

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

(21) **PI0617978-9 A2**

(22) Data de Depósito: 10/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/00 2006.01
B05D 7/00 2006.01
C08G 18/62 2006.01
C09D 133/06 2006.01

(54) Título: **MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER**

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 US 60/725,012

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

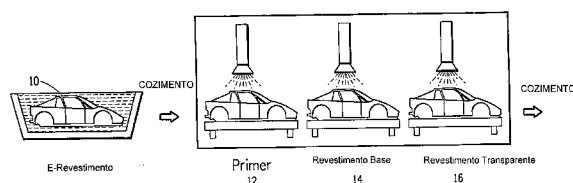
(72) Inventor(es): Delson J. Trindade, Isidor Hazan, Jeffery W. Johnson, Robert R. Matheson

(74) Procurador(es): Kátia Jane Ferreira Evangelista

(86) Pedido Internacional: PCT US2006039644 de 10/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044767 de 19/04/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER A presente invenção refere-se a método de formação de revestimento com múltiplas camadas, por meio de aplicação sequencial de primer de superfície, composição de revestimento base e composição de revestimento transparente sobre substrato automotivo de forma úmido sobre úmido e cura simultânea das três camadas aplicadas juntas em uma única etapa de cozimento. O primer de superfície compreende: aglutinante formador de filme, veículo líquido orgânico volátil e pigmento(s); e o aglutinante contém cerca de: 40 a 95% em peso de polímero acrílico altamente ramificado que contém teor de monômeros hidroxila, carboxila e/ou com outro grupo funcional reticulável de cerca de 1 a 65%; e 5 a 60% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto. A composição é essencialmente livre de partículas de resina de dispersão não aquosa, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambas. O filme de revestimento com múltiplas camadas resultante possui excelente aparência estética, resistência a intrusões, resistência a lascas, resistência a queda e acúmulo de filme mesmo quando formado em método de aplicação de três camadas úmidas.



“MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

O presente pedido reivindica prioridade com base em 35 U. S. C. §119 do Pedido Provisório Norte-Americano com número de série 60/725.012, depositado em sete de outubro de 2005.

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método de formação de revestimento de múltiplas camadas sobre uma carroceria automotiva ou parte dela e, particularmente, um método de formação de filmes de revestimento com múltiplas camadas com os quais pode-se obter boa aparência terminada por meio de cozimento das camadas de primer, revestimento base e revestimento transparente, ao mesmo tempo, bem como a uma composição de primer que possui excelente resistência a vazamento interfacial com o filme revestido superior e pode ser utilizado no método acima.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Sistemas de revestimento para automóveis normalmente compreendem uma série de revestimentos aplicados a substrato de aço. Tipicamente, o aço é tratado com camada de fosfato à prova de corrosão e, em seguida, aplica-se primer de eletrorevestimento catódico para proteção adicional contra a corrosão. Primer de superfície (também conhecido como primer resistente a lascas, primer ou carga de primer) é utilizado em seguida para amaciar a superfície para revestimento superior e também para fornecer resistência a lascas por pedras ao sistema de revestimento durante o processo normal de direção. Em seguida, é aplicado sistema de revestimento superior, às vezes na forma de revestimento colorido isolado, mais freqüentemente agora na forma de revestimento base com pigmentos de flocos ou coloração sólida seguidos por revestimento claro protetor transparente, para proteger e

preservar as qualidades estéticas atrativas do acabamento sobre o veículo, mesmo mediante exposição prolongada ao ambiente ou condições climáticas.

A formação de filme de revestimento do revestimento base e do revestimento transparente normalmente é atingida por meio de aplicação úmido sobre úmido, ou seja, o revestimento transparente é aplicado ao revestimento base sem cozimento do revestimento base antes da aplicação de revestimento transparente (embora o revestimento base possa ser seco por ignição por curto período de tempo à temperatura ambiente antes da aplicação de revestimento transparente) e, em seguida, cozimento subsequente do revestimento base e do revestimento transparente ao mesmo tempo para formar acabamento seco e curado. No método convencional de formação do filme de revestimento com múltiplas camadas, a camada de primer de superfície subjacente, entretanto, é cozida antes de receber revestimento superior com revestimento base e revestimento transparente. Historicamente, primers cozidos vêm sendo utilizados não apenas para fornecer superfície macia sobre a qual o revestimento superior é aplicado, mas também para evitar vazamento interfacial ou intermistura com o revestimento base sobrejacente e evitar danos à aparência do acabamento de revestimento superior geral. Resistência a intermistura (às vezes denominada resistência a intrusões) é especialmente importante para a aparência de acabamentos metálicos vistosos que são muito populares hoje em dia em automóveis e caminhões. Qualquer distúrbio da orientação de flocos de pigmentos metálicos em revestimentos base metálicos após a aplicação sobre o primer de superfície prejudicará o efeito metálico do acabamento. Deve-se, portanto, tomar cuidado para garantir que os flocos de pigmentos metálicos não sejam danificados após a pintura.

Nos últimos anos, também se desejou fortemente reduzir a carga ambiental ou o impacto de instalações de montagem de automóveis reduzindo as emissões de VOC (compostos orgânicos voláteis) e CO₂ (dióxido de

carbono) geradas por cabines de pintura em operação e fornos de cozimento. Isso gerou o uso de teor reduzido de solvente na tinta e o desenvolvimento de sistemas de tinta úmida de três camadas que possibilitam a aplicação de primer de superfície, revestimento base e revestimento transparente úmido sobre úmido continuamente antes que sejam todos curados de uma vez em um único cozimento. Com este processo de aplicação simplificado, é possível eliminar a cabine de pintura de primer separada e o forno de primer, o que também resulta em economias de custo substanciais para os fabricantes de automóveis. As dificuldades técnicas desta simplificação de processo, entretanto, têm sido significativas. Vazamento interfacial e aparência estética, bem como propriedades de filme tais como resistência a lascas, por exemplo, ainda são preocupações significativas.

Foram realizadas tentativas de abordar os problemas acima modificando-se a formulação do material de revestimento de primers. A Patente Norte-Americana nº 6.863.929 de Watanabe et al, por exemplo, descreve método de formação de filme de revestimento automotivo com múltiplas camadas que utiliza processo de tinta úmida de três camadas (também denominado processo "três úmidos" ou "três revestimentos e um cozimento"), em que revestimento de primer de melamina e poliéster padrão é formulado para também conter partículas de polímero acrílico, nomeadamente na forma de polímeros de dispersão não aquosa (NAD) internamente reticulados ou partículas de microgel internamente reticulado. Estas partículas destinam-se a aumentar o parâmetro de solubilidade e viscosidade entre o primer de superfície e o revestimento base para evitar intermistura na superfície intermediária entre as camadas revestidas. O uso desses sistemas preenchidos com partículas, entretanto, também sofre algumas desvantagens.

As micropartículas também tendem, por exemplo, a criar lacunas na superfície do primer úmido, em que o revestimento base pode ainda fluir e

intermisturar-se, resultando em defeitos na aparência estética tais como maciez, lustro, brilho superior e/ou efeito metálico. A queda destes revestimentos, especialmente sobre painéis verticais, tais como portas, pára-lamas, painéis oscilantes etc., também é problema. Estes sistemas
5 preenchidos com partículas também não são capazes de manter construções de filme seco em níveis comerciais normais. Construções de filme devem, portanto, ser reduzidas para permitir a migração da partícula de microgel ou NAD para a superfície intermediária. Além disso, filmes finos são impedimento, pois tendem a submeter a camada de primer eletrorevestido de proteção à
10 corrosão subjacente a transmissão de luz UV excessiva e deterioração. Filmes finos ou regiões de filmes finos também são inadequadas para propriedades mecânicas e aparência visual do acabamento geral.

Existe ainda, portanto, a necessidade de encontrar forma mais eficaz de evitar a intermistura do primer de superfície e camadas de
15 revestimento base e revestimento transparente quando aplicadas de forma úmido sobre úmido sobre úmido (ou seja, três úmido), possibilitar a eliminação do processo de cozimento de primers e reduzir o impacto ambiental do sistema de revestimento, mantendo ao mesmo tempo construções de filme, aparência geral tal como alto brilho e distinção de imagem e propriedades de filme do
20 sistema de revestimento.

A presente invenção possui as características desejáveis mencionadas acima.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um método de formação de um
25 revestimento de múltiplas camadas que compreende a aplicação seqüencial de uma camada de composição de revestimento de primer, aplicação de uma camada de composição de revestimento base e aplicação de uma camada de composição de revestimento transparente sobre um substrato; e cura

simultânea das três camadas aplicadas por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: um aglutinante formador de filme e um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, um pigmento, em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:11; em

5 que o aglutinante contém cerca de:

(a) 40 a 95% em peso, com base no peso do aglutinante, de um polímero acrílico ramificado, que contém um teor de monômeros de grupo funcional hidroxila, carboxila e/ou outro grupo funcional reticulável de cerca de 1 a 65% em peso, e um peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a

10 150.000; e

(b) 5 a 60% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, resina de poliisocianato bloqueado ou sua mistura.

Também é descrito no presente um revestimento de múltiplas

15 camadas que compreende: um primer de superfície; um revestimento base pigmentado; e um revestimento transparente aplicado sobre o revestimento base, em que o primer de superfície é do produto elaborado por meio do método acima.

Uma revelação adicional do presente é uma composição de

20 revestimento de primer que compreende um aglutinante de formação de filme, um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, pigmento(s), em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:11; em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 40 a 95% em peso, com base no peso do aglutinante, de um

25 polímero acrílico ramificado que contém um teor de monômeros de grupo hidroxila, carboxila ou outro grupo funcional reticulável de cerca de 1 a 65% em peso, e um peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 150.000; e

(b) 5 a 60% em peso, com base no peso do aglutinante de um

agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, resina de poliisocianato bloqueado ou sua mistura.

Ainda outra revelação do presente é um substrato revestido com uma camada seca e curada da composição acima.

5

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Fig. 1 é diagrama esquemático de processo de aplicação de tinta úmida em três camadas de acordo com a presente invenção.

A Fig. 2 é diagrama esquemático de processo de revestimento automotivo convencional que requer cabine de pulverização de primers separada e processo de cozimento de primers.

10

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção fornece agora método e composição de revestimento de primer para a formação de revestimento com múltiplas camadas, que é capaz de controlar a intermistura de camadas de tinta adjacentes, e vazamento interfacial, e inversão na superfície intermediária entre cada camada revestida quando revestimento de primer, revestimento base e revestimento transparente forem aplicados seqüencialmente entre si de forma úmido sobre úmido (ou seja, úmido sobre úmido sobre úmido) sobre substrato antes de serem cozidos juntos, atendendo ainda às exigências atuais de desempenho tais como boa aparência, desempenho contra lascas e acúmulos de filme.

15

20

25

Mais especificamente, a presente invenção fornece método de formação de revestimento com múltiplas camadas que compreende a aplicação seqüencial de camada de composição de revestimento de primer, camada de composição de revestimento base e camada de composição de revestimento transparente sobre substrato e cura simultânea das três camadas aplicadas por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: aglutinante de formação de filme e veículo líquido orgânico e,

opcional mas preferencialmente, pigmento(s), em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 40 a 95% em peso, com base no peso do aglutinante, de polímero acrílico ramificado como polímero controle interfacial que contém teor de monômeros de grupo hidroxila, carboxila ou outro reticulável funcionalizado de cerca de 1 a 65% em peso e peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 150.000; e

(b) 5 a 60% em peso, com base no peso do aglutinante de agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de resina de aminoplasto, poliisocianatos bloqueados ou suas misturas.

No processo de acordo com a presente invenção, o revestimento de múltiplas camadas é, preferencialmente, essencialmente livre a totalmente livre de NADs reticulados, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambos. A composição também é preferencialmente formulada na forma de composição com baixo VOC, alto teor de sólidos que contém teor de sólidos total de cerca de 40 a 70% em peso no momento da aplicação.

A presente invenção também fornece composição de revestimento de primer com base em solvente com alto teor de sólidos que compreende os ingredientes (a) e (b) mencionados acima, para uso no método de formação de filme de revestimento com múltiplas camadas mencionado acima. O comportamento do primer definido acima permite altos acúmulos de filme, excelente aparência tal como alto brilho, distinção de imagem e efeito visual desejado (tal como metálico ou perolado) e excelente resistência a lascas (avaliação mínima de 5 utilizando SAE J-400), apesar da ausência de cozimento de primers.

Também é incluído no escopo da presente invenção substrato, tal como carroceria de veículo ou sua parte, revestido por meio do método e com a composição de revestimento descrita no presente.

A presente invenção é especialmente útil para acabamento de toda a carroceria exterior de automóveis e caminhões e suas partes.

No presente relatório descritivo, utiliza-se uma série de termos e abreviações. São fornecidas as definições a seguir.

5 “Úmido sobre úmido” indica a aplicação de revestimento sobrejacente a revestimento subjacente sem cura (ou seja, cozimento) ou secagem completa do revestimento subjacente.

 “Úmido sobre úmido sobre úmido”, também utilizado de forma intercambiável no presente com “úmido de três camadas”, “três úmido” e “três
10 revestimentos e um cozimento”, indica que a camada de primer, camada de revestimento base e camada de revestimento transparente são aplicadas sucessivamente de forma úmido sobre úmido.

 “Essencialmente livre”, com relação ao revestimento de primer, deverá indicar que a composição de revestimento de primer contém menos de
15 1% em peso, preferencialmente 0% em peso, do componente especificado, com base no peso total da composição.

 “Composição com alto teor de sólidos” indica composição de revestimento líquida com base em solvente com baixo teor de solvente que contém teor de sólidos total no momento da aplicação de pelo menos 40%,
20 preferencialmente na faixa de 40 a 70%, percentuais em peso com base no peso total da composição. Dever-se-á compreender que “sólidos totais” indica a quantidade total de componentes não voláteis na composição, muito embora alguns dos componentes possam ser líquidos não voláteis em vez de sólidos à temperatura ambiente.

25 “Não gelificado” ou “substancialmente não gelificado” indica produtos de reação que são substancialmente livres de retícula e que possuem viscosidade intrínseca mensurável quando dissolvidos em solvente apropriado para o polímero. Conforme bem conhecido na técnica, a viscosidade intrínseca

de polímero é determinada por meio de plotagem da viscosidade reduzida contra a concentração e extrapolação até concentração zero. Produto de reação gelificado possui essencialmente peso molecular infinito e freqüentemente possuirá viscosidade intrínseca que é alta demais para ser medida.

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

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

A presente invenção baseia-se no fato do uso de certos polímeros acrílicos ramificados funcionalizados com peso molecular relativamente alto na

composição de primer, que servem de polímeros de controle interfacial, permitirem que a composição evite efetivamente a intermistura das camadas de primer e revestimento base quando o revestimento base que se segue é aplicado sobre o primer de forma úmido sobre úmido, fornecendo ainda
5 aparência estética e propriedades de filme tais como resistência a lascas, teor de sólidos e acúmulos de filme iguais aos de primers cozidos convencionais.

CAMADA REVESTIDA COM PRIMER

No presente método de formação de filme de revestimento de múltiplas camadas, emprega-se composição de revestimento de primer de
10 superfície inovadora que possui a capacidade de evitar a intermistura da camada revestida superior quando aplicada úmido sobre úmido sobre ela. Este primer de superfície, carga de primer ou primer resistente a lascas, denominado a seguir "primer", pode ser utilizado no método de tinta úmida de três camadas descrito no presente sem sacrificar boa aparência terminada,
15 bom desempenho de lascas e bons acúmulos de filme.

A composição de primer com base em solvente não é apenas útil em processo de aplicação úmido sobre úmido, pode ser formulada para que possua baixo teor de VOC (teor de orgânicos voláteis), pode ser formulada em composição cinza ou colorida que é de fácil ocultação, forma acabamentos que
20 são duros mas ainda flexíveis, possui excelente adesão a uma série de substratos tais como aço enrolado frio, aço fosfatado, aço fosfatado coberto com primer de eletrorevestimento aplicado por meio de eletrorevestimento, substratos plásticos que podem receber primer inicial ou não recebem primer tais como fibra de vidro reforçada por poliéster, uretanos moldados por injeção
25 de reação, poliamidas parcialmente cristalinas e outros substratos plásticos e fornece superfície à qual se aderirão revestimentos superiores convencionais.

A composição de primer é particularmente útil sobre os substratos mencionados acima, pois ela pode ser utilizada como camada de superfície ou

carga para cobrir imperfeições em superfícies de substratos plásticos e metálicos com primer. O eletorrevestimento de substratos metálicos com primer freqüentemente resulta, por exemplo, em acabamento que possui pequenas imperfeições e esta composição pode ser aplicada para formar
5 acabamento macio e brilhante que é livre de imperfeições. Além disso, substratos plásticos tais como SMC (composto de modelagem de folhas) que é reforçado com poliéster com fibra de vidro contém muitas imperfeições de superfície e deve ser revestido com primer de superfície.

A composição de primer inovadora de acordo com a presente
10 invenção geralmente contém aglutinante formador de filme e veículo líquido orgânico volátil, que normalmente é solvente para o aglutinante. Geralmente se deseja que a composição seja formulada na forma de composição com baixo VOC. Conseqüentemente, para composições com baixo VOC, a composição de primer contém tipicamente teor de aglutinante de formação de filme de
15 cerca de 40 a 85% em peso e, conseqüentemente, cerca de 15 a 60% em peso de veículo líquido orgânico volátil. Geralmente, a composição também contém pigmentos em razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100.

Conforme indicado acima, a parte de formação de filme da
20 composição de primer de acordo com a presente invenção é denominada "aglutinante" ou "sólidos aglutinantes". O aglutinante geralmente inclui todos os componentes de formação de filme que contribuem para a parte orgânica sólida da composição curada. Geralmente, catalisadores, pigmentos e aditivos químicos não poliméricos tais como estabilizantes descritos a seguir não são
25 considerados parte dos sólidos aglutinantes. Sólidos não aglutinantes diferentes de pigmentos normalmente não representam mais de cerca de 5 a 15% em peso da composição. No presente relatório descritivo, a expressão "aglutinante" ou "sólidos aglutinantes" designa o polímero acrílico ramificado

formador de filme, o agente reticulante de melamina ou poliisocianato e todos os demais componentes de formação de filme opcionais, conforme descrito adicionalmente abaixo.

Em realização preferida, o aglutinante ou componente formador de filme utilizado na composição geralmente compreende cerca de 40 a 95% em peso do polímero acrílico ramificado substancialmente não gelificado mencionado acima, que é às vezes denominado no presente polímero acrílico “altamente ramificado” ou “hiper ramificado” e cerca de 5 a 45% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto. Dever-se-á compreender que agente reticulante de poliisocianato bloqueado pode ser utilizado para substituir o aminoplasto, no todo ou em parte, se desejado. Poliisocianatos bloqueados são conhecidos, entretanto, por aumentarem o custo geral da composição e, portanto, são menos desejáveis. Para a maior parte dos usos, a composição contém tipicamente cerca de 65 a 75% em peso de polímero acrílico ramificado e de 25 a 35% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto.

Geralmente, o polímero acrílico ramificado possui Mw (peso molecular ponderal médio) de cerca de 10.000 a 150.000, de maior preferência na faixa de cerca de 30.000 a 120.000 e teor de monômeros reticuláveis funcionalizados de cerca de 1 a 65% em peso.

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

Embora sem desejar restrições à teoria, acredita-se que a inclusão do polímero acrílico acima aja como polímero de controle interfacial e, desta forma, evite a intermistura do primer úmido e camadas de revestimento base por meio de (1) redução suficiente da permeabilidade do primer para evitar vazamento, mas ainda mantendo viscosidade suficientemente baixa para permitir aplicação fácil tal como por meio de pulverização, sem a necessidade

de empregar quantidade apreciável de solventes voláteis e/ou por meio de (2) seleção de química, principalmente química acrílica, que é preferencialmente imiscível com a camada se segue, que é a camada de revestimento base.

O polímero acrílico ramificado é geralmente composto de pelo menos dois tipos de monômeros etilenicamente insaturados, nomeadamente 1) pelo menos um monômero monoacrílico e pelo menos um monômero diacrílico ou metacrílico. Opcionalmente, o polímero pode conter adicionalmente 3) pelo menos um monômero monometacrílico, desde que não exceda 40% em peso da mistura de reação total. Em realização preferida, a mistura de monômeros contém não mais de 30% em peso de monômeros diacrílicos e/ou dimetacrílicos no total, para minimizar a formação de gel sob as condições de reação descritas acima.

Parte das estruturas de monômeros etilenicamente insaturadas mencionadas acima também contém preferencialmente grupo carboxila e/ou hidroxila ou outro grupo funcional reticulável. Grupos hidroxila são geralmente preferidos. Exemplos de monômeros monoetilenicamente insaturados que contêm hidroxila e podem ser utilizados para introduzir esses grupos hidroxila são acrilatos de hidroxialquila e metacrilatos de hidroxialquila, tais como: acrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxipropila, acrilato de 3-hidroxipropila, acrilato de 4-hidroxibutila, metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de 3-hidroxipropila e metacrilato de 4-hidroxibutila. Exemplos desses monômeros monoetilenicamente insaturados que contêm carboxila são: ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido crotônico. A quantidade de funcionalidade hidroxila e/ou carboxila pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas. Em realização preferida, até 65% em peso da mistura de monômero contém funcionalidade hidroxila e/ou carboxila para permitir que o polímero possua a funcionalidade de retícula desejada.

Opcionalmente, além dos grupos hidroxila e/ou carboxila mencionados acima, o polímero acrílico ramificado pode conter grupos funcionais adicionais (até cerca de 65% em peso de monômeros funcionais na mistura de monômeros) tais como amino, carbamato, alcóxi silano como trimetóxi silano, epóxi e similares), para proporcionar funcionalidade de retícula adicional ao polímero e aumentar a integridade de filme do revestimento curado. Naturalmente, a quantidade de grupos funcionais pode variar, dependendo das propriedades finais desejadas. Estes grupos funcionais podem ser introduzidos por meio do emprego de monômero funcional que contém o grupo desejado no processo de polimerização ou por meio de pós-reação de polímero de acordo com a presente invenção para introduzir a funcionalidade adicional desejada, como será evidente para os técnicos no assunto.

Exemplos desses monômeros funcionais são monômeros que contêm silano, particularmente alcóxi silanos tais como gama-acriloxipropil trimetoxissilano, gama-metacriloxipropil trimetoxissilano (Silquest® A-174 da Crompton) e gama-metacriloxipropiltris(2-metoxietóxi) silano. Exemplos de monômeros que contêm amina úteis são metacrilato de N, N-dimetilaminoetila (amina terciária), acrilato de N, N-dimetilaminoetila (amina terciária), metacrilato de N-t-butilaminoetila (amina secundária), acrilato de N-t-butilaminoetila (amina secundária), cloridrato metacrilato de 2-aminoetila (amina primária) e similares. Exemplos de monômeros que contêm epóxi úteis são metacrilato de glicidila, acrilato de glicidila e qualquer monômero acrílico com grupo hidroxila que possa ser reagido com epicloridrina para produzir os monômeros que contêm grupo epóxi. Exemplos de monômeros que contêm carbamato úteis incluem adutos de álcoois alifáticos com metacrilato de 2-isocianatoetila. Métodos de preparação de acrílicos funcionalizados com carbamato são bem conhecidos na técnica e descritos, por exemplo, em EP 0.594.142 B1 e EP 0.719.795 B1,

cujos relatórios descritivos são incorporados ao presente como referência.

Tipicamente, o restante dos monômeros etilenicamente insaturados na mistura de monômeros será de monômeros não funcionais que não contêm grupos ácido carboxílico, grupos hidroxila ou outros grupos funcionais reativos ou reticuláveis.

Exemplos de monômeros metacrílicos e monoacrílicos não funcionais são acrilatos e metacrilatos de alquila, tais como: acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de isopropila, acrilato de butila, acrilato de isobutila, acrilato de hexila, acrilato de 2-etil hexila, acrilato de nonila, acrilato de laurila, acrilato de estearila, acrilato de ciclohexila, acrilato de isodecila, acrilato de propila, acrilato de fenila, acrilato de isobornila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila, metacrilato de t-butila, metacrilato de hexila, metacrilato de 2-etil hexila, metacrilato de nonila, metacrilato de laurila, metacrilato de estearila, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de isodecila, metacrilato de propila, metacrilato de fenila, metacrilato de isobornila e similares, ou outros componentes tais como estireno ou estireno substituído, tais como metil estireno, acrilonitrila e metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e similares.

Exemplos de monômeros diacrílicos e metacrílicos para uso como comonômero na mistura de monômeros para fornecer ramificação são diésteres de ácidos acrílico e metacrílico, tais como: diacrilato e dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de dietilenoglicol, diacrilato e dimetacrilato de trietilenoglicol, diacrilato e dimetacrilato de 1,3-propanodiol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 2,2-dimetilpropanodiol, diacrilato e dimetacrilato de tripropileno glicol, diacrilato e dimetacrilato de 1,3-butileno glicol. Diacrilatos e dimetacrilatos de uretano podem também ser utilizados, pois eles proporcionam, em aplicações de revestimento, maior flexibilidade para a camada de revestimento curada e

redução da fragilidade, quando utilizados na proporção correta com os demais ingredientes essenciais em aplicações de revestimento. Os monômeros de uretano podem ser produzidos por meio de qualquer dos métodos conhecidos dos técnicos no assunto. Dois métodos típicos são 1) reação de diisocianato com acrilato que contém hidróxi ou metacrilato que contém hidróxi, tal como acrilato de 2-hidroxietila ou metacrilato de 2-hidroxietila; e 2) reação de acrilato de isocianatoalquila ou metacrilato de isocianato com diol apropriado. Alguns dos monômeros dietilenicamente insaturados, como se pode observar a partir da lista destes monômeros acima, podem também conter grupo funcional, tal como qualquer dos relacionados acima, para proporcionar funcionalidade de retícula ao polímero.

Conforme mencionado acima, o polímero pode também conter alguns monômeros monometacrílicos. Quando esses monômeros são empregados na reação de polimerização de radicais livres, entretanto, deseja-se que a quantidade total de monômeros monometacrílicos na mistura de monômeros não deverá exceder cerca de 40% em peso. Quantidades mais altas podem ser utilizadas mas, em quantidades que excedem 40% em peso, esses monômeros começam a interferir com o mecanismo de ramificação (ou a chamada “mordedura para trás” descrita a seguir) e, desta forma, resultam em polímero com grau de ramificação mais baixo, conforme demonstrado por forte aumento da viscosidade, o que é indesejável. Os produtos formados nessas concentrações são muito viscosos e de difícil manipulação.

Além disso, dentre os monômeros monoacrílicos e metacrílicos relacionados acima, geralmente se deseja incluir (até cerca de 70% em peso da mistura de monômeros) pelo menos um monômero volumoso selecionado a partir do grupo que consiste de (meta)acrilato de isobornila, (meta)acrilatos de butila (todos os isômeros), (meta)acrilato de etil hexila (todos os isômeros), (meta)acrilato de ciclohexila ou mistura desses monômeros, preferencialmente

para aumentar a resistência a intermistura ou intrusões da composição de revestimento com camadas de revestimento sobrejacentes aplicadas úmido sobre úmido sobre elas.

Além disso, como o uso final pretendido do produto de polímero ramificado encontra-se em composição de revestimento de primer com alto teor de sólidos, a quantidade de monômero(s) diacrílico(s) ou dimetacrílico(s) geralmente não excederá 30% em peso do total de mistura de monômeros para evitar gelificação, embora isso possa variar dependendo dos monômeros diacrílicos ou metacrílicos específicos empregados, bem como a composição da mistura de monômeros.

Em realização preferida, o polímero acrílico ramificado é composto de monômeros polymerizados de primeiro monômero de acrilato que é acrilato de isobornila, acrilato de butila (todos os isômeros), acrilato de etil hexila (todos os isômeros) ou acrilato de ciclohexila, ou mistura destes monômeros, e segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, ou monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas desses monômeros, monômero de diacrilato ou dimetacrilato ou mistura desses monômeros.

Polímero acrílico ramificado especialmente preferido contém cerca de 40 a 98% em peso do primeiro acrilato, 1 a 30% do segundo acrilato ou metacrilato e 1 a 30% em peso do diacrilato ou dimetacrilato. Naturalmente, o percentual total de monômeros no polímero é igual a 100% e, portanto, caso se empregue quantidade igual ou próxima do máximo de monômero específico, as quantidades relativas dos monômeros restantes devem ser proporcionalmente reduzidas.

Polímero acrílico ramificado particularmente preferido contém os componentes a seguir nas faixas de percentuais acima: acrilato de isobornila,

metacrilato de hidróxi etila e diacrilato de 1,6-hexanodiol.

O polímero acrílico ramificado pode ser preparado por meio de uma série de métodos de polimerização de soluções em que os monômeros são misturados com meio de reação líquido, iniciador de polimerização de radicais livres e, opcionalmente, agente de transferência de cadeias e aquecidos até temperatura relativamente alta de tipicamente pelo menos 130 °C, preferencialmente pelo menos 150 °C, de maior preferência pelo menos 160 °C, por tempo suficiente, como será evidente para os técnicos no assunto, tipicamente por duas a oito horas para formar polímero ramificado substancialmente não gelificado. Geralmente, sob temperaturas de menos de 130 °C, a quantidade de retícula interna aumenta e a quantidade relativa de subprodutos aumenta. Além disso, sob temperatura de reação baixa demais, a viscosidade da mistura de reação aumenta rapidamente até ponto em que a mistura de reação é viscosa demais para agitação e a reação é de difícil controle e necessita ser encerrada.

Conforme indicado acima, a parte de polimerização de radicais livres do processo utilizado no presente para formar a cadeia principal de polímero acrílico ramificado pode ser conduzida utilizando métodos convencionais, tais como por meio de aquecimento dos monômeros na presença de iniciadores e/ou catalisadores e solventes variáveis, com a ressalva de que a temperatura de reação durante a polimerização deve ser suficientemente alta (ou seja, geralmente mais de 130 °C) para induzir ramificação sem causar a gelificação do polímero.

Embora sem desejar limitações a nenhum mecanismo específico, acredita-se que o processo de polimerização de radicais livres sob alta temperatura utilizado no presente envolva a chamada “mordedura para trás”, que evita a gelificação da mistura de monômeros. No processo de polimerização descrito, acredita-se que a abstração de hidrogênio com cadeia

principal metina ocorra para gerar radical terciário que gera a formação de ponto de ramificação e, por fim, polímero ramificado por meio de adição de monômeros subsequente. Acredita-se que a abstração do hidrogênio a partir da cadeia principal ocorra por meio de transferência de cadeias intramoleculares ou a chamada mordedura para trás, que melhor representa a ramificação observada, ao contrário da formação de polímero gelificado, como se esperaria que normalmente ocorresse em polimerização de radicais livres clássica que utiliza quantidades maiores que as insignificantes de monômeros de diacrilato ou dimetacrilato. Essas reações de mordedura para trás em polimerização de acrilato sob alta temperatura são descritas mais completamente em Peck e Grady, *Polym. Preprints*, 2002, 43 (2), 154, incorporado ao presente como referência.

Na presente invenção, observou-se inesperadamente que, mesmo na presença de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos, temperaturas de reação mais altas favorecem essa mordedura para trás, com a formação de pouco ou nenhum polímero gelificado. Acreditava-se anteriormente que a presença de grandes quantidades de monômeros diacrílicos ou dimetacrílicos na mistura de reação causaria a gelificação da mistura de reação. O processo descrito emprega, portanto, temperaturas de reação bastante altas para aumentar a incidência de abstração de hidrogênio da cadeia principal e aumentar a incidência de ramificação. O aumento da quantidade de pontos de ramificação sobre cadeia de polímero gera viscosidade mais baixa. Sabe-se bem que a viscosidade inerente de polímeros ramificados é mais baixa que para polímeros lineares correspondentes com peso molecular igual, o que permite o uso do polímero ramificado formado desta maneira em revestimento com alto teor de sólidos com baixa viscosidade suficiente para aplicação prática, tal como por meio de pulverização.

A polimerização de radicais livres é preferencialmente conduzida

na presença de iniciador de polimerização de radicais livres, tipicamente perbenzoato de butila terciário, peroctoato de butila terciário, hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoíla, peróxido de butila diterciário, peróxido de dicumeno, peróxido de metil etil cetona ou compostos de peroxigênio similares, ou composto azo tal como azobisisobutironitrila são empregados. A quantidade de iniciador de polimerização de radicais livres pode variar, dependendo do peso molecular desejado, mas cerca de 0,05 a 8% em peso com base no peso de monômero polimerizável total são típicos. Faixa preferida é de 0,05 a 4% em peso. Pode-se utilizar mistura de dois ou mais iniciadores.

Solvente não é essencial, mas é preferencialmente utilizado como meio de reação líquido. O solvente pode ser utilizado de 0 a cerca de 75% do total da mistura de reação. Qualquer dos solventes de polimerização convencionais pode ser utilizado no presente processo sob alta temperatura para preparar os polímeros acrílicos ramificados. Os solventes com ebulição mais alta são preferidos devido à sua baixa pressão de vapor sob alta temperatura necessária para induzir ramificação. Geralmente, solventes que possuem ponto de ebulição acima de 100 °C, especialmente 150 °C, são de maior preferência. Exemplos desses solventes com ebulição mais alta incluem ésteres e misturas de ésteres e éteres, Cellosolve (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), butil Cellosolve, acetato de Cellosolve, os Carbitóis (marca comercial registrada da Union Carbide Corporation), os dialquil éteres de (poli)alquilenoglicol e similares. Qualquer solvente é aceitável, desde que a funcionalidade do solvente não interfira com a funcionalidade do monômero. A reação pode também ser conduzida sob pressão, de forma que o ponto de ebulição de solvente com baixo ponto de ebulição possa ser aumentado até temperaturas desejadas para produzir os polímeros de acordo com a presente invenção.

Além disso, várias frações de hidrocarbonetos podem ser

utilizadas, em que as de maior preferência são Solvesso 150 ou Solvesso 100 (marca comercial registrada da Exxon Mobil Oil Company). Podem também ser empregados solventes aromáticos, tais como tolueno, xileno, cumeno e etil benzeno. Cuidado especial é exercitado quando são desejados solventes funcionais.

Em qualquer dos processos descritos acima, a polimerização preferencialmente prossegue até que o polímero ramificado formador de filme resultante possua o peso molecular desejado, ramificação necessária e resistência a intermistura e intrusões desejada, mas viscosidade ainda suficientemente baixa para uso na composição de revestimento de primers de acordo com a presente invenção.

Além do componente de resina acrílica ramificada formadora de filme acima, a composição de primer também contém, como parte do aglutinante formador de filme, agente reticulante. O agente reticulante utilizado na composição é resina de aminoplasto ou resina de poliisocianato bloqueado, ou mistura de ambas. Resinas de aminoplastos tais como condensados de formaldeído melamina são geralmente preferidas. Geralmente, resinas de aminoplastos são produtos de condensação de aldeídos de melamina, uréia, benzoguanamina ou composto similar. Normalmente, o aldeído empregado é formaldeído, embora produtos úteis possam ser elaborados a partir de outros aldeídos, tais como acetaldeído, crotonaldeído, acroleína, benzaldeído, furfural e outros. Produtos de condensação de melamina ou uréia são os mais comuns e preferidos, mas produtos de outras aminas e amidas em que pelo menos um grupo amina está presente podem também ser empregados.

Dos condensados de melamina, resinas condensadas de formaldeído melamina monoméricas ou poliméricas que são total ou parcialmente alquiladas são geralmente preferidas. Estas resinas preferidas são solúveis em solventes orgânicos e disponíveis comercialmente com o

nome comercial Cymel® da Cytec Industries, Inc., West Patterson, Nova Jérsei. Um agente reticulante preferido é resina de formaldeído melamina butilada ou isobutilada e metilada que possui grau de polimerização de cerca de 1 a 3. Geralmente, esta resina de formaldeído melamina contém cerca de 50% de
5 grupos butilados ou grupos isobutilados e 50% de grupos metilados. Outra melamina preferida, para bom equilíbrio de propriedades, é resina totalmente butilada conhecida como Cymel 1156®.

Outros agentes reticulantes possíveis naturalmente podem também ser utilizados, tais como formaldeído uréia, formaldeído
10 benzoquanamina e poliisocianatos bloqueados ou não bloqueados ou misturas compatíveis de quaisquer dos reticulantes acima.

O(s) agente(s) reticulante(s) de aminoplasto descrito(s) acima, por exemplo, pode(m) ser substituído(s) ou opcionalmente combinado(s) com qual(is)quer dos agentes reticulantes de poliisocianato bloqueado
15 convencionais para propriedades de filme aprimoradas. Os agentes bloqueadores típicos são álcoois, cetiminas, oximas, pirazóis e similares.

Exemplos típicos de poliisocianatos são compostos de isocianato que contêm de dois a quatro grupos isocianato por molécula, tais como diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de
20 2,4-tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano, diisocianato de tetrametilxilideno e similares. Poliisocianatos que contêm unidades estruturais de isocianurato podem também ser utilizados, tais como o isocianurato de diisocianato de hexametileno que é disponível com o nome comercial Desmodur N-3390® da
25 Bayer Corporation de Pittsburgh, Pensilvânia, o isocianurato de diisocianato de isoforona (isocianurato) que é disponível com o nome comercial Desmodur Z-4470® da Bayer Corporation e similares.

Podem também ser utilizados adutos funcionais de poliisocianato

que são formados a partir de qualquer dentre o poliisocianato orgânico acima e poliol. Polióis tais como trimetilol alcanos como trimetilol propano ou etano podem ser utilizados. Um aduto útil é o produto de reação de diisocianato de tetrametilxilideno e trimetilol propano e é disponível com o nome comercial
5 Cythane 3160®. Quando a resina reticulável de acordo com a presente invenção é utilizada em revestimentos externos, o uso de isocianato alifático ou cicloalifático é preferível ao uso de isocianato aromático, do ponto de vista de resistência a condições climáticas e resistência ao amarelamento. Exemplo de isocianato bloqueado apropriado que pode ser utilizado no presente sistema é
10 poliisocianato bloqueado por pirazol de diisocianato de 1,6-hexametileno que é disponível por meio da Bayer Corporation.

Opcionalmente, além dos componentes aglutinantes formadores de filme acima, a composição pode também conter, como parte do aglutinante formador de filme, outras resinas aglutinantes formadoras de filme e/ou resinas
15 reticulantes, tais como resinas acrílicas, resinas de acrilouretano, resinas de alquídeo, resinas epóxi, resinas de poliéster, resinas de poliéster uretano e similares. Conforme indicado acima, entretanto, a composição deverá ser total ou essencialmente livre de partículas de resina de microgel reticuladas com base, por exemplo, em microgéis acrílicos e partículas de resina NAD
20 reticuladas, com base, por exemplo, em NADs acrílicas, como parte do aglutinante formador de filme. Caso a camada de revestimento base subjacente seja formada a partir de composição de revestimento com base em poliéster (tal como revestimento base de poliéster-melamina padrão), geralmente se deseja que a composição de primer também seja livre de
25 qualquer das resinas aglutinantes de poliéster mencionadas acima, a fim de elevar adicionalmente o parâmetro de solubilidade entre as duas camadas.

Além dos componentes aglutinantes formadores de filme, a composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode também

incluir quantidades menores de sólidos não aglutinantes. Geralmente, catalisadores, pigmentos ou aditivos químicos tais como estabilizantes não são considerados parte dos sólidos aglutinantes. Sólidos não aglutinantes diferentes de pigmentos, conforme indicado acima, normalmente não representam mais de cerca de 5 a 15% em peso da composição. Esses aditivos adicionais naturalmente dependerão do uso pretendido da composição de revestimento.

Para aumentar a velocidade de retícula da composição na cura, pode-se adicionar catalisador à composição. Geralmente, utiliza-se cerca de 0,1 a 6% em peso, com base no peso do aglutinante, de catalisador. São típicos desse catalisador catalisadores ácidos bloqueados. Catalisadores ácidos bloqueados tipicamente úteis são ácidos sulfônicos aromáticos bloqueados com amino metil propanol ou dimetil oxazolina. Ácidos sulfônicos aromáticos tipicamente úteis são ácido para tolueno sulfônico, ácido dodecil benzeno sulfônico e ácido decil benzeno sulfônico. Um catalisador preferido é ácido dodecil benzeno sulfônico bloqueado com amino metil propanol.

Para aumentar a resistência a condições meteorológicas externas da composição e proteger o substrato revestido contra degradação prematura, a composição contém tipicamente cerca de 0,01 a 2% em peso, com base no peso do aglutinante, de estabilizantes de luz ultravioleta, expressão que inclui absorventes de luz ultravioleta, filtros e resfriadores. Estabilizantes de luz ultravioleta típicos incluem benzofenonas, triazinas, tiazóis, benzoatos, aminas obstruídas e suas misturas.

Pigmentos típicos que podem ser utilizados na composição são pigmentos de carga tais como talco, porcelana, baritas, carbonatos, silicatos e pigmentos coloridos tais como óxidos metálicos como dióxido de titânio, óxido de zinco e óxido de ferro, preto de carvão e pigmentos e tinturas coloridas orgânicas. A composição de primer resultante possui razão em peso entre

pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:100.

Os pigmentos podem ser introduzidos na composição de primer por meio da formação, em primeiro lugar, de base de moagem com dispersante de copolímero acrílico ou com outro polímero ou dispersante compatível por meio de métodos convencionais tais como moagem com areia, moagem com
5 bolas ou moagem por atrito. A base de moagem é misturada com outros componentes utilizados na composição.

Geralmente, primer de coloração cinza preparado utilizando preto de carvão e dióxido de titânio como pigmentos principais é tipicamente
10 empregado. Entretanto, vários pigmentos coloridos podem ser empregados para fornecer várias cores, tais como os que possuem matiz similar à da camada de revestimento base colorido que é aplicada diretamente em seguida. Isso é feito para permitir que o revestimento base colorido atinja ocultação completa no menor acúmulo de filme possível. Além disso, geralmente é
15 desejável incluir pequenas quantidades de talco na composição para aumentar a resistência a lascas do filme de revestimento.

Quanto ao veículo líquido, qualquer dos solventes orgânicos convencionais ou misturas de solventes pode ser utilizado para formar a composição de primer, desde que a seleção de solventes seja tal que os
20 componentes aglutinantes poliméricos são compatíveis e fornecem revestimento de primer de alta qualidade. A seguir encontram-se exemplos de solventes que podem ser utilizados para preparar a composição: metil etil cetona, metil amil cetona, metil isobutil cetona, tolueno, xileno, acetona, monobutil éter acetato de etileno glicol e outros ésteres, éteres, cetonas e
25 solventes hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos que são convencionalmente utilizados. A proporção de solventes não é crítica, pois eles servem principalmente de veículo volátil para conduzir o material sólido para o substrato a ser revestido. O solvente é preferencialmente empregado em

quantidade para fornecer concentrado estável que pode ser embarcado para plantas de montagem que é posteriormente reduzido com solvente até viscosidade de pulverização apropriada para facilidade de aplicação. Além dos ingredientes acima, a composição pode também incluir outros aditivos de
5 formulação convencionais tais como agentes endurecedores e agentes de controle de fluxo, tais como Resiflow® S (acrilato de polibutila), BYK® 320 e 325 (poliacrilatos com alto peso molecular). Esses aditivos adicionais naturalmente dependerão das propriedades finais desejadas da composição de revestimento, como será evidente para os técnicos no assunto. Além disso,
10 agentes reologicamente ativos convencionais, tais como argila Garamite®, sílica defumada, agentes de controle de queda de uréia e similares, podem também ser utilizados para maior resistência à intemistura.

Conforme indicado acima, composições de primer com alto teor de sólidos geralmente são preferidas para uso no processo de revestimento
15 com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção. A composição de revestimento de primer contém preferencialmente teor total de sólidos (percentual de não voláteis) de cerca de 40 a 70% em peso no momento da aplicação e, preferencialmente, de 50 a 65% em peso, com base no peso total da composição de revestimento, a fim de manter a poluição do ar em nível
20 mínimo. Revestimentos com alto teor de sólidos comportam-se como revestimentos líquidos com baixo teor de sólidos, mas possuem o benefício adicional de teor de solvente mais baixo e emissões significativamente reduzidas. O teor orgânico volátil ou nível de VOC nesses sólidos tipicamente traduz-se em menos de cerca de 1,6 kg de solvente orgânico por galão de
25 composição curável, conforme determinado com base no procedimento fornecido em ASTM D3960.

Dever-se-á observar, entretanto, que solvente adicional pode ser agregado, se necessário, no momento da aplicação para ajustar a viscosidade

de pulverização e controlar o fluxo e o nivelamento do revestimento e fornecer outras propriedades desejáveis, como será evidente para os técnicos no assunto.

A composição de primer pode ser aplicada a substrato metálico ou plástico por meio de métodos convencionais tais como pulverização, pulverização eletrostática, mergulhamento, pincelamento, revestimento de fluxo e similares.

CAMADA REVESTIDA BASE

No método de formação do filme de revestimento com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção, material revestimento base colorido é empregado para formar camada revestida base. A camada revestida base forma filme revestido superior junto com camada revestida transparente que será descrita posteriormente. Esta composição de revestimento base contém resina formadora de filme, normalmente agente de cura, pigmento colorido e, opcionalmente, pigmento de efeito, para fornecer efeito visual especial tal como cintilação, perolado, luminescente e/ou aparência metálica ou maior profundidade de coloração à composição de revestimento curado.

Qualquer das composições de revestimento base convencionalmente conhecidas pode ser utilizada no método de acordo com a presente invenção. Geralmente, a composição do revestimento base não é limitada pela presente invenção. A composição de revestimento base pode ser do tipo solvente ou do tipo com base em água.

Exemplos de resinas formadoras de filme contidas no material de revestimento base incluem, mas sem limitar-se a resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de alquídeos, resinas epóxi, resinas de uretano e similares e as resinas podem ser empregadas isoladamente ou em combinação. A resina formadora de filme pode ser empregada em combinação com agente de cura. Exemplos dos agentes de cura típicos incluem resinas amino tais como

condensados de formaldeído melamina e/ou resinas de isocianato bloqueado.

Exemplo de revestimento base com base em solvente com alto teor de sólidos típico, além de pigmentos coloridos, flocos de alumínio opcionais e absorvente de UV compreende, em peso de composição, cerca de 10% de microgel para controle de reologia, 21% de resina de formaldeído melamina, 15% de resina de poliéster ramificado, 5% resina acrílica hidróxi funcional, 1% catalisador ácido dodecil benzil sulfônico e 40% de solvente para dispersar e/ou diluir os polímeros mencionados acima e facilitar a aplicação de pulverização.

CAMADA REVESTIDA TRANSPARENTE

Para formar a camada revestida transparente, é empregada composição de revestimento transparente. A composição de revestimento transparente não é particularmente restrita e pode ser material de revestimento transparente que contenha resina formadora de filme, agente de cura e similares. O material de revestimento transparente pode ser de tipo solvente, tipo com base em água ou tipo de pó.

Revestimentos transparentes com base em solvente com alto teor de sólidos que possuem baixo VOC (teor de orgânicos voláteis) e atendem regulamentações de poluição atuais geralmente são preferidos. Revestimentos transparentes com base em solvente tipicamente úteis incluem, mas sem limitar-se a sistemas 2K (dois componentes) de polímeros de poliálcool reticulados com isocianato e sistemas 1K de poliálcool acrílico reticulados com melamina ou sistemas de 1K acrilossilano em combinação com poliálcool e melamina.

Sistemas de revestimento transparente de acrilossilano com base em solvente 1K apropriados que podem ser utilizados no processo de acordo com a presente invenção são descritos na Patente Norte-Americana nº 5.162.426, incorporada ao presente como referência. Sistemas de revestimento transparente acrílicos/de melamina com base em solvente 1K apropriados são

descritos na Patente Norte-Americana nº 4.591.533, incorporada ao presente como referência.

Sistemas ácidos epóxi podem também ser utilizados. Esses acabamentos fornecem a automóveis e caminhões acabamento externo similar a espelho que possui aparência estética atraente, que inclui alto brilho e DOI (distinção de imagem).

SUBSTRATO

O método de formação de filme revestido de acordo com a presente invenção pode ser aplicado a vários substratos tais como metais, plásticos, corpos com espuma e suas combinações, preferencialmente a moldes e superfícies metálicas e, de maior preferência, a produtos metálicos sobre os quais formou-se filme revestido por eletrodeposição catiônica.

Exemplos dos substratos metálicos incluem ferro, cobre, alumínio, estanho, zinco e similares e ligas que contêm esses metais, tais como aço. Produtos específicos incluem carrocerias e partes de automóveis tais como carros de passageiros, caminhões, motocicletas e ônibus.

Os substratos metálicos que são particularmente preferidos são os preliminarmente submetidos a tratamento de formação com sal de fosfato, sal de cromato ou similares.

O substrato pode possuir filme revestido por eletrodeposição sobre a superfície submetida a tratamento de formação. O filme revestido por eletrodeposição pode ser formado a partir de material de revestimento por eletrodeposição aniônico ou catiônico. Entretanto, é preferido material de revestimento por eletrodeposição catiônica, pois ele fornece excelente resistência à corrosão.

Exemplos de substratos plásticos que podem ser revestidos segundo o método de acordo com a presente invenção incluem fibra de vidro reforçada por poliéster, uretanos moldados por injeção de reação, poliamidas

parcialmente cristalinas e similares ou suas misturas, que podem receber primer ou não ou ser tratadas de outra forma, bem como antes do tratamento por meio do método de revestimento descrito no presente. Estes substratos plásticos são freqüentemente utilizados na fabricação de partes de carrocerias
5 automotivas específicas, tais como pára-lamas, pára-choques e/ou partes de estofamento.

MÉTODO DE FORMAÇÃO DE FILME REVESTIDO

Segundo o método de formação de filme revestido com múltiplas camadas de acordo com a presente invenção, conforme exemplificado na Fig.
10 1, camada revestida de primer 12 é formada sobre substrato (carroceria automotiva 10 exibida na Fig. 1) utilizando a composição de revestimento de primer e, em seguida, é formada camada revestida base 14 utilizando o material de revestimento base e camada revestida transparente 16 é formada utilizando o material de revestimento transparente, nesta ordem, de forma
15 úmido sobre úmido.

Segundo a presente invenção, quando as três composições de revestimento descritas acima forem aplicadas a carrocerias automotivas, podem ser conduzidos métodos de revestimento convencionais tais como pulverização, pulverização eletrostática, sinos eletrostáticos rotacionais em alta
20 velocidade e similares. Os métodos preferidos de aplicação de todos os três revestimentos são pulverização atomizada a ar com ou sem aumento eletrostático e sinos eletrostáticos de atomização rotatórios em alta velocidade, pois estes métodos são tipicamente empregados em instalações de montagem de caminhões e automóveis modernas.

25 Quando o material de revestimento de primer é aplicado a carrocerias automotivas de acordo com a presente invenção, pode-se utilizar qualquer dos métodos acima.

O material de revestimento de primers forma camada curada que

possui espessura normalmente de 7 a 60 μm , preferencialmente 12 a 36 μm , mas pode variar de acordo com o uso pretendido. Caso a espessura seja maior que o limite superior, a nitidez da imagem pode deteriorar-se ou pode ocorrer problema tal como irregularidade ou queda no momento da aplicação. Caso seja
5 menor que o limite inferior, o substrato que recebeu eletroprimer não pode ser oculto e pode ocorrer descontinuidade do filme, que poderá expor a camada de eletrorrevestimento inferior a excesso de transmissão de UV e degradação.

Sobre a camada revestida de primer não curado, material de revestimento base e material de revestimento transparente são aplicados da
10 forma úmido sobre úmido para formar camada revestida base e camada revestida transparente.

O material de revestimento base pode ser aplicado, como o material de revestimento de primer, utilizando revestimento de pulverização eletrostática em ar ou sino eletrostático atomizador giratório, de forma a ter
15 espessura seca de 10 a 30 μm .

O material revestido transparente é aplicado em seguida sobre a camada revestida base, para o propósito de amaciar a rigidez ou brilho que ocorre devido à presença de pigmento colorido brilhante e para proteger superfície da camada revestida base. O material revestido transparente pode
20 ser aplicado, como o material de revestimento base, utilizando os sinos eletrostáticos de atomização giratória.

A camada revestida transparente é preferencialmente formada de forma a ter espessura seca de cerca de 25 a 75 μm .

As camadas revestidas com múltiplas camadas conforme descrito
25 acima são curadas em seguida (ou seja cozidas) simultaneamente, conforme exibido na Fig. 1, para formar filme revestido em camadas. Isso é o que chamamos de “método três revestimentos e um cozimento”. Este método não exige forno para secagem da camada revestida com primer antes de ser

revestida com base (o que é necessário no processo convencional exibido na Fig. 2) e é favorável do ponto de vista econômico e ambiental.

O filme revestido em três camadas é curado em seguida em forno de cura sob temperatura de cura na faixa de 100 a 180 °C, preferencialmente 130 a 160 °C, de forma a obter filme revestido curado com alta densidade de retícula. O tempo de cura pode variar, dependendo da temperatura de cura, mas tempo de cura de dez a trinta minutos é adequado quando a temperatura de cura for de 130 °C a 160 °C.

Segundo o processo de acordo com a presente invenção, o filme revestido com múltiplas camadas é formado de maneira a ter espessura de 75 a 120 μm . É importante ter acúmulo de filme adequado em cada uma das camadas de acordo com a presente invenção, pois baixo acúmulo de filme afetará a aparência, propriedades mecânicas e a quantidade de transmissão de UV para as camadas subjacentes. Filme baixo demais pode permitir a penetração de radiação UV na camada eletrorrevestida. A maior parte das camadas de eletrorrevestimento não é formulada com absorventes UV e elas tendem a ser muito suscetíveis à degradação por UV.

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

EXEMPLOS

Os copolímeros acrílicos ramificados a seguir foram preparados e utilizados em seguida para formar as composições de revestimento de primer úmido 3 de acordo com a presente invenção a seguir.

EXEMPLO 1**PREPARAÇÃO DE POLÍMERO ACRÍLICO ALTAMENTE RAMIFICADO COM ALTO MW**

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

EXEMPLO 2**PREPARAÇÃO DE PRIMER ÚMIDO 3 QUE CONTÉM POLÍMERO ACIMA**

Composição de primer de superfície com coloração cinza foi preparada por meio de mistura dos ingredientes a seguir em recipiente de mistura apropriado na ordem exibida:

<u>Componentes</u>	<u>Partes em peso</u>
Dispersão de pigmento preto de carvão ¹	0,47
Dispersão de pigmento branco ²	23,44
Acetato de butila ³	8,42
Isopropanol ⁴	5,42
Solução de catalisador ácido ⁵	1,14
Formaldeído melamina monomérica (99,8% NV) ⁶	7,11
Dispersão de sílica amorfa ⁷	10,00
Acrílico hiper ramificado (68% NV) ⁸	44,00
Total	100,00

Notas de rodapé da tabela:

¹ 18% sólidos de pigmento preto de carvão dispersos em 19% sólidos de agente de dispersão de pigmento em solvente éster.

² 68% sólidos de pigmento dióxido de titânio disperso em resina
5 acrílica em solvente éster.

³ Solvente acetato de butila.

⁴ Solvente isopropanol.

⁵ 48% de Nacure® XP-221, ácido sulfônico aromático, fornecido
pela King Industries, Norwalk, Connecticut.

10 ⁶ Cymel® 1168, resina de formaldeído melamina monomérica
totalmente alquilada (50% metila; 50% isobutila) fornecida pela Cytec Industries
Inc., West Patterson, Nova Jérsei.

⁷ 9% sólidos de dispersão de sílica em solução de resina acrílica e
solvente hidrocarboneto aromático.

15 ⁸ Acrílico hiper ramificado do Exemplo 1.

A composição de primer de superfície úmida 3 resultante contém
teor de sólidos teórico de 60,8% e sólidos de pulverização foram de 57% em
peso reduzidos para 34 segundos com xícara Ford nº 4 utilizando Solvesso®
100 como solvente.

20 **EXEMPLO 3 E EXEMPLO COMPARATIVO**

MÉTODO DE REVESTIMENTO ÚMIDO 3 UTILIZANDO PRIMER ÚMIDO 3 PREPARADO

ACIMA EM COMPARAÇÃO COM PRIMER COZIDO CONVENCIONAL

Painéis de aço fosfatados foram revestidos de duas formas
diferentes: (1) utilizando método de revestimento úmido 3 com primer
25 preparado acima (Exemplo 3); e (2) utilizando processo de cozimento de primer
convencional com o primer de cozimento padrão (exemplo comparativo) como
controle.

No Exemplo 3, o primer de superfície do Exemplo 2 foi aplicado

por meio de pulverização de primer de superfície sobre painel de aço fosfatado revestido com primer de eletrodeposição com base em resina epóxi catódica curada (Cormax® 6 ED da DuPont Company, Wilmington DE) para obter acúmulo de filme de 23 micra. As camadas de primer de superfície e todas as camadas seguintes foram aplicadas utilizando xícara de sino serrada 55. Após a aplicação de primer de superfície, os painéis foram mantidos em secagem por ignição a ar à temperatura ambiente por três minutos e isso foi seguido pela aplicação de revestimento base com base em solvente Silver Birch (código comercial 647-DP067 da DuPont Company) em dois revestimentos para obter acúmulo de filme de dezoito micra com ignição por três minutos e seguido pela aplicação de revestimento transparente de acrilossilano (Gen® 4 ES, DuPont Company, Wilmington DE) para obter acúmulo de filme de quarenta micra, seco por ignição por dez minutos e cozido por trinta minutos a 140 °C sobre posição horizontal e vertical para este estudo.

A composição de primer de superfície úmido 3 acima foi aplicada em comparação com Titânio Geada 2 comercial em primer de cozimento 1 708-DN079 da DuPont Company no Exemplo Comparativo 1 utilizando processo convencional de cozimento do primer entre aplicação de revestimento base para o Exemplo Comparativo 1.

Os resultados do teste encontram-se resumidos na Tabela abaixo. Na Tabela, dupla tonalidade (ou seja, efeito metálico), adesão e lascas foram testados de acordo com os procedimentos a seguir.

Dupla tonalidade: os valores de dupla tonalidade que medem o efeito metálico do acabamento foram calculados a partir de medições determinadas pela máquina X-Rite® da X-Rite Inc., que mede a propriedade de brilho de cada painel a partir de ângulos de 15°, 45° e 110°. Média de três leituras é tomada em cada ângulo e a fórmula a seguir é utilizada para calcular a dupla tonalidade:

$$\text{Variação} = ((L15^\circ - L110^\circ) * 10 / L45^\circ)$$

A resistência a lascas e adesão para os revestimentos de múltiplas camadas produzidos acima também foram testadas. Foram utilizados os procedimentos de teste a seguir.

5 Adesão: a adesão de 0 a 5 foi determinada de acordo com o método de teste ASTM D3359 - avaliação de pelo menos 4B em mínimo aceitável.

Resistência a lascas: que mede a capacidade de sistema de revestimento de resistir a lesões físicas contra impacto de material duro, mais comumente pedras ou cascalho que são atirados contra o veículo pelas rodas de carros que passam, ou no caso de painéis oscilatórios atirados contra o carro pelas rodas do mesmo carro, foi determinada utilizando gravelômetro e segue o procedimento descrito no método de teste SAE J-4400 - avaliação de pelo menos 5 é mínimo aceitável.

TABELA 1

15 **PROPRIEDADES FÍSICAS DE PAINÉIS UTILIZANDO PRIMER DUPONT 708 LINE**
PROCESSO CONVENCIONAL CONTRA PRIMER ÚMIDO 3 E PROCESSO ÚMIDO 3

Exemplo	Primer	Processo	Adesão	Lascas (SAE J400)	Variação
Comparativo	708DN079	Convencional	5 (sem falhas)	5A	18,58
Exemplo 3	Primer 3 úmido do Exemplo 2	3 úmido	5 (sem falhas)	4B	18,27

Em resumo, os resultados indicaram que pode ser obtida aparência de qualidade automotiva utilizando a composição de revestimento de primers de acordo com a presente invenção em processo de três revestimentos e um cozimento (ou seja, úmido 3), que possui propriedades idênticas ou
20 similares a primers cozidos convencionais aplicados por meio de processo de

cozimento convencional.

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

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS, caracterizado pelo fato de que compreende a aplicação seqüencial de uma camada de composição de revestimento de primer, a aplicação de uma camada de composição de revestimento base e aplicação de uma camada de composição de revestimento transparente sobre um substrato; e cura simultânea das três camadas aplicadas por meio de cozimento, em que a composição de revestimento de primer compreende: um aglutinante de formação de filme e um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, um pigmento em razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:11; em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 40 a 95% em peso, com base no peso do aglutinante, de um polímero acrílico ramificado que contém um teor de monômeros de grupo funcional hidroxila, carboxila ou outro grupo funcional reticulável de cerca de 1 a 65% em peso e um peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 150.000; e

(b) 5 a 60% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de uma resina de aminoplasto, resina de poliisocianato bloqueado ou sua mistura.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de primer é total ou essencialmente livre de partículas de resinas de dispersão não aquosa reticulada e/ou resinas de microgel reticuladas.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o método é realizado sobre um substrato que recebeu primer, sobre o qual formou-se um filme revestido por eletrodeposição.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o substrato é uma carroceria de veículo ou parte dela.

5. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER, caracterizada pelo fato de que compreende um aglutinante de formação de filme, um veículo líquido orgânico e, opcionalmente, um pigmento(s) em uma razão em peso entre pigmento e aglutinante de cerca de 1:100 a 150:11, em que o aglutinante contém cerca de:

(a) 40 a 95% em peso, com base no peso do aglutinante, de um polímero acrílico ramificado que contém um teor de monômeros de grupo funcional hidroxila, carboxila ou outro grupo funcional reticulável, de cerca de 1 a 65% em peso, e um peso molecular ponderal médio de cerca de 10.000 a 150.000; e

(b) 5 a 60% em peso, com base no peso do aglutinante, de um agente reticulante selecionado a partir do grupo que consiste de uma resina de aminoplasto, resina de poliisocianato bloqueado ou sua mistura.

6. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico ramificado é composto de pelo menos dois monômeros etilenicamente insaturados, em que pelo menos um contém o mencionado teor de carboxila e/ou hidroxila e o outro não contém teores de hidroxila e/ou hidroxila.

7. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico ramificado é composto de pelo menos um monômero monoacrílico e pelo menos um monômero diacrílico ou dimetacrílico e, opcionalmente, o polímero pode conter adicionalmente pelo menos um monômero monometacrílico, desde que não exceda 40% em peso da mistura de reação total.

8. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que a mistura de monômeros contém não mais do que 30% em peso de monômeros diacrílicos e/ou dimetacrílicos no total.

9. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 6,

caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico ramificado é composto de monômeros polimerizados de um primeiro monômero de acrilato que é acrilato de isobornila, acrilato de butila (todos os isômeros), acrilato de etil hexila (todos os isômeros) ou acrilato de ciclohexila, ou misturas desses monômeros, e um
5 segundo monômero de acrilato ou metacrilato que é acrilato ou metacrilato de hidróxi alquila que contém de um a quatro átomos de carbono no grupo alquila, ou monômero acrílico ou metacrílico que contém carboxila, ou misturas desses monômeros, e um monômero de diacrilato ou dimetacrilato ou mistura desses monômeros.

10 10. COMPOSIÇÃO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que é total ou essencialmente livre de partículas de resinas de dispersão não aquosa reticuladas e/ou resinas de microgel reticuladas.

Fig. 1

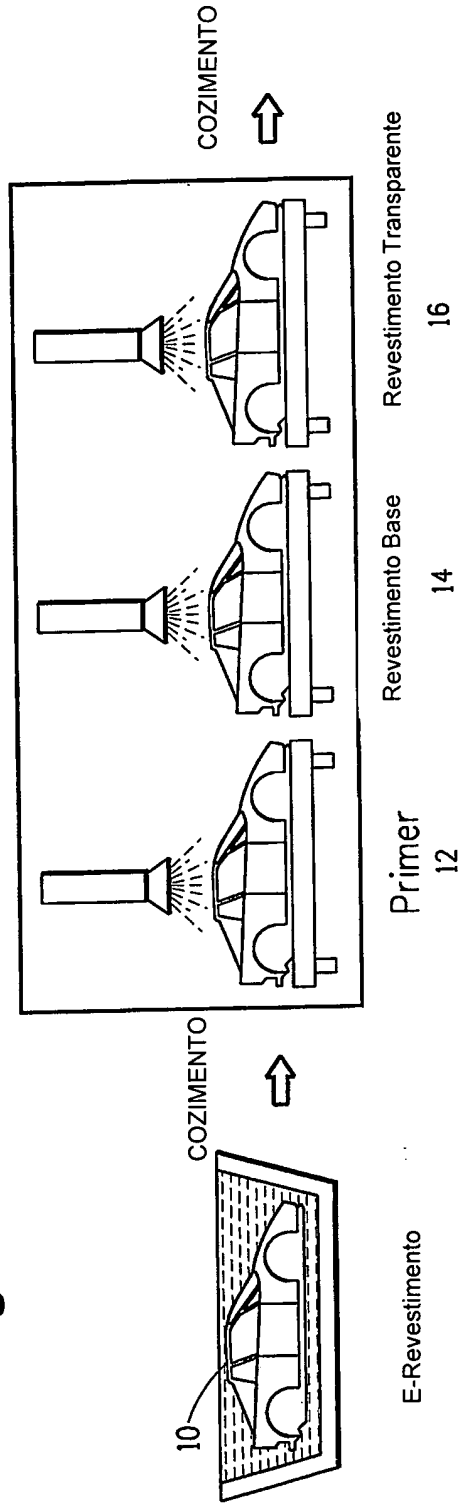
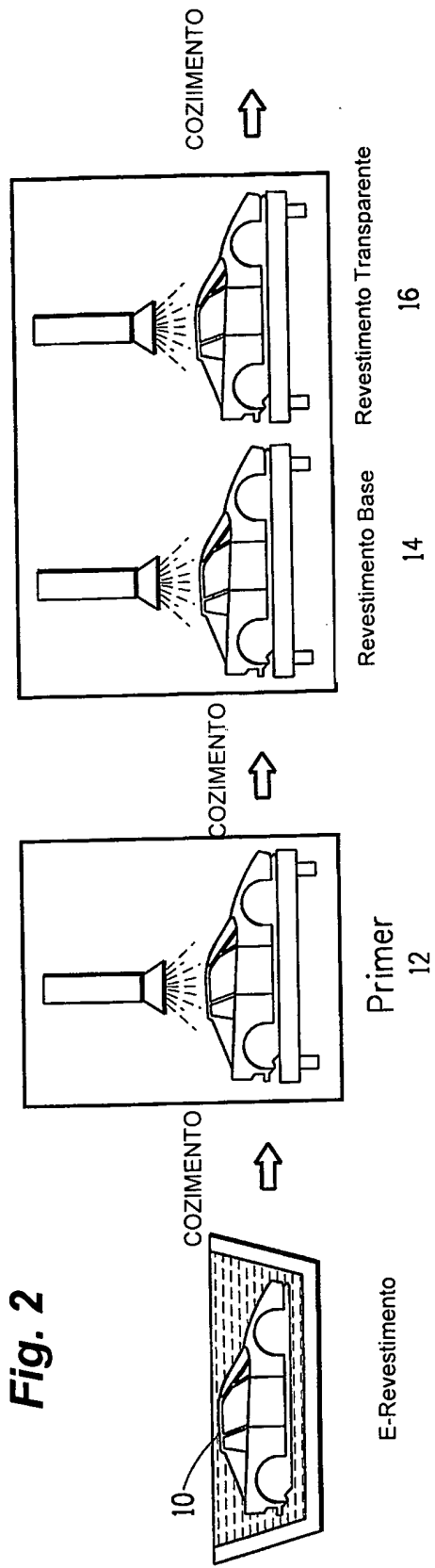


Fig. 2



RESUMO**“MÉTODO DE FORMAÇÃO DE REVESTIMENTO EM MÚLTIPLAS CAMADAS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO DE PRIMER”**

A presente invenção refere-se a método de formação de revestimento com múltiplas camadas, por meio de aplicação sequencial de primer de superfície, composição de revestimento base e composição de revestimento transparente sobre substrato automotivo de forma úmido sobre úmido e cura simultânea das três camadas aplicadas juntas em uma única etapa de cozimento. O primer de superfície compreende: alguticante formador de filme, veículo líquido orgânico volátil e pigmento(s); e o aglutinante contém cerca de: 40 a 95% em peso de polímero acrílico altamente ramificado que contém teor de monômeros hidroxila, carboxila e/ou com outro grupo funcional reticulável de cerca de 1 a 65%; e 5 a 60% em peso de agente reticulante de resina de aminoplasto. A composição é essencialmente livre de partículas de resina de dispersão não aquosa, partículas de resina de microgel reticuladas ou ambas. O filme de revestimento com múltiplas camadas resultante possui excelente aparência estética, resistência a intrusões, resistência a lascas, resistência a queda e acúmulo de filme mesmo quando formado em método de aplicação de três camadas úmidas.