível (RAFT), também podem ser usadas para o preparo das resinas de polímero de poliadição.

O polímero de poliadição pode ser um poliálcool acrílico derivado de monômeros acrílicos hidróxi-funcionais, tais como hidróxietil (met)acrilato, hidróxi-propil (met)acrilato, hidróxibutil (met)acrilato, outros monômeros acrí-

licos, tais como ácido (met)acrílico, metil (met)acrilato, butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, opcionalmente em combinação com um derivado de vinila, tal como estireno e semelhantes ou misturas dos mesmos, os termos (met)acrilato e ácido (met)acrílico se referindo a metacrilato e acrilato, bem
5 como ácido metacrílico e ácido acrílico, respectivamente.

Em uma modalidades, a resina na composição de revestimento b) é uma dispersão aquosa de um polímero de adição. A dispersão aquosa pode ser misturada com um pigmento metálico, tal como alumínio, ou um pigmento tal como óxido de metal-mica revestida, de modo que revestimen-
10 tos de uma aparência metálica possam ser obtidos.

O polímero de adição é, adequadamente, um copolímero preparado em 2 ou mais etapas através de polimerização em emulsão e obtido através de copolimerização, em uma primeira etapa, de 60-95 partes em peso, calculado sobre 100 partes em peso do polímero de adição, de uma
15 mistura de monômero A consistindo de 65-100 moles% de um (ciclo)alquil (met)acrilato, do qual o grupo (ciclo)alquila contém 4-12 átomos de carbono e 0-40 moles % de um maleato de di(ciclo)alquila e/ou um fumarato de di(ciclo)alquila, dos quais os grupos (ciclo)alquila contém 4-12 átomos de carbono e 0-35 moles % de um monômero monoetilenicamente insaturado
20 copolimerizável e através de copolimerização, em etapas subseqüentes, de 5-40 partes em peso (calculado sobre 100 partes em peso do polímero de adição) de uma mistura de monômero B de 10-60 moles % de ácido (met)acrílico, com os grupos ácido carboxílico derivados do ácido (met)acrílico sendo pelo menos parcialmente ionizados. De preferência, o
25 polímero de adição é derivado através de copolimerização de 80-90 partes em peso da mistura de monômero A e 10-20 partes da mistura de monômero B, ambas as quantidades sendo calculadas sobre 100 partes em peso do polímero de adição. Por polimerização em emulsão entenda-se aqui a polimerização de um monômero etilenicamente insaturado em água na presen-
30 ça de um iniciador solúvel em água ou insolúvel em água e usando 0,1-9% em peso, calculado sobre o monômero, de um emulsificante.

Como exemplos de (ciclo)alquil (met)acrilatos adequados para

uso na mistura de monômero A e tendo um grupo (ciclo)alquila com 4 – 12 átomos de carbono podem ser mencionados acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de 2-etilhexila, metacrilato de 2-etilhexila, acrilato de octila, metacrilato de octila, acrilato de isobornila, metacrilato de isobornila, acrilato de dodecila, metacrilato de dodecila, acrilato de ciclohexila e metacrilato de ciclohexila. É preferido que a mistura de monômero A contenha 70-95, mais particularmente 80-95 moles % do (ciclo)alquil (met)acrilato antes mencionado. Como exemplos de maleatos e/ou fumaratos de (ciclo)alquila tendo 4-12 átomos de carbono adequados para uso na mistura de monômero A podem ser mencionados: maleato de dibutila, fumarato de dibutila, maleato de 2-etilhexila, fumarato de 2-etilhexila, maleato de octila, maleato de isobornila, maleato de dodecila e maleato de ciclohexila.

Como compostos monoméricos monoetilenicamente insaturados, dos quais no máximo 35 e, de preferência, 5-20 moles % podem ser usados na mistura de monômero A, podem ser mencionados: alquil (met)acrilatos tendo menos de 4 átomos de C no grupo alquila, tais como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, isopropil acrilato; alquil maleatos e fumaratos tendo menos de 4 átomos de C nos grupos alquila, tais como maleato de dimetila, maleato de dietila, fumarato de dietila e maleato de dipropila; (met)acrilatos tendo grupos éter, tais como 2-metóxietyl metacrilato, 2-etóxietyl metacrilato, 3-metóxietyl acrilato; hidróxilalquil (met)acrilatos, por exemplo, 2-hidróxietyl acrilato, 2-hidróxietyl metacrilato, 2-hidróxietyl acrilato, 2-hidróxietyl metacrilato, 4-hidróxibutyl acrilato, 6-hidróxiethyl acrilato, p-hidróxiciclohexyl acrilato, p-hidróxiciclohexyl metacrilato, hidróxipolietyl glicol (met)acrilatos, hidróxipolietyl glicol (met)acrilatos e os derivados de alcóxi correspondentes dos mesmos; epóxi (met)acrilatos, tais como glicidil acrilato, glicidil metacrilato; hidrocarbonetos aromáticos de monovilina, tais como estireno, vinil tolueno, α -metil estireno, vinil naftaleno; também acrilamida e metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N-metilol acrilamida, N-metilol metacrilamida; N-alquil (met)acrilamidas, tais como N-isopropil acrilamida, N-isopropil metacrilamida, N-t-butyl acrilamida, N-t-octil acrilamida, N,N-dimetil

aminoetil metacrilato, N,N-dietil aminoetil metacrilato; monômeros, tais como cloreto de vinila, acetato de vinila, propionato de vinila e monômeros contendo um ou mais grupos uréia ou uretano tais como, por exemplo, o produto da reação de 1 mol de isocianatoetil metacrilato e 1 mol de butilamina, 1 mol de benzilamina, 1 mol de butanol, 1 mol de 2-etilhexanol e 1 mol de metanol, respectivamente. Misturas desses compostos também podem ser usadas. Uma vez que, na primeira etapa, um polímero não reticulado pode ser formado, os monômeros na mistura de monômero A não contêm quaisquer grupos os quais reagem uns com os outros.

Como exemplos de compostos monoetilenicamente insaturados os quais podem ser usados na mistura de monômero B além do ácido (met)acrílico podem ser mencionados: hidrocarbonetos aromáticos de monovinila, tais como estireno, vinil tolueno, α -metil estireno e vinil naftaleno; nitrilos, tais como acrilonitrilo, metacrilonitrilo; ésteres acrílicos ou metacrílicos, tais como metil metacrilato, metil acrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, isopropil acrilato, butil acrilato, butil metacrilato, 2-hidróxiethyl acrilato, 2-hidróxiethyl metacrilato, 2-hidróxiisopropil acrilato, 2-hidróxiisopropil metacrilato, 4-hidróxiisobutil acrilato, 6-hidróxiisohexil acrilato, p-hidróxiciclohexil acrilato, 2-etilhexil acrilato, 2-metóxiethyl metacrilato, 2-etóxiethyl metacrilato, 3-metóxiisopropil acrilato; hidróxiolietileno glicol (met)acrilatos, hidróxiolipropileno glicol (met)acrilatos e os derivados de alcóxi correspondentes dos mesmos; ácidos monocarboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido crotônico e ácido itacônico e compostos tais como cloreto de vinila, acetato de vinila, propionato de vinila, vinil pirrolidona, acrilamida, metacrilamida, N-alquil (met)acrilamidas, tais como N-isopropil acrilamida, N-t-butil acrilamida, N-t-octil acrilamida. Misturas desses compostos também podem ser usadas. É preferido que a mistura de monômero B contenha 15-50, mais particularmente 20-40 moles % de ácido (met)acrílico e 50-85, mais particularmente 60-80 moles % de um monômero etilenicamente insaturado copolimerizável diferente. Copolimerização da mistura de monômero B geralmente proporcionará um copolímero tendo um número ácido de 30-450 e, de preferência, de 60-350 e um número hidroxila de 0-

450 e, de preferência, 60-300. O número ácido e o número hidroxila são expressos em mg de KOH por g de copolímero. Opcionalmente, diferentes misturas de monômero A e/ou B podem ser usadas sucessivamente.

Os emulsificantes dos uso é, de preferência, feito na polimerização em emulsão são de uma natureza aniônica ou não-iônico. Exemplos de emulsificantes aniônicos incluem: laurato de potássio, estearato de potássio, oleato de potássio, decil sulfato de sódio, dodecil sulfato de sódio e rosinato de sódio. Exemplos de emulsificantes não-iônicos incluem: alquil e alquilaril polietileno glicol linear e ramificado e polipropileno glicol éteres e tioéteres, alquil fenóxi poli(etilenoóxi) etanóis, tal como o aduto de 1 mol de nonil fenol para 5-12 moles de óxido de etileno ou o sal de amônio do sulfato desse aduto. Também, em polimerização em emulsão, os iniciadores de radical convencionais podem ser usados em quantidades usuais. Exemplos de iniciadores de radical adequados incluem: per-sulfato de amônio, per-sulfato de sódio, per-sulfato de potássio, peróxidicarbonato de bis(2-etilhexila), peróxidicarbonato de di-n-butila, perpivalato de t-butila, hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de cumeno, peróxido de dibenzoíla, peróxido de dilauroíla, 2,2'-azobisisobutironitrilo e 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo. Como agentes de redução adequados os quais podem ser usados em combinação, por exemplo, com um hidroperóxido, podem ser mencionados: ácido ascórbico, formaldeído de sulfoxilato de sódio, tio-sulfatos, bi-sulfatos, hidro-sulfatos, aminas solúveis em água, tais como dietileno triamina, trietileno tetraamina, tetraetileno pentamina, N,N'-dimetil etanolamina, N,N-dietil etanolamina e sais de redução, tais como sulfato de cobalto, ferro, níquel e cobre. Opcionalmente, um regulador de comprimento de cadeia, por exemplo, n-octil mercaptano, dodecil mercaptano, ácido 3-mercaptopropiônico, também pode ser usado.

Copolimerização das misturas monoméricas geralmente é realizada em pressão atmosférica em uma temperatura de 40-100 °C, de preferência 60-90 °C, em uma atmosfera de um gás inerte, tal como nitrogênio. Opcionalmente, contudo, copolimerização também pode ser realizada em pressão elevada e em uma temperatura de 40-100 °C ou maior.

Os grupos ácidos carboxílicos derivados do ácido acrílico e/ou

ácido metacrílico são pelo menos 40-100% ionizados através da adição de 0,5-1,5, de preferência 0,8-1,3 equivalentes de um agente de ionização por equivalente de grupo ácido carboxílico. Como agentes de ionização adequados para o ácido carboxílico, podem ser mencionados amônia e aminas, tais como N,N-dimetil etanolamina, N,N-dietil etanolamina, trietil amina e morfolina. É preferido que a ionização dos grupos ácido carboxílico seja realizada após a polimerização.

A composição de revestimento b) pode opcionalmente compreender pelo menos uma segunda resina. Essa segunda resina não é idêntica à resina já presente na composição b) e pode ser selecionada do mesmo grupo de resinas de polímero de poliadição, poliéster, poliuretano, poliéter ou uma mistura das mesmas.

Poliuretanos adequados podem em geral ser preparados a partir de poliisocianatos e polióis, conforme conhecido por aqueles habilitados. Exemplos dos mesmos incluem Neorez R970 (ex NeoResins) e Daotan VTW 2275 (ex Vianova Resins). Também incluídos na definição de poliuretanos são híbridos de poliuretanos, tais como híbridos de acrilato de poliuretano. Exemplos dos mesmos incluem Neopac E115 (ex NeoResins) e Daotan VTW 6460 (ex Vianova Resins).

De preferência, o poliuretano é uma poliuréia de poliuretano. Mais preferivelmente, a poliuréia de poliuretano compreende:

- i) pelo menos 200 milimoles por 100 g de sólidos de grupos carbonato quimicamente incorporados $--O--CO--O--$ e
- ii) um total combinado de até 320 milimoles por 100 g de sólidos de grupos uretano quimicamente incorporados $--NH--CO--O--$ e grupos uréia quimicamente incorporados $--NH--CO--NH--$.

Tais dispersões de poliuréia de poliuretano são conhecidas do DE 39 36 794.

De preferência, a poliuréia de poliuretano compreende pelo menos 250 milimoles, por 100 g de teor de sólidos, de grupos carbonato $--O--CO--O--$ quimicamente incorporados e um total combinado de 200 a 300 miliequivalentes, por 100 g de teor de sólidos, de grupos uretano $--NH--CO--$

O—e grupos uréia --NH--CO--NH--.

A poliuréia de poliuretano pode ser preparada de uma maneira conhecida através de reação:

5 a) de poliisocianatos orgânicos os quais não contêm grupos hidrofílicos ou grupos conversíveis em grupos hidrofílicos com

b) compostos de polihidroxila orgânica de peso molecular relativamente alto os quais não têm grupos hidrofílicos ou grupos conversíveis em grupos hidrofílicos,

10 c) opcionalmente, composições de baixo peso molecular contendo pelo menos dois grupos isocianato-reativos, mas nenhum grupo hidrofílico ou grupos capazes de conversão em grupos hidrofílicos,

d) opcionalmente, componentes de iniciação hidrofílicos não-iônicos contendo pelo menos um grupo isocianato ou pelo menos um grupo isocianato-reativo e

15 e) opcionalmente, componentes de iniciação contendo pelo menos um grupo iônico ou pelo menos um grupo capaz de conversão em um grupo iônico, bem como pelo menos um átomo de hidrogênio isocianato-reativo,

20 contanto que as qualidades dos grupos não-iônicos e grupos iônicos presentes nos componentes d) e e) sejam suficientes para assegurar a dispersibilidade das poliuréias de poliuretano em água.

A reação entre grupos isocianato e grupos hidroxila resulta em grupos uretano, enquanto que quaisquer grupos uréia presentes nos produtos da reação são formados de componentes de iniciação amina-funcionais e/ou da reação entre grupos isocianato e a água de dispersão, a qual é sempre possível durante o preparo das dispersões de poliuretano aquosa.

25 O componente de poliisocianato a) inclui qualquer poliisocianato conhecido da química de poliuretano. Esses poliisocianatos geralmente têm um peso molecular de 112 a 1.000, de preferência 140 a 400. Poliisocianatos adequados são aqueles os quais correspondem à fórmula $Q(NCO)_n$, em que Q representa um grupo orgânico obtido através de remoção dos grupos isocianato de um poliisocianato orgânico tendo um peso molecular de 112 a

30

1.000, de preferência 140 a 400 e n significa um número de 2 a 4, de preferência 2 ou 3 e, mais preferivelmente, 2. Na fórmula acima, Q representa, de preferência, um grupo hidrocarboneto divalente alifático tendo 4 a 18 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto cicloalifático divalente tendo 5 a 15 átomos de carbono, um grupo hidrocarboneto aromático divalente tendo 6 a 15 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aralifático tendo 7 a 15 átomos de carbono. Exemplos de poliisocianatos adequados incluem diisocianato de tetrametileno, diisocianato de dodecametileno 1,6-diisocianato-hexano (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato (1,11) de undecano, diisocianato de éster de lisina, ciclohexano-1,3- e -1,4-diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil ciclohexano (IPDI) e 4,4'-diisocianato dicitclohexilmetano. Também adequados são diisocianatos aromáticos, tais como 2,4-diisocianato tolueno e/ou 2,6-diisocianato tolueno, 4,4"-diisocianato difenil metano e 1,4-diisocianato isopropil benzeno. HDI, IPDI e misturas desses diisocianatos são particularmente preferidos.

O componente b) inclui compostos de polihidroxi orgânicos tendo um peso molecular de 300 a 5.000, de preferência de 500 a 3.000 e contendo pelo menos 50% em peso, de preferência mais de 70% em peso, de polihidróxi policarbonatos. Os polihidróxi policarbonatos são ésteres de ácido carbônico obtidos através da reação de derivados de ácido carbônico, por exemplo, difenil carbonato ou fosgeno, com dióis. Exemplos desses dióis incluem etileno glicol, propano-1,2- e 1,3-diol, butano-1,4- e -1,3-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentil glicol, 1,4-bis-hidróximetil ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, dietileno glicol, tri- e tetraetileno glicol, dipropileno glicol, polipropileno glicóis, dibutileno glicol, polibutileno glicóis, Bisfenol A e tetrabromo Bisfenol A. O componente diol contém, de preferência, de 40 a 100% em peso de um hexano diol, de preferência hexano-1,6-diol e/ou derivados de hexano diol contendo, de preferência, grupos éter ou éster além de grupos OH terminais, por exemplo, os produtos obtidos através da reação de 1 mol de hexano diol com ≥ 1 mol, de preferência 1 a 2 moles, de caprolactona, de acordo com o DE 17 70 245 ou os produtos obtidos através de auto-eterificação de hexano diol para formar

dihexileno ou trihexileno glicol de acordo com o DE 15 70 540. Os poliéter policarbonato dióis descritos no DE 37 17 060 também são muito adequados.

Os hidróxi policarbonatos deverão ser substancialmente lineares, embora eles possam, se desejado, ser ligeiramente ramificado através da incorporação de componentes polifuncionais, em particular polióis de baixo peso molecular, tais como glicerol, trimetilol propano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, trimetilol propano, pentaeritritol, quinitol, manitol e sorbitol, metil glicosídeo e 1,4,3,6-dianidrohexitóis.

Além dos polihidróxi policarbonatos, o componente de iniciação b) pode conter outros compostos de polihidroxila conhecidos tendo os pesos moleculares previamente mencionados, por exemplo,

b1) dihidróxi poliésteres obtidos de ácidos dicarboxílicos, tais como ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico e de dióis, tais como etileno glicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, dietileno glicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, neopentil glicol, 2-metil propano-1,3-diol e os vários bis-hidróximetil ciclohexanos isoméricos;

b2) polilactonas, tais como os polímeros de ϵ -caprolactona iniciados com os álcoois diídricos acima mencionados; e

b3) poliéteres, por exemplo, os polímeros ou copolímeros de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de etileno, os óxidos de butileno ou epiclorohidrina iniciada com moléculas iniciadoras divalentes, tal como água, os dióis mencionados acima ou aminas contendo 2 ligações NH, em particular os polímeros e copolímeros de óxido de propileno e opcionalmente óxido de etileno. Óxido de etileno pode ser usado como uma porção da quantidade de moléculas de éter, contanto que o poliéter diol resultante não contenha mais do que 10% em peso de unidades de óxido de etileno. É preferido usar poliéter dióis os quais foram obtidos sem a adição de óxido de etileno, especialmente aqueles baseados em óxido de propileno e tetrahidrofurano apenas.

Os componentes de iniciação c) opcionalmente usados são

compostos de baixo peso molecular conhecidos os quais têm um peso molecular abaixo de 300, contêm grupos hidroxila e/ou amino e são pelo menos difuncionais em reações de adição de isocianato. Compostos os quais são difuncionais em reações de adição de isocianato (extensores de cadeia),
 5 compostos os quais são pelo menos trifuncionais em reações de adição de isocianato (agentes de reticulação) e misturas de tais compostos podem ser usadas como componentes de iniciação c). Exemplos desses compostos incluem álcoois poliídricos de baixo peso molecular, tais como etileno glicol, propano-1,2- e -1,3-diol, butano-1,4- e -1,3-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-
 10 diol, neopentil glicol, 1,4-bis-hidróximetil ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, 2,2,4-trimetil pentano-1,3-diol, glicerol, trimetilol propano, trimetilol etano, os hexano trióis isoméricos e pentaeritritol; diaminas de baixo peso molecular, tais como etileno diamina, 1,2- e 1,3-diaminopropano, 1,3-, 1,4- e 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetil propano, isoforona diamina, 4,4'-
 15 diaminodidiciclohexil metano, 4,4-diamino-3,3'-dimetildidiciclohexil metano, 1,4-bis-(2-amino-prop-2-il)-ciclohexano, hidrazina, hidrazida e misturas de tais diaminas e hidrazinas; poliaminas superiores funcionais, tais como dietileno triamina, trietileno tetramina, dipropileno triamina e tripropileno tetramina; produtos hidrogenados da adição de acrilonitrilo à diaminas alifáticas ou cicloalifáticas, de preferência aqueles obtidos através da adição de um grupo acrilonitrilo a uma molécula de uma diamina, por exemplo, hexametileno propileno triamina, tetrametileno propileno triamina, isoforona propileno triamina ou 1,3- ou 1,3-ciclohexano propileno triamina e misturas de tais poliaminas.

25 Os componentes de iniciação d) hidrofílicos são compostos contendo unidades de óxido de etileno incorporadas dentro de cadeias de poliéter, especificamente:

d1) diisocianatos e/ou composições as quais contêm átomos de hidrogênio isocianato-reativos e são difuncionais em reações de poliadição de isocianato, os diisocianatos e composições também contendo cadeias laterais de poliéter contendo unidades de óxido de etileno e
 30

d2) monoisocianatos e/ou composições as quais são monofun-

cionais em reações de poliadição de isocianato e contêm um átomo de hidrogênio isocianato-reativo, os monoisocianatos e composições também contendo cadeias de poliéter terminais contendo unidades de óxido de etileno e

5 d3) misturas de d1) e d2).

O preparo desses componentes de iniciação hidrofílicos é realizado através de métodos análogos àqueles descritos na US 3920598, US 3905929, US 4190566 e US 4237264.

Os compostos usados como componente de iniciação e) têm
10 pelo menos um grupo isocianato-reativo e pelo menos um grupo iônico (potencialmente). Eles incluem os grupos amino terciário contendo álcoois, ácidos hidróxi carboxílicos, ácidos hidróxi sulfônicos, ácidos amino carboxílicos e ácidos amino sulfônicos divulgados na US 3479310. Ao invés desses componentes de iniciação contendo grupos potencialmente iônicos, os derivados do tipo sal correspondentes dos mesmos podem ser usados, isto é,
15 grupos iônicos formados através da quaternização ou neutralização dos grupos potencialmente iônicos. Exemplos de agentes de quaternização e neutralização adequados para conversão de grupos potencialmente iônicos em grupos iônicos também são apresentados na US 3479310. Quando compo-
20 nentes de iniciação potencialmente iônicos são usados, a conversão pelo menos parcial dos grupos potencialmente iônicos em grupos iônicos é realizada através de quaternização ou neutralização após ou durante preparo das poliuréias de poliuretano.

Componentes de iniciação e) preferidos incluem ácidos 2,2-bis-
25 (hidróxi-metil)-alcano monocarboxílicos tendo um total de 5 a 8 átomos de carbono e/ou sais dos mesmos obtidos através de neutralização parcial ou completa com aminas orgânicas ou NH_3 . Ácido 2,2-dimetilol propiônico (ácido 2,2-bis-hidróximetil propiônico) e/ou sais do mesmo são particularmente preferidos para uso como componente de iniciação e).

30 Preparo dos poliuretanos a partir dos componentes de iniciação a) a e) é realizado de uma maneira conhecida em um ou mais estágios usando os reagentes em proporções tais que a proporção equivalente de gru-

pos isocianato presentes nos componentes de iniciação para grupos isocianato-reativos presentes nos componentes de iniciação é de 0,8:1 a 2:1, de preferência 0,95:1 a 1,5:1 e, mais preferivelmente, 0,95:1 a 1,2:1.

5 O componente d) é usado em uma quantidade tal que a poliuréia de poliuretano contém 0 a 30% em peso, de preferência de 1 a 20% em peso, de unidades de óxido de etileno incorporadas em cadeias de poliéter terminal ou lateral.

10 A quantidade de componente e) e o grau de neutralização requerido para formar grupos iônicos é calculada para assegurar que o poliuretano finalmente obtido contenha 0 a 120, de preferência 1 a 80 milimoles, de grupos orgânicos por 100 g de sólidos. A quantidade total de unidades de óxido de etileno e grupos iônicos deve ser suficiente para assegurar a dispersibilidade das poliuréias de poliuretano em água.

15 A reação dos componentes de iniciação a) a e) pode ser realizada em um ou mais estágios, opcionalmente na presença de um solvente isocianato-inerte, miscível em água, de modo que os produtos da reação sejam obtidos na forma de uma solução em tal solvente. Nesse contexto, o termo "solução" denota uma solução verdadeira ou uma emulsão água em óleo a qual pode ser formada se, por exemplo, componentes de iniciação individuais
20 ais são usados na forma de soluções aquosas. Exemplos de solventes adequados incluem acetona, metiletil cetona, N-metil pirrolidona e quaisquer misturas de tais solventes. Esses solventes geralmente são usados em quantidades tais que os produtos da reação dos componentes de iniciação a) a e) sejam obtidos na forma de uma solução tendo um teor de não voláteis de 10 a 70% em peso.
25

Quando o preparo de poliuréias de poliuretano é realizado como uma reação em um único estágio, os componentes de iniciação contendo grupos isocianato-reativos são, de preferência, misturados juntos e, então, reagidos com os componentes de iniciação contendo grupos isocianato. Essa reação é, de preferência, realizada inicialmente na ausência de solventes
30 em temperaturas de 50 a 150 °C, opcionalmente na presença de catalisadores conhecidos.

A viscosidade da mistura aumenta durante o curso da reação e um dos solventes acima mencionados é, portanto, gradualmente adicionado à mistura. O teor de poliuretano da solução orgânica finalmente é ajustado para uma concentração de 10 a 70% em peso, em particular 15 a 55% em peso.

Quando um processo em dois estágios é empregado, um pré-polímero de isocianato é, de preferência, primeiro preparado sem solvente em torno de 50 a 150 °C a partir de quantidades excessivas de componentes de iniciação contendo isocianato e componentes de iniciação contendo hidroxila em uma proporção equivalente de NCO/OH de 1,1:1 a 3,5:1, de preferência 1,2:1 a 2,5:1, com ou sem um solvente e esse pré-polímero de isocianato é, então, captado em um solvente se nenhum solvente foi usado até esse estágio. A solução obtida é, então, reagida adicionalmente com extensores de cadeia ou agentes de reticulação c), os quais são opcionalmente usados na forma de soluções aquosas e são, de preferência, componentes de iniciação do tipo acima mencionado contendo grupos amino primário e/ou secundário. A quantidade de componentes de iniciação c) usado no segundo estágio é calculada para assegurar que a proporção equivalente de todos os componentes de iniciação usados nos primeiro e segundo estágios se conforme às condições previamente estabelecidas.

Os produtos finais de ambas as variações (único estágio e dois estágios) são soluções dos produtos da reação no solvente acima mencionado tendo um teor de sólidos dentro das faixas indicadas acima.

Se quaisquer grupos potencialmente iônicos estão presentes, sua conversão pelo menos parcial em grupos iônicos através de quaternização ou neutralização é realizada antes da adição da água de dispersão. Se o componente de iniciação e) contém grupos carboxila, o qual é preferido, em particular ácido dimetilol propiônico, os agentes de neutralizados usados são, de preferência, aminas terciárias, tais como trietilamina, tri-n-butilamina, N,N,N-trimetil ciclohexilamina, N-metil morfolina, N-metil piperazina, N,N-dimetil etanolamina, N-metil piperidina e trietanolamina. Para a neutralização de grupos carboxila é também preferido usar amônia sob as condições apre-

sentadas no EP 0269972 A.

Após a adição de água como solvente ou meio de dispersão, pelo menos a principal proporção do solvente auxiliar usado é opcionalmente removida através de destilação. A água é usada em uma quantidade a qual
5 é suficiente para proporcionar um produto com um teor de sólidos de 10 a 60% em peso, de preferência 20 a 45% em peso.

As poliuréias de poliuretano podem também ser preparadas através de outros métodos conhecidos na técnica, por exemplo, usando extensores de cadeia c) de hidrazina ou diaminas em uma forma bloqueada,
10 isto é, na forma das azinas ou cetiminas correspondentes, conforme divulgado na US 4269748 e US 4829122.

Alternativamente, o assim denominado processo de mistura de pré-polímero pode ser usado. Nesse processo, um pré-polímero de NCO é inicialmente preparado conforme descrito acima e, após a conversão pelo
15 menos parcial de quaisquer grupos potencialmente iônicos presentes em grupos iônicos, o pré-polímero é misturado com água para formar uma emulsão. Os grupos NCO do pré-polímero são, então, mantidos em reação na fase aquosa através da adição de extensores de cadeia amina-funcionais ou agentes de reticulação c) e/ou através de uma reação com água.

20 Um exemplo de tal dispersão de poliuréia de poliuretano é Bayhidrol VPLS 2952 ex Bayer. Misturas de poliuretanos podem ser usadas.

A composição de revestimento b) compreende opcionalmente um agente de cura capaz de reação química com os grupos funcionais presentes na composição de revestimento b). Exemplos de tais grupos funcionais são grupos hidroxila. Exemplos de agentes de cura adequados capazes
25 de reação química são os poliisocianatos descritos acima. Nesse caso, a composição de revestimento b) é pelo menos parcialmente curável através de reação química.

Um grau mínimo de reticulação na camada b) pode ser benéfica
30 para o desempenho do sistema de revestimento com múltiplas camadas, em particular em vista de uma adesão aperfeiçoada entre a camada a) e a camada b). Portanto, em uma modalidade preferida, a composição de revesti-

mento b) é uma composição de revestimento a qual seca essencialmente através de secagem física, isto é, através de evaporação de água e a um grau mínimo através de reticulação.

Quando a composição de revestimento b) seca essencialmente
5 através de reticulação, a mobilidade e/ou disponibilidade do catalisador na pelo menos uma camada limítrofe da camada a) e da camada b) do sistema com múltiplas camadas de acordo com a invenção pode ser insuficiente para curar eficazmente a composição de revestimento a) na camada a). Consequentemente, é preferido que a composição de revestimento b) não seja a
10 composição de revestimento compreendendo um poliisocianato e um composto tiol-funcional.

A camada de revestimento b) é, de preferência, uma camada de revestimento de base para conferir efeito e/ou cor preparada a partir de uma composição de revestimento de base aquosa. Tal composição de revestimento de base usualmente compreende pigmentos que conferem efeito e/ou
15 cor. Pigmentos que conferem efeito e/ou cor são bem conhecidos na técnica. Partículas de alumínio e partículas de mica podem ser especificamente mencionadas.

Conforme mencionado acima, a composição de revestimento b)
20 é uma composição de revestimento aquosa. Isso significa que o líquido veículo volátil é principalmente água. Contudo, a composição de revestimento b) pode também compreender quantidades mínimas de solventes orgânicos os quais são compatíveis com composições de revestimento aquosas. Como solventes orgânicos adequados podem ser mencionados álcoois contendo
25 um grupo éter, tais como butóxietanol, 1-metóxi-propanol-2, 1-etóxi-propanol-2, 1-propóxi-propanol-2, 1-butóxi-propanol-2 e 1-isobutóxi-propanol-2; álcoois, tais como metanol e hexanol; e dióis, tais como etileno glicol e dietileno glicol.

A invenção também se refere a um kit de partes para o preparo
30 de uma composição de revestimento de base aquosa compreendendo um módulo de toner compreendendo pelo menos uma resina e pelo menos um pigmento que confere efeito e/ou cor, opcionalmente um módulo conector

compreendendo pelo menos uma resina compatível com a resina do módulo de toner e um módulo redutor essencialmente livre de resinas e pigmentos, em que um dos módulos compreende uma quantidade eficaz de um catalisador para a reação de adição de um composto tiol-funcional e um composto isocianato-funcional. De preferência, a quantidade eficaz de um catalisador para a reação de adição de um composto tiol-funcional e um composto isocianato-funcional está compreendida no módulo conector ou no módulo redutor. O catalisador está presente em uma forma não neutralizada quando o catalisador é um catalisador de base.

Para a produção do sistema de revestimento com múltiplas camadas da invenção, as composições de revestimento a) e b) podem ser aplicadas uma após a outra sem secagem intermediária, a assim denominada aplicação "úmido-sobre-úmido". Alternativamente, pode haver uma etapa de secagem intermediária. As composições de revestimento a) e b) podem ser aplicadas na ordem aleatória e pode ser uma composição de enchedor, uma composição de primer, uma composição de revestimento de base, uma composição de revestimento transparente e/ou uma composição de revestimento superior.

Conseqüentemente, a invenção também se refere a um processo de preparo de um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo as etapas de:

(i) aplicação de uma camada b) de uma composição de revestimento aquosa b) compreendendo pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição de um composto não funcional e um composto isocianato-funcional a um substrato,

(ii) antes de ou subsequente à aplicação da camada b), aplicação de uma camada a) de uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional de modo que a camada a) e a camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum e

(iii) cura da camada a) em temperatura ambiente ou temperatura

elevada, opcionalmente suportada por irradiação com luz UV e/ou visível.

Em uma modalidade, a composição de revestimento b) é primeiro aplicada sobre um substrato opcionalmente revestido e subsequente-
mente a composição de revestimento a) é aplicada por cima da composição de
5 revestimento b) de forma a obter o sistema de revestimento com múltiplas
camadas de acordo com a invenção.

Aplicação sobre um substrato pode ser via qualquer método co-
nhecido por aqueles habilitados, por exemplo, via rolamento, pulverização,
escovação, revestimento de fluxo, imersão e revestimento com um rolo. De
10 preferência, pelo menos uma das composições de revestimento a) e b), con-
forme descrito acima, é aplicada através de pulverização. A composição de
revestimento a) e a composição de revestimento b) pode também ser com-
posições de revestimento pulverizáveis.

As composições de revestimento de acordo com a presente in-
15 venção pode ser aplicada a qualquer substrato. o substrato pode ser, por
exemplo, metal, por exemplo, ferro, aço e alumínio, plástico, madeira, vidro,
material sintético, papel, couro ou outra camada de revestimento, tal como
uma camada de primer ou enchedora.

As temperaturas de cura geralmente estão entre 0 e 80°C ou
20 entre 20 e 60°C.

Uma aplicação específica do sistema de revestimento é como
um sistema de revestimento transparente/revestimento de base, tal como é
freqüentemente usado no revestimento de veículos automotivos e de trans-
porte. Nesse caso, a composição de revestimento b) pode ser uma composi-
25 ção de revestimento de base aquosa e a composição de revestimento a)
pode ser uma composição de revestimento transparente. O sistema e o pro-
cesso de revestimento são especialmente úteis na indústria de restauração,
em particular oficinas para restaurar e reparar automóveis. O sistema e o
processo de revestimento são também aplicáveis na indústria automotiva e
30 para acabamento de grandes veículos de transporte, tais como caminhões,
ônibus, trens e aeroplanos e partes dos mesmos.

Exemplos**Matérias primas usadas:**

	Sikkens Autowave®:	Sistema de revestimento de base modular trazendo água comercialmente disponível da Akzo Nobel Car Refinishes
5	577, 504, 098, 888EC, 888YA	Módulos comercialmente disponíveis da Sikkens Autowave da Akzo Nobel Car Refinishes
	Ativador WB:	Redutor aquoso comercialmente disponíveis da Akzo Nobel Car Refinishes
10	Tolonato HDT LV:	Poliisocianato da Rhodia
	Sanduvor 3206:	Estabilizante de luz da Clariant
	Byk 306:	Aditivo de umedecimento da Byk Chemie
	DMEA:	N,N-Dimetil etanolamina

Preparo de um poliéster poliol 1:

15 Um poliéster poliol foi preparado a partir dos seguintes componente:

	Anidrido hexahidroftálico	13,30 kg
	Trimetilol propano	16,80 kg
	Ácido isononânico	6,18 kg
	Dimetilol ciclohexano	0,33 kg
20	Solução aquosa de ácido fosfórico a 85%	0,04 kg

Os componentes foram colocados em um reator de aço inoxidável equipado com um agitador, uma coluna empacotada, um condensador, aquecimento de óleo, controles de temperatura, uma tubulação de vácuo e uma entrada de nitrogênio. A mistura de reação foram aquecidas sob uma corrente de nitrogênio. A temperatura da mistura foi gradualmente elevada para 240 °C. A água de reação foi destilada em uma taxa tal que a temperatura na parte superior da coluna empacotada não excedia a 103 °C. Finalmente, um vácuo de 200 mbar foi aplicado enquanto se mantinha a corrente de nitrogênio e a reação foi realizada a 240 °C durante uma hora até que um valor de ácido abaixo de 5 mg de KOH/g fosse obtida. O valor de hidroxila do poliéster poliol era de 269 mg de KOH/g. O poliéster poliol tinha um Mn de 1.114 e um Mw de 2146, conforme medido através de cromatografia de

permeação de gel usando poliestireno como padrão. O produto da reação foi finalmente esfriado para 130 °C e diluído com acetato de n-butila para proporcionar uma solução de poliéster polioliol tendo um teor de sólidos de 77%.

Preparo de um poliéster tiol-funcional:

5 Em um reator revestido de vidro equipado com um agitador, um ambiente de destilação sem coluna, um condensador, aquecimento de óleo, controles de temperatura, vácuo e uma entrada de nitrogênio foram carregados 19,76 kg da solução 1 de poliéster polioliol descrita acima. O acetato de butila foi destilado a 150 °C a 70 mbar.

10 3,87 g de ácido 3-mercaptopropiônico foram adicionados em pressão atmosférica. A reação de esterificação foi realizada a 150 °C sob vácuo (mantendo o fluxo de nitrogênio) até que um valor de ácido de aproximadamente 25 mg de KOH/g fosse atingido. Uma segunda porção de 1,93 kg de ácido 3-mercaptopropiônico foram adicionados. Esterificação foi continuada até um valor de ácido de aproximadamente 30 mg de KOH/g. 10 g de ácido metano sulfônico foram adicionados e a esterificação foi continuada até que mais nenhuma água de reação fosse coletada. 4,98 kg de acetato de n-butila foram adicionados e destiladas a 150 °C a 10 mbar. A mistura de reação foi esfriada para 130 °C e diluída com 4,98 kg de acetato de n-butila.

20 O produto foi esfriado para 50-60 °C e filtrado sobre um pano de filtro de 10 microns. Um poliéster tiol-funcional foi obtido com um teor de sólidos de 80,0%, um valor de ácido de 10 mg de KOH/g, um valor de SH de 146 mg de KOH/g e um valor de hidroxila de 61 mg de KOH/g, todos baseados no teor de sólidos. O poliéster tiol-funcional tinha um Mn de 1.126 e um Mw de

25 2.297, conforme medido através de cromatografia de permeação em gel usando poliestireno como um padrão.

Preparo de uma composição de revestimento a) compreendendo um composto isocianato-funcional e compostos tiol-funcionais:

30 Uma composição de revestimento transparente pulverizável tendo uma proporção molar de grupos isocianato-reativos para grupos isocianato de 100 a 150 foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol	250 g
Solução de poliéster tiol-funcional conforme preparado acima	579 g
Acetato de n-butila	616 g
Sanduvor 3206	24 g
Byk 306	11 g
Solução a 10% em peso de dilaurato de dibutil estanho em acetato de n-butila/xileno a 1:1	20 g
Tolonato HDT LV	1.000 g
Base fotolatente de α -amino acetofenona	10 g

Preparo de uma composição de revestimento ba) aquosa comparativa:

Uma composição de revestimento de base branca trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

AW 098 (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	100 g

5 *Preparo de uma composição de revestimento b β) aquosa comparativa:*

Uma composição de revestimento de base verde trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

577 (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	100 g

Preparo de uma composição de revestimento by) aquosa comparativa:

10 Uma composição de revestimento de base vermelha trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

504 (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	100 g

Preparo de uma composição de revestimento b δ) aquosa comparativa:

15 Uma composição de revestimento de base metálica prata trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

888EC (módulo de toner)	900 g
-------------------------	-------

Ativador WB (módulo redutor)

100 g

Preparo de uma composição de revestimento bε) aquosa comparativa:

Uma composição de revestimento de base metálica dourada trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

888YA (módulo de toner)

900 g

Ativador WB (módulo redutor)

100 g

- 5 Os sistemas de revestimento com múltiplas camadas comparativos A e E foram preparados através de aplicação e secagem de camadas de revestimento de base de composições de revestimento comparativas bα) a bε) a painéis de alumínio primed conforme prescrito na documentação técnica da Autowave. A espessura da camada seca dos revestimentos de base
10 era cerca de 15 a 40 μm.

Subseqüentemente, a composição de revestimento transparente pulverizável a) conforme descrito acima foi aplicada através de pulverização sobre as camadas de revestimento de base. Os revestimentos transparentes aplicados tinham uma espessura de camada seca de cerca de 50 a 80 μm.

- 15 Os revestimentos transparentes foram deixados secar em temperatura ambiente (20 a 24 °C).

Preparo de uma composição de revestimento b1) aquosa de acordo com a invenção:

- 20 Uma composição de revestimento de base branca trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

098 (módulo de toner)

900 g

Ativador WB (módulo redutor)

90 g

DMEA

10 g

Preparo de uma composição de revestimento b2) aquosa de acordo com a invenção:

- 25 Uma composição de revestimento de base verde trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

577 (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	90 g
DMEA	10 g

Preparo de uma composição de revestimento b3) aquosa de acordo com a invenção:

- 5 Uma composição de revestimento de base vermelha trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

504 (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	90 g
DMEA	10 g

Preparo de uma composição de revestimento b4) aquosa de acordo com a invenção:

- 10 Uma composição de revestimento de base metálica prata trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

888EC (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	90 g
DMEA	10 g

Preparo de uma composição de revestimento b5) aquosa de acordo com a invenção:

- 15 Uma composição de revestimento de base metálica dourada trazendo água pulverizável de secagem física foi preparada através de mistura dos seguintes componentes:

888YA (módulo de toner)	900 g
Ativador WB (módulo redutor)	90 g
DMEA	10 g

- 20 As composições de revestimento b1) a b5) de acordo com a invenção contêm 1% em peso, calculado sobre o peso da composição total, de N,N-dimetil etanolamina (DMEA) como catalisador básico. Isso corresponde a 112 mmoles/kg de catalisador básico, calculado sobre o peso da composição de revestimento b). Sistemas de revestimento com múltiplas

camadas 1 a 5 de acordo com a invenção foram preparados através de aplicação e secagem de camadas de revestimento de base a partir das composições de revestimento b1) a b%) a painéis de alumínio primed conforme prescrito na documentação técnica da Autowave. A espessura da camada seca dos revestimentos de base era cerca de 15 a 40 μm .

Subseqüentemente, a composição de revestimento transparente pulverizável a) conforme descrito acima foi aplicada através de pulverização sobre as camadas de revestimento de base. Os revestimentos transparentes aplicados tinham uma espessura de camada seca de cerca de 50 a 80 μm .
 Os revestimentos transparentes foram deixados secar em temperatura ambiente (20 a 24 °C) em um laboratório com iluminação normal, isto é, sem radiação UV.

Secagem dos revestimentos transparentes foi determinada manualmente. O revestimento transparente foi considerado seco sem pó quando ligeira esfregação com o polegar dificilmente deixava uma marca. Um tufo de acolchoado, deixado cair sobre a tinta, poderia ser soprado. O revestimento transparente foi considerado seco à mão quando a marca de empurrar firmemente com o polegar desaparecia após 1-2 minutos.

Os resultados são resumidos na Tabela 1:

Exemplo	Revestimento de base	Revestimento transparente	Tempo de secagem do revestimento transparente
A	Composição de revestimento ba)	Composição de revestimento a)	Seco em pó: 85 min. Seco à mão: 155 min.
1	Composição de revestimento b1)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 70 min. Seco à mão: 140 min.
B	Composição de revestimento bβ)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 140 min. Seco à mão: 170 min.
2	Composição de revestimento b2)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 85 min. Seco à mão: 155 min.
C	Composição de revestimento by)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 140 min. Seco à mão: 180 min.

3	Composição de revestimento b3)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 120 min. Seco à mão: 170 min.
D	Composição de revestimento b5)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 90 min. Seco à mão: 170 min.
4	Composição de revestimento b4)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 85 min. Seco à mão: 155 min.
E	Composto de revestimento sobre bε)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 110 min. Seco à mão: 170 min.
5	Composição de revestimento b5)	Composição de revestimento a)	Seco sem pó: 85 min. Seco à mão: 155 min.

- A partir da Tabela 1, pode ser inferido que a adição de um catalisador básico à composição de revestimento b) leva a uma velocidade de secagem aumentada da composição de revestimento a) compreendendo um composto isocianato-funcional e compostos tiol-funcionais, aplicada por cima de uma camada de composição de revestimento b). Nos sistemas de revestimento com múltiplas camadas 1 a 5 de acordo com a invenção, os tempos de secagem dos revestimentos transparentes eram mais curtos do que os tempos de secagem dos revestimentos transparentes nos sistemas de revestimento com múltiplas camadas comparativos correspondentes A e E.
- Isso indica um aumento da velocidade de cura também quando o revestimento transparente não é irradiado com radiação UV. Os sistemas de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a invenção também têm outras propriedades desejáveis, tais como baixo strike-in, boa dureza, flexibilidade, resistência à arranhadura, alto brilho e boa resistência a solventes orgânicos e água.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo:

- pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e
 - pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b),
 - pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) tendo pelo menos um limite de camada em comum,
- caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento b) compreende pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e pelo menos um composto isocianato-funcional.

2. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento a) compreende tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol.

3. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento a) compreende um poliéster tiol-funcional.

4. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 3 caracterizado pelo fato de que o poliéster tiol-funcional compreende adicionalmente grupos hidroxila.

5. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento a) compreende tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol e um poliéster tiol-funcional.

6. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento a) compreende uma base fotolatente.

7. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo

com a reivindicação 6 caracterizado pelo fato de que a base fotolatente é uma α -amino acetofenona.

8. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a camada a) é uma camada de revestimento transparente.

9. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que o catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional na composição de revestimento b) é uma amina terciária.

10. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a reivindicação 9 caracterizado pelo fato de que a amina terciária é N,N-dimetil etanolamina.

11. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 caracterizado pelo fato de que o catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional na composição de revestimento b) é um composto de metal com um ligante orgânico onde o metal é um metal dos Grupos 3 a 13 da Tabela Periódica.

12. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8 caracterizado pelo fato de que o catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional na composição de revestimento b) é um co-catalisador compreendendo um componente de fosfina e um componente aceitador de Michael.

13. Sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo:

- pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e

- pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b),

- pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) tendo pelo menos um limite de camada em comum,

5 caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento b) compreende uma quantidade eficaz de pelo menos um componente de um co-catalisador compreendendo um componente de fosfina e um componente aceitador de Michael e o outro do componente de fosfina e do aceitador de Michael está presente na composição de revestimento a).

10 14. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a camada a) é uma camada de revestimento de base que confere cor e/ou efeito.

15 15. Sistema de revestimento com múltiplas camadas de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a composição de revestimento b) compreende um agente de cura capaz de reação química com grupos funcionais presentes na composição de revestimento b).

16. Processo de preparo de um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo as etapas de:

20 i. aplicação de uma camada b) de uma composição de revestimento aquosa b) compreendendo pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição de um composto tiol-funcional e um composto isocianato-funcional a um substrato,

25 ii. antes de ou subsequente à aplicação da camada b), aplicação de uma camada a) de uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional de modo que a camada a) e a camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum e

30 iii. cura da camada a) em temperatura ambiente ou temperatura elevada, opcionalmente suportada por radiação com luz UV e/ou visível.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16 caracterizado pelo fato de que ele é implementado para acabamento ou restauração de

automóveis, grandes veículos de transporte ou partes dos mesmos.

18. Método de aumento da velocidade de secagem, em um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo aplicação de uma composição de revestimento transparente a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional por cima de uma camada de revestimento de base b) preparada a partir de uma composição de revestimento de base aquosa b) compreendendo pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional.

19. Kit de partes para o preparo de uma composição de revestimento de base aquosa compreendendo:

i) um modelo de toner compreendendo pelo menos uma resina e pelo menos um pigmento que confere cor e/ou efeito,

ii) opcionalmente, o módulo conector compreendendo pelo menos uma resina compatível com a resina do módulo de toner e

iii) um módulo redutor essencialmente isento de resinas e pigmentos,

em que pelo menos um do módulo redutor e do módulo conector compreende uma quantidade eficaz de um catalisador para a reação de adição de um composto tiol-funcional e um composto isocianato-funcional e em que o referido catalisador está presente na forma não neutralizada quando o catalisador é um catalisador de base.

RESUMO

Patente de Invenção: "**SISTEMA DE REVESTIMENTO COM MÚLTIPLAS CAMADAS**".

5 A invenção se refere a um sistema de revestimento com múltiplas camadas compreendendo:

- pelo menos uma camada a) compreendendo uma composição de revestimento a) compreendendo pelo menos um composto isocianato-funcional e pelo menos um composto tiol-funcional e

10 - pelo menos uma camada b) compreendendo uma composição de revestimento aquosa b),

em que pelo menos uma camada a) e pelo menos uma camada b) têm pelo menos um limite de camada em comum e em que a composição de revestimento b) compreende pelo menos 17 mmoles/kg, calculado sobre o peso da composição de revestimento b), de um catalisador para a reação de adição
15 do pelo menos um composto tiol-funcional e o pelo menos um composto isocianato-funcional.