



INPI
INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Assinado
Digitalmente

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 1006465-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 1006465-6

(22) Data do Depósito: 31/03/2010

(43) Data da Publicação do Pedido: 14/10/2010

(51) Classificação Internacional: C09D 5/44.

(30) Prioridade Unionista: US 12/414,737 de 31/03/2009.

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ELETRODEPOSITÁVEL, SUBSTRATO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ELETRODEPOSITÁVEL

(73) Titular: PPG INDUSTRIES OHIO, INC., Sociedade Americana. Endereço: 3800 WEST 143RD STREET, CLEVELAND, OHIO 44111, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA (US)

(72) Inventor: ELLOR JAMES VAN BUSKIRK; ALAN J. KAYLO; JOSEPH R. SWANGER JR; DEBRA L. SINGER; MICHAEL G. SANDALA; BENJAMIN KABAGAMBE.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 31/03/2010, observadas as condições legais

Expedida em: 13/11/2018

Assinado digitalmente por:
Liane Elizabeth Caldeira Lage
Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ELETRODEPOSITÁVEL, SUBSTRATO E MÉTODO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ELETRODEPOSITÁVEL"

Histórico da invenção

Campo da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento eletrodepositável compreendendo um aditivo de controle de crateras.

Informações sobre o Histórico da Invenção

[0002] Vários agentes de controle de crateras, tais como os baseados em acrilatos e polibutenodienos, vem sendo utilizados em composições de revestimento eletrodepositáveis para conferir resistência a crateras bem como resistência à contaminação por óleo. Porém, a camada de revestimento eletrodepositável de tal composição de revestimento que é depositada exibe tipicamente adesão intercamadas precária com camadas que são posteriormente aplicadas sobre a camada de revestimento eletrodepositável. Além disso, em alguns casos, uma composição de revestimento eletrodepositável contendo um agente de controle de crateras não é estável quando armazenada a temperaturas elevadas durante um período prolongado de tempo. Portanto, quando tal composição de revestimento eletrodepositável instável reveste um substrato, observa-se que certas propriedades da camada de revestimento (película) resultante da composição de revestimento eletrodepositada instável, tais como resistividade, eficiência coulômbica, e formação de película, são de difícil controle.

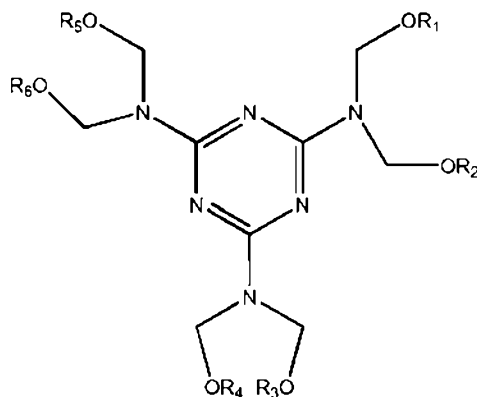
Sumário da invenção

[0003] A presente invenção refere-se a composições de

revestimento eletrodepositável compreendendo:

(a) uma resina contendo grupo sal iônico contendo hidrogênio ativo; e

(b) um aditivo com a seguinte estrutura:

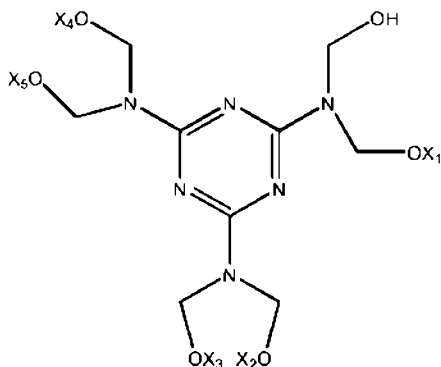


(I)

onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende $-(C(R^I)HCH_2O)_m-R^{II}$; onde m pode ser 0, 1, 2, ou 3, R^I pode ser H ou C_1 a C_6 , e R^{II} pode ser C_4 a C_{18} ou $CH_2-CH_2-Y-R^{IV}$, onde Y compreende O, S, ou $-C(O)NHR^{III}$, onde R^{III} pode ser H ou C_1 a C_6 ; e onde R^{IV} pode ser H ou C_1 a C_{18} ; e onde cada de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 pode ser igual ou diferente.

[0004] A presente invenção também refere-se a um método para o preparo de um aditivo compreendendo:

- reagir um álcool com um composto tendo a seguinte estrutura:



(IV)

onde um ou mais de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 compreende uma cadeia de ≥ 4 carbonos,

e onde cada de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 pode ser igual ou diferente.

Descrição detalhada da invenção

[0005] Conforme aqui utilizados, e salvo especificação em contrário, todos os números tais como os que expressam valores, faixas, quantidades ou porcentagens devem ser interpretados como se fossem precedidos pela palavra "cerca de/aproximadamente", mesmo que o termo não aparece expressamente. O plural abrange o singular e vice-versa. Por exemplo, embora na presente invenção (inclusive nas reivindicações) se faça referência a "um" álcool, a "uma" resina de melamina-formaldeído, pode-se utilizar uma combinação (ou seja, uma pluralidade) de alcoóis e/ou de resinas de melamina-formaldeído.

[0006] Conforme aqui utilizado, o termo "pluralidade" significa dois ou mais.

[0007] Ao se referir a qualquer faixa numérica de valores, tais faixas são entendidas como incluindo todo e qualquer número e/ou fração entre o mínimo e o máximo da faixa citada.

[0008] Fica entendido que as várias camadas de revestimento aqui descritas resultam de várias composições de revestimento. Por exemplo, a camada de revestimento eletrodepositada resulta de uma composição de revestimento eletrodepositável após tal composição de revestimento ser substancialmente curada.

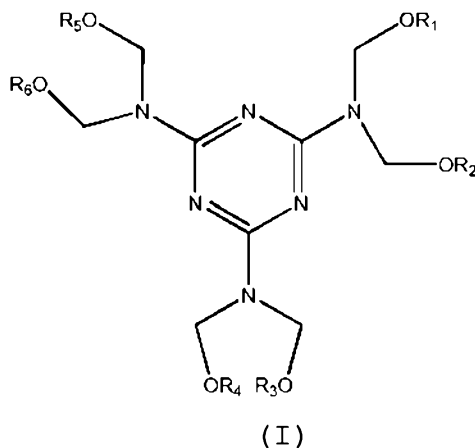
[0009] Conforme aqui utilizado, o termo "cura" refere-se a um revestimento no qual quaisquer componentes reticuláveis da composição são pelo menos parcialmente reticulados. Em certas concretizações, a densidade de retícula dos componentes

reticuláveis (ou seja, o grau de reticulação) varia de 5% a 100%, tal como de 35% a 85%, ou, em alguns casos, de 50% a 85% de reticulação completa. Um habilitado na técnica entenderá que a presença e o grau de reticulação (ou seja, a densidade da retícula) pode ser determinada por uma variedade de métodos, tais como análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) utilizando um analisador MK III DMTA da Polymer Laboratories, e conduzida sob nitrogênio.

Composição de Revestimento Eletrodepositável

[0010] A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento eletrodepositável que compreende: (a) uma resina contendo grupo sal iônico contendo hidrogênio ativo; e (b) um aditivo. Conforme será ilustrado em maiores detalhes abaixo, constatou-se que, em certos casos, a adição de aditivo à composição de revestimento eletrodepositável não apenas melhora a resistência a crateras da composição de revestimento eletrodepositável, como também a capacidade de as composições de revestimento posteriormente aplicadas aderirem à camada de revestimento que resulta da composição de revestimento eletrodepositável aqui descrita, quando comparada a uma composição de revestimento eletrodepositável que não compreenda o aditivo.

[0011] Consequentemente, a presente invenção refere-se a uma composição de revestimento eletrodepositável compreendendo: (a) uma resina contendo grupo sal iônico contendo hidrogênio ativo; e (b) um aditivo compreendendo a estrutura de fórmula (I):



onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende $-(C(R^I)HCH_2O)_m-R^{II}$; onde m pode ser 0, 1, 2, ou 3, R^I pode ser H ou C_1 a C_6 , e R^{II} pode ser C_4 a C_{18} ou $CH_2-CH_2-Y-R^{IV}$, onde Y compreende O, S, ou $-C(O)NHR^{III}$, onde R^{III} pode ser H ou C_1 a C_6 ; e onde R^{IV} pode ser H ou C_1 a C_{18} ; e onde cada de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 pode ser igual ou diferente.

[0012] Em certas concretizações, pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende: H como R^I , C_4 como R^{II} , e $m = 2$; e pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende: H como R^I , C_4 como R^{II} , e $m = 0$.

[0013] Em algumas concretizações, a soma de todos os carbonos em R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e $R_6 \geq 24$. Por exemplo, em certas concretizações, cada de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende uma cadeia de 4 carbonos contíguos. Consequentemente, a soma de todos os carbonos em R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 é 24. Em outras concretizações, cada de R_1 , R_2 , R_3 e R_4 compreende uma cadeia de 4 carbonos contíguos, ao passo que R_5 e R_6 compreendem uma cadeia de 6 carbonos contíguos. Consequentemente, nesta concretização, a soma de todos os carbonos em R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 é 28.

[0014] Em algumas concretizações, pelo menos um de R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende um resíduo álcool. Por exemplo, em

certas concretizações, R_1 , R_4 e R_5 compreende o resíduo de um álcool. Em certas concretizações, o álcool utilizado na formação da estrutura de fórmula (I) compreende > 3 carbonos, tal como ≥ 4 carbonos. Alcoóis apropriados que podem ser usados na presente invenção incluem, sem limitação, butanol, hexanol, 2-etilhexanol, etileno glicol éter, dietilenoglicoletiléter, etileno glicol butil éter, diglicolamina, propileno glicol, etanol, 2-propanol, propileno glicol n-propil éter, propileno glicol metil éter, dipropileno glicol metil éter, dietileno glicol propil éter, dietileno butil éter, trietileno glicol butil éter. Poliol de bisfenol-A 6EP, diol de óxido de propileno, triol de óxido de polipropileno, n-octanol, tridecanol, 3,5,5-trimetil n-hexanol, 2-butil-1-octanol, ou suas combinações.

[0015] Em certas concretizações, o teor de oxigênio do aditivo aqui descrito varia de 20 a 34. Conforme aqui utilizado, "teor de oxigênio" significa a porcentagem em massa de oxigênio elementar nas espécies alquilantes. A porcentagem em massa de oxigênio elementar pode ser calculada para os alcoóis modificadores adicionados a uma resina de melamina-formaldeído (descrita abaixo), ou pode ser calculada com base na soma total de todas as espécies alquilantes, incluindo os grupos alquila, presentes no material de partida (ou seja, a resina de melamina-formaldeído) na forma recebida.

[0016] Em certas concretizações, o aditivo compreende < 5 por cento em peso, tal como de 1% em peso a 2% em peso de sólidos do peso total de sólidos de resina da composição de revestimento eletrodepositável.

[0017] A composição de revestimento eletrodepositável da

presente invenção pode também compreender um polímero formador de película contendo grupos funcionais reativos. Uma ampla variedade de polímeros formadores de película, conhecidos no estado da técnica, podem ser usados na presente invenção, contanto que os polímeros sejam "dispersíveis em água". Conforme aqui utilizado, o termo "dispersível em água" significa que um material é adaptado para ser solubilizado, dispersado, e/ou emulsificado em água. Os polímeros formadores de película utilizados na presente invenção são de natureza iônica. Consequentemente, em algumas concretizações, o polímero formador de película é catiônico. Em outras palavras, o polímero formador de película compreende grupos sal catiônico, geralmente preparados neutralizando-se um grupo funcional no polímero formador de película com um ácido, permitindo que o polímero formador de película seja eletrodepositado sobre o catodo.

[0018] Exemplos de polímeros formadores de película apropriados para uso em composições de revestimento por eletrorevestimento catiônico incluem, sem limitação, polímeros catiônicos derivados de um poliepóxido, um acrílico, uma poliamida, um poliuretano, e/ou poliéster. Em certas concretizações, o polímero formador de película compreende grupos funcionais reativos. Conforme aqui utilizada, a expressão "grupo funcional reativo" significa hidroxila, carboxila, carbamato, epóxi, isocianato, aceto acetato, sal de amina, mercaptano, ou suas combinações. Deve-se observar que em algumas concretizações, o polímero formador de película é um copolímero dos polímeros citados na frase precedente. Em algumas concretizações, o polímero catiônico pode ser derivado reagindo-se um polímero contendo

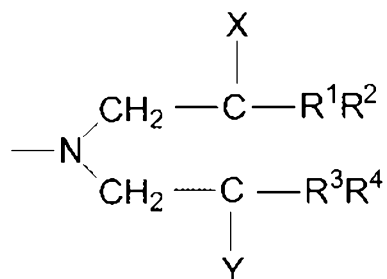
poliepóxido com um formador de grupo sal catiônico. Conforme aqui utilizado, o termo "formador de grupo sal catiônico" significa um material que é reativo com grupos epóxi e que podem ser acidificados antes, durante e após reação com os grupos epóxi para formar grupos sal catiônico. Materiais apropriados que podem ser usados como o formador de grupo sal catiônico incluem aminas, tais como aminas primárias ou secundárias, que podem ser acidificadas após reação com os grupos epóxi para formar grupos sal amina, ou aminas terciárias, que podem ser acidificadas antes da reação com os grupos epóxi e que após reação com os grupos epóxi formam grupos sal de amônio quaternário. Exemplos de outros formadores de grupo sal catiônico são sulfetos, que podem ser misturados com ácido antes da reação com os grupos epóxi e que formam grupos sal de sulfônio ternário, quando da reação posterior com os grupos epóxi.

[0019] Em algumas concretizações, o polímero formador de película principal compreende ainda grupos sal de amina catiônicos, que são derivados de grupos amino pendentes e/ou terminais. Por "terminal e/ou pendente" entende-se que os grupos amino primários e/ou secundários estão presentes, como substituinte, que são pendentes de ou na posição terminal da cadeia polimérica principal, ou, alternativamente, é um substituinte de grupo terminal de um grupo que é pendente e/ou terminal da cadeia polimérica principal. Em outras palavras, os grupos amino dos quais derivam os grupos sal de amina catiônicos não precisam estar presentes na cadeia polimérica principal. Os grupos amino pendentes e/ou terminais podem ter as seguintes estruturas (II) ou (III):

$$-\text{NHR}$$

(II)

e/ou



(III)

onde R representa H ou alquila C₁ a C₁₈; R¹, R², R³ e R⁴ são iguais ou diferentes, e cada qual independentemente representa H ou alquila C₁ a C₄; e X e Y podem ser iguais ou diferentes, e cada qual independentemente representa um grupo hidroxila e/ou um grupo amino.

[0020] Conforme utilizado juntamente com as estruturas (II) e (III), "alquila" significa grupos alquila e aralquila, hidrocarboneto monovalentes cíclicos ou acíclicos, lineares ou ramificados. Os grupos alquila podem ser não substituídos ou substituídos com um ou mais heteroátomos, por exemplo, átomos não de carbono, não de hidrogênio, tais como um ou mais átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre.

[0021] Os grupos amino pendentes e/ou terminais representados pelas estruturas (II) e (III) acima podem ser derivados de um composto selecionado do grupo consistindo de amônia, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietila etilenodiamina, dietilenotriamina e suas misturas. Um ou mais desses compostos é reagido com um ou mais dos polímeros acima descritos, por exemplo, um polímero de poliepóxido, onde os grupos epóxi são abertos no anel através de reação com uma poliamina, provendo assim grupos

amino terminais e grupos hidroxila secundários.

[0022] Em algumas concretizações, o grupo amino terminal compreende a estrutura (III) onde tanto X como Y, compreendem grupos amino primários (ex: o grupo amino é derivado de dietilenotriamina). Deve ficar entendido que neste caso, antes da reação com o polímero, os grupos amino primários podem ser bloqueados, por exemplo, através de reação com uma cetona, tal como metil isobutil cetona, para formar a dicetimina. Tais cetiminas são aquelas descritas na patente americana No. 4.104.147, coluna 6, linha 23 à coluna 7, linha 23. Os grupos cetimina podem se decompor ao dispersar o produto de reação de amina-epóxi em água, provendo assim grupos amina primária livres, como locais de reação de cura.

[0023] Se o polímero formador de película compreender grupos funcionais reativos, tais como os descritos nos parágrafos precedentes, então a composição de revestimento eletrodepositável pode ainda compreender um agente reticulador ("agente de cura") que é reativo com os grupos funcionais reativos do polímero. Agentes reticuladores apropriados incluem, sem limitação, aminoplásticos, poliisocianatos (inclusive isocianatos bloqueados, tais como os poliisocianatos bloqueados não aromáticos), poliepóxidos, beta-hidroxialquilamidas, poliácidos, anidridos, materiais organometálicos com funcionalidade ácido, poliaminas, poliamidas, carbonatos cíclicos, siloxanos, ou suas combinações. Em algumas concretizações, o agente de cura pode compreender de 30% em peso a 40% em peso do peso total de sólidos de resina da composição de revestimento.

[0024] Em certas concretizações, a composição de revestimento eletrodepositável pode ainda compreender um

catalisador de cura, que pode ser usado para catalisar a reação entre o agente reticulador e os grupos funcionais reativos do polímero formador de película. Catalisadores de cura apropriados que podem ser usados na presente invenção incluem, sem limitação, compostos de organoestanho (ex: óxido de dibutilestanho, óxido de dioctilestanho) e seus sais (ex: diacetato de dibutilestanho); outros óxidos metálicos (ex: óxidos de cério, zircônio e/ou bismuto) e seus sais (ex: sulfamato de bismuto e/ou lactato de bismuto), guanidina bicíclica (conforme descrito no pedido de patente americana No. 11/835.600), zinco ou suas combinações.

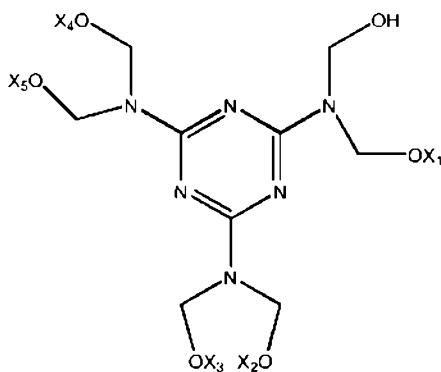
[0025] A composição de revestimento eletrodepositável aqui descrita é tipicamente provida em dois componentes: (1) um veículo principal ("alimentação de resina incolor") e (2) um veículo de moagem ("pasta de pigmento"). Em geral, (1) o veículo principal compreende (a) um polímero formador de película (ex: uma resina contendo grupo sal iônico contendo hidrogênio ativo), (b) um agente reticulador, e (c) quaisquer componentes adicionais não-pigmentados, dispersíveis em água (ex: catalisadores, estabilizadores de luz de amina impedida). Em geral, (2) o veículo de moagem compreende (d) um ou mais pigmentos (ex: dióxido de titânio, negro de carbono), (e) uma resina de moagem dispersível em água, que pode ser igual ou diferente do polímero formador de película, e, opcionalmente, (f) aditivos tais como catalisadores, antioxidantes, biocidas, antiespumantes, surfactantes, agentes de molhagem, auxiliares de dispersão, argilas, estabilizadores de luz de amina impedida, absorventes e estabilizantes de luz UV, ou suas combinações. Um banho de eletrodeposição, contendo a composição de revestimento

eletrodepositável da presente invenção, pode ser preparado dispersando-se os componentes (1) e (2) num meio aquoso que tipicamente compreenda água e/ou solventes coalescentes, conhecidos no estado da técnica.

[0026] Alternativamente, a composição de revestimento eletrodepositável aqui descrita, pode também ser provida na forma de componente único (monocomponente). Ou seja, tanto o (1) veículo principal como o (2) veículo de moagem pode ser introduzido como um pacote único.

Método para Formação de Aditivo

[0027] O aditivo aqui descrito pode ser formado reagindo-se um álcool, tal como os citados acima, com o composto a) tendo a seguinte estrutura:



(IV)

onde um ou mais de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 compreende uma cadeia de ≥ 4 carbonos, e onde cada de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 pode ser igual ou diferente. Por exemplo, em algumas concretizações, X_1 e X_2 podem compreender uma cadeia de 4 carbonos contíguos, enquanto X_3 e X_4 podem compreender uma cadeia de ≥ 4 carbonos contíguos.

[0028] Em certas concretizações, cada de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 compreende uma cadeia de $\geq$ carbonos contíguos. Por exemplo, em algumas concretizações, X_1 e X_2 podem compreender uma

cadeia de 4 carbonos contíguos, ao passo que X_3 e X_4 podem compreender uma cadeia de 6 carbonos contíguos. Em outras concretizações, cada de X_1 , X_2 , X_3 e X_4 pode compreender uma cadeia de 4 carbonos contíguos.

[0029] Em algumas concretizações, o composto tendo a estrutura (IV) é uma resina de melamina-formaldeído. Resinas apropriadas de melamina-formaldeído que podem ser usadas na presente invenção incluem, sem restrição, CYMEL 303, 327, 370, 1130, 1133, 1168 e 1156 (da Cytec Industries, Inc.), RESIMINE 741, 745, 755 e 797 (da INEOS), LUWIPAL L-044 (da BASF Corp.) ou suas combinações.

[0030] Em certas concretizações, o aditivo (b) é formado reagindo-se a resina de melamina-formaldeído com o álcool num recipiente de reação utilizando técnicas conhecidas no estado da técnica. Em certas concretizações, a mistura do aditivo (b) e do álcool é mantida a uma temperatura variando de 110°C a 130°C por um período que varia de 2 a 6 horas, tal como de 3 a 4 horas. Em certas concretizações, a razão molar da resina de melamina-formaldeído para álcool varia de 1:2 a 1:10.

Substrato com um Sistema de Revestimento

[0031] A composição de revestimento eletrodepositável aqui descrita pode ser aplicada de forma isolada ou como parte de um sistema de revestimento que pode ser depositado sobre diversos substratos diferentes. O sistema de revestimento tipicamente compreende várias camadas de revestimento. Uma camada de revestimento é tipicamente formada quando uma composição de revestimento que é depositada sobre o substrato é substancialmente curada ou secada através de métodos conhecidos no estado da técnica (ex: através de aquecimento

térmico).

[0032] Substratos apropriados que podem ser revestidos com a composição de revestimento eletrodepositável aqui descrita incluem, sem limitação, substratos metálicos, substratos de liga metálica, e/ou substratos que foram metalizados, tal como plástico chapeado com níquel. Em algumas concretizações, o metal ou liga metálica pode ser alumínio e/ou aço. Por exemplo, o substrato de aço deve ser aço laminado a frio, aço eletrogalvanizado, e aço galvanizado a quente por imersão. Além disso, em algumas concretizações, o substrato pode compreender uma porção de um veículo, tal como uma carroceria veicular (ex: sem limitação, porta, painel de carroceria, tampa do porta-malas, painel de teto, capota, e/ou teto) e/ou uma estrutura veicular. Conforme aqui utilizado, o termo "veículo" ou suas variações inclui, embora não se restrinja a veículos terrestres civis, comerciais e militares, tais como automóveis, motocicletas, e caminhões. Fica também entendido que, em algumas concretizações, o substrato pode ser pretratado com uma solução de pretratamento, tal como solução de fosfato de zinco, conforme descrito nas patentes americanas Nos. 4.793.867 e 5.588.989, ou uma solução contendo zinco tal como a descrita nos pedidos de patente americana Nos. 11/610.073 e 11/833.525. Alternativamente, em outras concretizações, o substrato não é pretratado com uma solução de pretratamento antes de revestir o substrato com a composição de revestimento aqui descrita.

[0033] Em certas concretizações, a composição de revestimento eletrodepositável da presente invenção é aplicada sobre um substrato bruto (ou seja, não tratado previamente). Porém, em algumas concretizações, a composição

de revestimento eletrodepositável da presente invenção pode ser aplicada a um substrato que tenha sido pretratado. Após a composição de revestimento eletrodepositável ser curada, uma composição de revestimento de primer-nivelador é aplicada sobre pelo menos uma porção da composição de revestimento eletrodepositável. A composição de revestimento de primer-nivelador é tipicamente aplicada à camada de revestimento eletrodepositável e curada antes que uma composição de revestimento posterior seja aplicada sobre a composição de revestimento de primer-nivelador.

[0034] Após a composição de revestimento eletrodepositável ser curada, uma composição de revestimento de primer-nivelador é aplicada sobre pelo menos uma porção da composição de revestimento eletrodepositável. A composição de revestimento de primer-nivelador é tipicamente aplicada à camada de revestimento eletrodepositável e curada antes que uma composição de revestimento posterior seja aplicada sobre a composição de revestimento de primer-nivelador.

[0035] A camada de primer-nivelador que resulta da composição de revestimento de primer-nivelador serve para aumentar a resistência ao lascamento do sistema de revestimento, bem como ajudar na aparência das camadas aplicadas posteriormente (ex: composição de revestimento para conferir cor e/ou composição de revestimento substancialmente incolor). Conforme aqui utilizado, o termo "primer-nivelador" refere-se a uma composição de primer para uso sob uma composição de revestimento posteriormente aplicada e inclui materiais tais como resinas formadoras de película termoplásticas e/ou reticuladoras (ex: de termofixação), geralmente conhecidas no estado da técnica de composições de

revestimento orgânicas. Primers e composições de revestimento de primer-nivelador apropriados incluem primers aplicados por pulverização, conforme conhecidos no estado da técnica. Exemplos de primers apropriados incluem vários deles comercializados pela PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., como DPX-1791, DPX-1804, DSPX-1537, GPHX-5379, OPP-2645, PCV-70118 e 1177-225A. Outra composição de revestimento de primer-nivelador apropriada que pode ser utilizada na presente invenção é o primer-nivelador descrito no pedido de patente americana No. 11/773.482, aqui incorporado em sua totalidade por referência.

[0036] Deve-se observar que, em algumas concretizações, a composição de revestimento de primer-nivelador não é utilizada no sistema de revestimento. Portanto, a composição de revestimento para conferir cor pode ser aplicada diretamente sobre a composição de revestimento eletrodepositável curada.

[0037] Em algumas concretizações, uma composição de revestimento para conferir cor (adiante designada "camada base") é depositada sobre pelo menos uma porção da camada de revestimento de primer-nivelador (se presente). Qualquer composição de revestimento de camada base conhecida no estado da técnica pode ser usada na presente invenção. Deve-se observar que essas composições de revestimento de camada base compreendem, tipicamente, um corante.

[0038] Em certas concretizações, uma composição de revestimento substancialmente incolor (adiante designada "camada incolor") é depositada sobre pelo menos uma porção da camada base de revestimento. Conforme aqui utilizado, uma camada de revestimento "substancialmente incolor" é

substancialmente transparente e não opaca. Em certas concretizações, a composição de revestimento substancialmente incolor pode compreender um corante, embora não numa quantidade que possa tornar opaca a composição de revestimento incolor (não substancialmente transparente) após ter sido curada. Qualquer composição de revestimento de camada incolor conhecida no estado da técnica pode ser usada na presente invenção. Por exemplo, a composição de revestimento de camada incolor que é descrita nas patentes americanas Nos. 5.989.642, 6.245.855, 6.387.519, e 7.005.472 pode ser usada no sistema de revestimento. Em certas concretizações, a composição de revestimento substancialmente incolor pode também compreender uma partícula, tal como uma partícula de sílica, que é dispersada na composição de revestimento de camada incolor (tal como na superfície da composição de revestimento de camada incolor após cura).

[0039] Uma ou mais das composições de revestimento aqui descritas pode compreender corantes e/ou outros materiais opcionais, conhecidos no estado da técnica de revestimentos de superfície formulados. Conforme aqui utilizado, o termo "corante" significa qualquer substância que confira cor e/ou outra opacidade e/ou outro efeito visual à composição. O corante pode ser adicionado ao revestimento de qualquer forma apropriada, tais como partículas discretas, dispersões, soluções e/ou escamas (ex: escamas de alumínio). Um corante simples ou uma mistura de dois ou mais corantes pode ser usada na composição de revestimento descrita na presente invenção.

[0040] Exemplos de corantes incluem pigmentos, tinturas e tonalizantes, tais como os utilizados na indústria de tintas

e/ou relacionados na Dry Color Manufacturers Association (DCMA), bem como composições de efeito especial. Um corante pode incluir, por exemplo, um pó sólido finamente dividido que é insolúvel, porém molhável sob as condições de uso. Um corante pode ser orgânico ou inorgânico, bem como aglomerado ou não-aglomerado. Corantes podem ser incorporados aos revestimentos mediante o uso de um veículo de moagem, tal como um veículo de moagem acrílico, cujo uso é familiar aos habilitados na técnica.

[0041] Exemplos de pigmentos e/ou de composições de pigmento incluem, embora não se restrinjam a pigmento bruto de carbazol dioxazina, pigmentos azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo salino (lacas), benzimidazolona, condensação, complexo metálico, isoindolinona, isoindolina e ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrólo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbônio, quinoftalona, vermelho de diceto pirrólo pirrol (vermelho "DPPBO"), dióxido de titânio, negro de carbono e suas misturas. Os termos "pigmento" e "enchimento colorido" podem ser usados alternadamente.

[0042] Exemplos de tinturas incluem, embora não se restrinjam aos que são à base de solvente e/ou água, tais como o verde ou azul de ftalo, óxido de ferro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, alumínio e quinacridona.

[0043] Exemplos de tonalizantes incluem, embora não se restrinjam a pigmentos dispersados em portadores à base de água ou miscíveis em água tais como AQUA-CHEM 896 comercializado pela Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS e MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS, comercializados pela divisão

Accurate Dispersions da Eastman Chemical, Inc.

[0044] Conforme observado acima, o corante pode estar na forma de uma dispersão que inclui, embora não se restrinja a uma dispersão de nanopartículas. Dispersões de nanopartículas podem incluir um ou mais corantes em nanopartículas altamente dispersados e/ou partículas corantes que produzam uma cor visível e/ou opacidade e/ou efeito visual desejados. Dispersões de nanopartículas podem incluir corantes, tais como pigmentos ou tinturas com um tamanho de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, ou inferior a 30 nm. Nanopartículas podem ser produzidas por moagem de pigmentos orgânicos ou inorgânicos com meios de moagem tendo um tamanho de partícula inferior a 0,5mm. Exemplos de dispersões de nanopartículas e métodos para sua preparação são identificados na patente americana No. 6.875.800. Dispersões de nanopartículas podem também ser produzidas por cristalização, precipitação, condensação de fase gasosa, e atrito químico (ou seja, dissolução parcial). Para minimizar a reaglomeração de nanopartículas no revestimento, uma dispersão de nanopartículas revestidas com resina pode ser utilizada. Conforme aqui utilizado, uma "dispersão de nanopartículas revestidas com resina" refere-se a uma fase contínua na qual são dispersadas "micropartículas compósito" discretas que compreendem uma nanopartícula e um revestimento de resina sobre a nanopartícula. Exemplos de dispersões de nanopartículas revestidas com resina e métodos para sua preparação são identificados na publicação de pedido de patente americana No. 2005-0287348, depositado em 24 de junho de 2004, pedido provisório de patente americana No. 60/482.167, depositado em 24 de junho de 2003, e pedido de

patente americana No. série 11/337.062, depositado em 20 de janeiro de 2006.

[0045] Exemplos de composições de efeito especial que podem ser usadas incluem pigmentos e/ou composições que produzem um ou mais efeitos na aparência, tais como refletância, perlescência, brilho metálico, fosforescência, fluorescência, fotocromismo, fotosensibilidade, termocromismo, goniochromismo e/ou mudança de cor. Composições de efeito especial adicionais podem prover outras propriedades perceptíveis, tais como opacidade ou textura. Numa concretização não restritiva, composições de efeito especial podem produzir mudança de cor, de tal forma que a cor do revestimento muda quando ele é visualizado em ângulos diferentes. Exemplos de composições de efeito colorido são identificados na patente americana No. 6.894.086. Composições de efeito colorido adicionais podem incluir mica revestida e/ou sintética transparente, sílica revestida, alumina revestida, um pigmento de cristal líquido transparente, um revestimento de cristal líquido e/ou qualquer composição onde a interferência resulte de um diferencial do índice de refração no material e não devido ao diferencial do índice de refração entre a superfície do material e o ar.

[0046] Em certas concretizações não restritivas, uma composição fotossensível e/ou composição fotocrômica, que altera reversivelmente sua cor quando exposta a uma ou mais fontes luminosas, pode ser usada na composição de revestimento aqui descrita. Composições fotocrômicas e/ou fotossensíveis podem ser ativadas através de exposição à radiação com um comprimento de onda especificado. Quando a composição fica excitada, a estrutura molecular é modificada

e a estrutura alterada exibe uma nova cor que é diferente da cor original da composição. Quando a exposição à radiação é retirada, a composição fotocrômica e/ou fotossensível pode retornar para um estado de repouso, no qual a cor original da composição é restabelecida. Em uma concretização não restritiva, a composição fotocrômica e/ou fotossensível pode ser incolor num estado não excitado e exibir uma cor no estado excitado. Uma mudança total de cor pode surgir no prazo de milisegundos a vários minutos, tal como de 20 a 60 segundos. Exemplos de composições fotocrômicas e/ou fotossensíveis incluem corantes fotocrômicos.

[0047] Em uma concretização não restritiva, a composição fotossensível e/ou fotocrômica pode estar associada com e/ou pelo menos parcialmente ligada, tal como através de ligação covalente, a um polímero e/ou materiais poliméricos de um componente polimerizável. Ao contrário de alguns revestimentos nos quais a composição fotossensível pode migrar para o revestimento e cristalizar no substrato, a composição fotossensível e/ou fotocrômica associada com e/ou pelo menos parcialmente ligada a um polímero e/ou componente polimerizável de acordo com uma concretização não restritiva da presente invenção, apresenta migração mínima do revestimento. Exemplos de composições fotossensíveis e/ou fotocrômicas e de métodos para sua preparação são identificados no pedido de patente americana No. série 10/892.919, depositado em 16 de julho de 2004.

[0048] Em geral, o corante pode estar presente em qualquer quantidade suficiente para conferir o efeito visual e/ou colorido desejado. O corante pode compreender de 1 a 65 por cento em peso das composições da presente invenção, tais como

de 3 a 40 por cento em peso ou de 5 a 35 por cento em peso, com a porcentagem em peso baseada no peso total das composições.

[0049] As composições de revestimento podem compreender outros materiais opcionais bastante conhecidos no estado da técnica de revestimentos de superfície formulados, tais como plastificantes, antioxidantes, estabilizantes de luz de amina impedida, absorventes e estabilizantes de luz UV, surfactantes, agentes de controle de fluxo, agentes tixotrópicos, tais como argila de bentonita, pigmentos, cargas, cosolventes orgânicos, catalisadores, inclusive ácidos fosfônicos e outros auxiliares habituais.

[0050] Além dos materiais descritos acima, a composição de revestimento pode também compreender um solvente orgânico. Solventes orgânicos apropriados que podem ser usados na composição de revestimento incluem qualquer um dos relacionados nos parágrafos precedentes, bem como acetato de butila, xileno, metil etil cetona, ou suas combinações.

[0051] Será ainda apreciado que uma ou mais das composições de revestimento que formam as várias camadas de revestimento aqui descritas podem ser composições "monocomponente" ("1K"), "bicomponente" ("2K") ou até mesmo multicomponente. Uma composição 1K é entendida como se referindo a uma composição na qual todos os componentes de revestimento são mantidos no mesmo recipiente após fabricação, durante armazenamento, etc. Uma composição 2K ou composição multicomponente é entendida como se referindo a uma composição na qual vários componentes são mantidos separadamente até um pouco antes da aplicação. Uma composição de revestimento 1K ou 2K pode ser aplicada a um substrato e

curada através de quaisquer meios convencionais, tais como por aquecimento, ar forçado, e similares.

[0052] As composições de revestimento que formam as várias camadas de revestimento aqui descritas podem ser depositadas ou aplicadas sobre o substrato utilizando qualquer técnica conhecida no estado da técnica. Por exemplo, as composições de revestimento podem ser aplicadas ao substrato através de qualquer um de uma variedade de métodos inclusive, sem restrição, pulverização, aplicação com pincel, imersão, revestimento a rolo, entre outros métodos. Quando uma pluralidade de composições de revestimento são aplicadas sobre um substrato, deve-se observar que uma composição de revestimento pode ser aplicada sobre pelo menos uma porção de uma composição de revestimento subjacente, seja após a composição de revestimento subjacente ter sido curada, seja antes de sua cura. Se a composição de revestimento for aplicada sobre uma composição de revestimento subjacente que não foi curada, as duas composições de revestimento podem ser curadas simultaneamente.

[0053] As composições de revestimento podem ser curadas utilizando-se qualquer técnica conhecida no estado da técnica tal como, sem restrição, energia térmica, radiação infravermelha, ionizante ou actínica, ou através de qualquer combinação das mesmas. Em certas concretizações, a operação de cura pode ser conduzida a temperaturas $\geq 10^{\circ}\text{C}$. Em outras concretizações, a operação de cura pode ser conduzida à temperatura de $\leq 246^{\circ}\text{C}$. Em certas concretizações, a operação de cura pode ser conduzida a temperaturas variando entre qualquer combinação de valores, que citados nas frases precedentes, inclusive dos valores citados. Por exemplo, a

operação de cura pode ser conduzida a temperaturas variando de 120°C - 150°C. Deve-se observar, porém, que temperaturas inferiores ou superiores podem ser usadas, conforme necessário, para ativar os mecanismos de cura.

[0054] Em certas concretizações, uma ou mais das composições de revestimento descritas na presente invenção é uma composição de revestimento curável por umidade à baixa temperatura. Conforme aqui utilizado, o termo "curável por umidade à baixa temperatura" refere-se a composições de revestimento que, após aplicação a um substrato, são capazes de cura na presença de ar ambiente tendo uma umidade relativa de 10% a 100%, tal como de 25% a 80%, e a uma temperatura na faixa de -10°C a 120°C, tal como de 5°C a 80°C, em alguns casos, 10°C a 60°C, e, em outros casos ainda, 15°C a 40°C.

[0055] A espessura de película seca das camadas de revestimento aqui descritas pode variar de 0,1 micron a 500 microns. Em outras concretizações, a espessura de película seca pode ser de ≤ 125 microns, tal como ≤ 80 microns. Por exemplo, a espessura de película seca pode variar de 15 microns a 60 microns.

[0056] Embora as concretizações específicas da invenção tenham sido descritas em detalhes, será apreciado pelos habilitados na técnica que várias modificações e alternativas a esses detalhes podem ser desenvolvidas à luz dos ensinamentos do relatório. Consequentemente, as disposições específicas descritas pretendem ser somente ilustrativas, sem restringir o escopo da invenção.

EXEMPLOS

Exemplo 1: Síntese de aditivo

[0057] 248,8 gramas de CYMEL 1156 (resina de melamina n-

butilada da Cytek, Industries Inc.), 250 gramas de 2-(2-butoxi)etanol, e 1,7 gramas de fosfato ácido de fenila foram adicionados a um frasco de 1 litro e lentamente aquecidos a 120°C. A mistura foi então mantida nessa temperatura por quatro horas. Passado esse período, a reação estava concluída e a solução foi despejada do frasco.

Exemplo 2: Revestimento por Eletrodeposição Acrílico de Controle (sem aditivo)

MATÉRIA PRIMA	PARTES (gramas)
CR937 ¹	1487,7
CP639 ²	120,5
Água deionizada	2192

¹resina acrílica catiônica da PPG Industries, Inc.

²pasta de pigmento catiônico preta da PPG Industries, Inc.

[0058] A resina CR937 foi colocada num recipiente plástico de 1 galão com aproximadamente 500 gramas de água deionizada. Essa mistura foi lentamente agitada utilizando-se um misturador eletrônico e lâmina tipo palheta. A pasta CP639 foi colocada num béquer plástico e diluída até cerca de 500ml com água deionizada. A pasta de pigmento e água foi bem agitada com uma espátula metálica e então lentamente adicionada à mistura de resina-água sob agitação. A água restante foi usada para lavar a pasta de pigmento do béquer no banho de tinta agitado. O banho foi deixado agitar da noite para o dia antes revestimento.

Exemplo 3: Revestimento por Eletrodeposição Acrílico + Aditivo do Exemplo 1

MATÉRIA PRIMA	PARTES (gramas)
CR937 ¹	1469,8
CP639 ²	120,5
Aditivo do Exemplo 1	10
Água deionizada	2205
MATÉRIA PRIMA	PARTES (gramas)
MATÉRIA PRIMA	PARTES (gramas)

¹resina acrílica catiônica da PPG Industries, Inc.

²pasta de pigmento catiônico preta da PPG Industries, Inc.

[0059] O banho de tinta de revestimento por eletrodeposição do Exemplo 3 foi realizado de forma similar à do Exemplo 2 com a seguinte exceção: o Aditivo do Exemplo 1 foi adicionado à pasta de pigmento CP639. Essa mistura foi agitada vigorosamente utilizando-se uma lâmina Cowles (dispersor de alta velocidade) por 30 minutos. Essa mistura foi então reduzida com água deionizada e adicionada ao banho de tinta como no Exemplo 1.

Revestimentos

[0060] Os dois banhos de revestimento por eletrodeposição (Exemplos 2 e 3) foram filtrados em filtro de tecido de 10 microns e colocados num tubo de revestimento plástico. Os banhos de tinta foram agitados utilizando-se um agitador mecânico e a temperatura do banho foi mantida utilizando-se uma serpentina de refrigeração em aço inoxidável que também serviu como anodo para o processo de eletrodeposição.

[0061] Os revestimentos foram conduzidos da forma usual de eletrodeposição catódica. Neste caso, o catodo era um painel em aço laminado a frio, pretratado com Chemfos 710. Os painéis de 7 x 12 polegadas foram imersos 9 1/2 polegadas no banho de tinta. A temperatura do banho era de 80°F e o suprimento de energia foi ajustado num limite de amperagem de 1,2 amps. Os painéis foram revestidos por 2 minutos a 100 volts. Após o revestimento, os painéis foram enxaguados por pulverização com água deionizada e deixados secar por 10 minutos. Os painéis revestidos foram então cozidos por 30 minutos num forno elétrico de ar forçado ajustado em 350°F.

Resistência a crateras e adesão da camada final

[0062] Painéis revestidos em duplicata foram utilizados em cada banho de revestimento por eletrodeposição. Os resultados de resistência a defeitos (crateras) e adesão da camada final estão resumidos na Tabela 1.

[0063] Para resistência a crateras, um gabarito de papel medindo 4" x 12" com um furo de 1 x 1 polegada quadrada cortado no centro foi colocado sobre cada painel revestido. O número de defeitos (crateras) nesta área foi registrado para cada painel.

[0064] Para testar a adesão da camada final, uma amostra de JTA44248R (camada base metálica de prata, da PPG Industries, Inc.), foi estirada sobre cada painel revestido utilizando uma haste de estiramento de 3 mils. Após o estiramento, as amostras foram chamuscadas por 10 minutos e então cozidas por 30 minutos a 265°F em forno a gás. A camada base foi então riscada com um pinça de lâminas múltiplas com espaçamento entre os dentes de 2mm. Dois conjuntos de marcações/riscos foram feitos perpendicularmente entre si, criando cortes de 2mm x 2mm quadrados pela película de tinta. A adesão da película de tinta foi testada colocando-se filme 3M 898 sobre a área marcada e então removendo-o rapidamente. A adesão foi registrada numa escala de 0 a 10, onde zero é igual à remoção completa da tinta (adesão precária) e 10 é igual a nenhuma remoção de tinta (boa adesão).

[0065] Os resultados mostram que o uso do aditivo nessa tinta acrílica catiônica reduz a contagem de crateras e melhora a adesão da camada final.

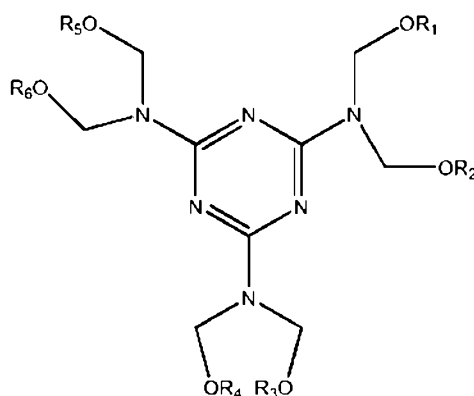
Tabela 1

Amostra	Formação de película	Contagem de defeitos	Adesão da camada final
Controle (Exemplo 2)	0,96 mil	16	0
Controle (Exemplo 2)	0,97 mil	18	0
Aditivo (Exemplo 3)	0,96 mil	0	8
Aditivo (Exemplo 3)	0,92 mil	1	8

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento eletrodepositável, caracterizada pelo fato de compreender:

- (a) uma resina catiônica contendo um hidrogênio ativo; e
- (b) um aditivo tendo a seguinte estrutura:



(I)

onde R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende $-(C(R^I)HCH_2O)_m-R^{II}$; onde m pode ser 0, 1, 2, ou 3, R^I pode ser H ou C_1 a C_6 , e R^{II} pode ser C_4 a C_{18} ou $CH_2-CH_2-Y-R^{III}$, onde Y compreende O, S, ou $-C(O)NHR^{IV}$, onde R^{IV} pode ser H ou C_1 a C_{18} ; onde pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende: H como R^1 , C_4 como R^{II} , e $m=2$; e onde pelo menos um de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 compreende: H como R^1 , C_4 como R^{II} , e $m=0$.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de (a) compreender uma resina acrílica, uma poliamida, uma resina de poliuretano, resina epóxi ou suas combinações e, opcionalmente, um agente reticulador, dito agente reticulador compreendendo um poliisocianato bloqueado não aromático.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de (b) compreender < 5% em peso, em particular de 1% em peso a 2% em peso do total de sólidos de resina da

composição de revestimento eletrodepositável.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de um ou mais de R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , e R_6 ser o produto de reação de um metilol e de um álcool.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o aditivo (b) ser o produto de reação de: (i) um composto de formaldeído, (ii) melamina, (iii) um álcool, e (iv) um composto de éter.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de, após aplicação a um substrato e após cura, demonstrar adesão melhorada a uma camada final em relação a uma composição de revestimento eletrodepositável que não compreenda o aditivo (b).

7. Substrato, caracterizado pelo fato de ser revestido pelo menos em parte com a composição de revestimento eletrodepositável, conforme definida na reivindicação 1.

8. Substrato, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da composição de revestimento eletrodepositável ser revestida com outra composição de revestimento.

9. Método para preparar uma composição de revestimento eletrodepositável, caracterizado pelo fato de compreender adicionar o aditivo, conforme definido na reivindicação 1, a uma composição de revestimento compreendendo uma resina catiônica contendo hidrogênio ativo.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a resina catiônica contendo hidrogênio ativo compreender uma resina acrílica, uma resina poliéster, uma poliamida, uma resina de poliuretano, ou suas combinações.

11. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado

pelo fato de a composição de revestimento eletrodepositável compreender ainda um agente reticulador, dito agente reticulador compreendendo um poliisocianato bloqueado não aromático.