



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

(21) **PI0709098-6 A2**

(22) Data de Depósito: 19/03/2007
(43) Data da Publicação: 28/06/2011
(RPI 2112)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 201/02 2006.01
C09D 183/04 2006.01

(54) Título: **REVESTIMENTO DE CAMADA DE TRANSPARENTE COM RESINA DE SILOXANO FUNCIONAL DE CARBINOL**

(30) Prioridade Unionista: 23/03/2006 US 11/277,257

(73) Titular(es): Basf Corporation

(72) Inventor(es): Gregory G. Menovcik, John A. Gilbert, Randall Gene Schmidt

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007064262 de 19/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/112222 de 04/10/2007

(57) Resumo: REVESTIMENTOS DE CAMADA TRANSPARENTE COM RESINA DE SILOXANO FUNCIONAL DE CARBINOL. A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento de camada transparente que contém um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto. A composição de revestimento transparente fornece excelente adesão de reparo por cozimento elevado de uma camada de revestimento de reparo sobre o revestimento de camada transparente.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"REVESTIMENTOS DE CAMADA TRANSPARENTE COM RESINA DE SILOXANO FUNCIONAL DE CARBINOL"**.

Campo da Invenção

- 5 A presente invenção refere-se às composições de revestimento industrial e automotivo, particularmente para revestimentos de topo ou revestimentos formando a camada mais externa de revestimentos de compósito.

Antecedentes da Invenção

- 10 Revestimentos de compósito de base de camada transparente são amplamente utilizados na técnica de revestimentos e são notáveis para brilho desejável, intensidade de cor, nitidez de imagem e/ou efeitos metálicos especiais. Sistemas de compósito são particularmente utilizados pela indústria automotiva para obter efeitos visuais vantajosos, especialmente um
- 15 grau elevado de claridade. Entretanto, um grau elevado de claridade no revestimento transparente torna mais fácil observar defeitos.

- Materiais contendo silício foram introduzidos em composições de revestimento para aumentar a resistência de revestimentos ao dano e ranhura da superfície. Uma camada de revestimento com materiais contendo silício
- 20 pode ter adesão pobre com camadas de revestimento subsequente aplicadas, entretanto, devido à baixa tensão de superfície produzida pelos átomos de silício. Geralmente, quando os materiais contendo silício são adicionados à camada de revestimento externa para resistência à ranhura e dano, é contemplado que nenhuma outra camada de revestimento será apli-
- 25 cada sobre esta camada de revestimento externa. Algumas vezes torna-se necessário aplicar uma outra camada, entretanto, tal como quando um defeito no revestimento externo deve ser reparado aplicando-se uma camada de revestimento de reparo. Um reparo bem-sucedido requer boa adesão da camada de revestimento de reparo à camada de revestimento subjacente,
- 30 que pode ser comprometida quando a camada de revestimento subjacente inclui materiais contendo silício. Etapas extras devem então ser empregadas para assegurar boa adesão da camada de reparo, por exemplo, lixar e lim

par o revestimento subjacente antes de aplicar a camada de revestimento de reparo.

Sumário da Invenção

5 A presente invenção fornece uma composição de revestimento de camada transparente contendo um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de polissiloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto. Em outro aspecto, a invenção fornece um método de realizar um reparo por cozimento elevado de um revestimento de camada transparente automotivo, aplicando-se a
10 composição de revestimento de camada transparente da invenção em uma camada de revestimento transparente, restabelecendo a camada de revestimento transparente aplicada, e aplicando e restabelecendo uma segunda camada de revestimento transparente.

Os revestimentos transparentes da invenção fornecem excelente
15 resistência à ranhadura, ao mesmo tempo que têm excelente adesão às camadas de revestimento de reparo de cozimento elevado, sem uso de preparações especiais ou camadas iniciadoras.

"Um" e "uma", como utilizado aqui, indicam que "pelo menos um" do item está presente; uma pluralidade de tais itens pode estar presente,
20 quando possível. "Cerca de", quando aplicado a valores, indica que o cálculo ou a medição permite alguma imprecisão leve no valor (com algum método para exatidão no valor; aproximadamente ou razoavelmente próximo ao valor; quase). Se, por alguma razão, a imprecisão fornecida por "cerca de" não for de outra maneira entendida na técnica com este significado comum, en-
25 tão "cerca de", como utilizado aqui, indica uma variação possível de até 5 % no valor.

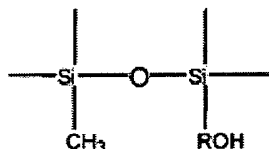
Descrição Detalhada das Modalidades Preferidas

A seguinte descrição da(s) modalidade(s) preferida(s) é natural e meramente exemplar e não é de nenhuma maneira destinada a limitar a in-
30 venção, sua aplicação, ou usos.

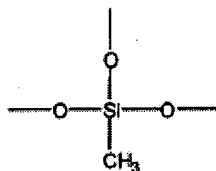
As composições de revestimento de camada transparente da invenção incluem um material de formação de película funcional de carba-

mato, uma resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto.

A resina de siloxano funcional de carbinol inclui uma estrutura



em que R é um radical hidrocarbila tendo três carbonos. É contemplado que esta estrutura pode ser formada por reação de um alceno com um siloxano, por exemplo, com um catalisador de platina. A resina de siloxano funcional de carbinol tem uma estrutura de treliça tridimensional em que certos átomos de silício são ligados com três ou mais átomos de oxigênio. A resina de siloxano preferivelmente inclui pelo menos cerca de 20 por cento em mol, preferivelmente cerca de 20 a cerca de 80 por cento em mol de unidades monoméricas tendo uma estrutura



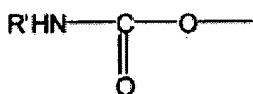
Em certas modalidades, o peso molecular médio do peso da resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol pode ser entre 1000 e 200.000, preferivelmente entre 1000 e 80.000. Em certas modalidades preferidas, o peso molecular médio do peso do siloxano não-linear, funcional de carbinol é pelo menos cerca de 2500, preferivelmente pelo menos cerca de 3000. Também em certas modalidades, o peso molecular médio do peso da resina de siloxano funcional de carbinol pode ser até cerca de 30.000, preferivelmente até cerca de 28.000.

Os por cento em mol de unidades de siloxano, tendo funcionalidade carbinol são uma outra consideração. Em certas modalidades, de cerca de 5 a cerca de 25 por cento em mol de unidades de siloxano têm funcionalidade carbinol. Também em certas modalidades, pelo menos 5 por cento em mol de unidades de siloxano têm funcionalidade carbinol. Ainda outra, até cerca de 25 por cento em mol, preferivelmente até cerca de 20 por cento

em mol de unidades de siloxano têm funcionalidade carbinol.

A resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol pode ser inclusa na composição de revestimento de camada transparente em uma quantidade de pelo menos cerca de 0,1 por cento em peso, preferivelmente
 5 pelo menos cerca de 0,2 por cento em peso, com base em materiais de formação de película (veículo não-volátil ou fixo). Em certas modalidades, a resina de siloxano funcional de carbinol pode ser inclusa na composição de revestimento de camada transparente em uma quantidade de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso, preferivelmente de 0,1 a cerca de 5 por cento em peso,
 10 so, com base em materiais de formação de película (veículo não-volátil ou fixo).

O material de formação de película funcional de carbamato pode incluir um polímero acrílico tendo grupos carbamato. Um grupo carbamato, de acordo com a invenção pode ser representado pela estrutura



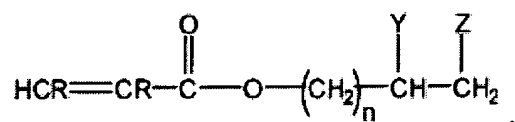
15 em que R' é H ou alquila. Preferivelmente, R' é H ou alquila de 1 a cerca de 4 átomos de carbono, e mais preferivelmente R' é H (um carbamato primário).

Em geral, um polímero acrílico com grupos carbamato pode ser preparado de duas maneiras. Primeiro, o polímero acrílico com grupos carbamato pode ser preparado por polimerização utilizando-se um monômero
 20 tendo um grupo carbamato. Em segundo lugar, o polímero acrílico pode ser preparado por polimerização de um monômero tendo funcionalidade que pode ser convertida em ou aduzida com funcionalidade carbamato após polimerização. Qualquer um dos métodos descritos na Patente dos Estados
 25 Unidos Nº 6.160.058, a descrição da qual é incorporada aqui por referência, pode ser utilizado.

No primeiro método, o polímero acrílico é preparado por polimerização de um monômero tendo um grupo carbamato. Por exemplo, Patente dos Estados Unidos Nº 5.412.049, incorporada aqui por referência, descreve
 30 polimerização do produto de reação de um éster de metacrilato de hidroxila

de um composto carbamato de hidroxialquila.

Em outra modalidade do primeiro método, o polímero acrílico pode ser polimerizado com um monômero de β -hidróxi carbamato tendo a estrutura



- 5 em que cada R é hidrogênio ou um R é hidrogênio e o outro R é metila; n é de 1 a cerca de 4, preferivelmente 1; e um de Y e Z é OH e o outro de Y e Z é um grupo carbamato ou uréia como anteriormente definido. Em uma síntese típica de um tal monômero, os cinéticos de reação produzem um produto que é uma mistura dos compostos em que Y é hidroxila e Z é hidroxila. Quando Y é o grupo hidroxila, o monômero também fornece um grupo hidroxila secundário para o polímero acrílico.
- 10

- Uma maneira de preparar um monômero de β -hidróxi carbamato desta estrutura é por reação de um grupo glicidila contendo monômero polimerizável, primeiro com dióxido de carbono para converter o grupo oxirano em um grupo carbonato cíclico, e em seguida com amônia ou uma amina primária para converter o grupo carbonato cíclico em um grupo β -hidróxi carbamato. Exemplos de monômeros polimerizáveis contendo grupo oxirano adequados incluem, sem limitação, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, crotonato de glicidila, e alil glicidil éter. Grupos oxiranos podem ser convertidos em grupos carbamatos, primeiro convertendo-se em um grupo carbonato cíclico por reação com CO_2 . Isto pode ser feito em qualquer pressão da atmosférica até pressões de CO_2 supercríticas, porém é preferivelmente sob pressão elevada (por exemplo, 4,2184 - 10,54 kg/cm^2 (60-150psi)). A temperatura para esta reação é preferivelmente 60-150°C. Catalisadores úteis incluem qualquer um que ative um anel de oxirano, tal como amina terciária ou sais quaternários (por exemplo, brometo de amônio de tetrametila), combinações de haletos de organoestanho complexos e haletos de fosfônio de alquila (por exemplo, $(\text{CH}_3)_3\text{SnI}$, Bu_4SnI , Bu_4PI , e $(\text{CH}_3)_4\text{PI}$), sais de potássio (por exemplo, K_2CO_3 , KI) preferivelmente em combinação com éteres
- 15
- 20
- 25

de coroas, octoato de estanho, octoato de cálcio, e similares. O grupo carbonato cíclico é reagido com amônia ou uma amina primária. A amina primária preferivelmente tem até quatro carbonos, por exemplo, metil amina. Preferivelmente, o carbonato cíclico é reagido com amônia. A amônia pode ser amônia aquosa (isto é, NH_4OH). O anel de reação abre o carbonato cíclico para formar um monômero β -hidróxi carbamato.

Outro método de preparar um monômero funcional de carbamato é por reação de um monômero etilenicamente insaturado, funcional de hidróxi com ácido ciânico, que pode ser formado pela decomposição térmica de uréia ou ácido cianúrico. Um outro método é por reação de um monômero etilenicamente insaturado funcional de ácido ou funcional de isocianato que pode ser reagido com um composto carbamato de hidroxialquila, tal como carbamato de hidroxipropila, ou com um composto epóxido contendo hidróxi com o grupo epóxido sendo subsequenteemente convertido em um grupo carbamato como descrito acima. Em ainda um outro método, um monômero etilenicamente insaturado funcional de hidroxila pode ser reagido com um carbamato de alquila em uma reação de transesterificação para introduzir o grupo carbamato. Outra maneira de formar um monômero etilenicamente insaturado, funcional de carbamato é por reação de um monômero etilenicamente insaturado, funcional de ácido com um composto epihaloidrina, em seguida reagindo o grupo oxirano com dióxido de carbono para formar o carbonato, em seguida reagindo o anel de carbonato com amônia ou uma amina primária para formar um carbamato primário ou carbamato secundário, respectivamente. Ainda outra técnica envolve formação de um carbamato de hidroxialquila por reação de uma diamina ou amina primária ou secundária com um carbonato cíclico tal como carbonato de etileno. O grupo hidroxila no carbamato de hidroxialquila é em seguida esterificado por reação com ácido acrílico ou metacrílico para formar o monômero. Outros detalhes de síntese de monômeros tendo funcionalidade carbamato são descritos, por exemplo, nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 3.479.328, 3.674.838, 4.126.747, 4.279.833, 4.340.497, e 5.356.669 e WO 94/10211, as descrições de cada das quais são incorporadas aqui por referência.

No segundo método, um polímero acrílico é preparado tendo um grupo funcional que é reagido após polimerização para fornecer um grupo carbamato. Patentes dos Estados Unidos Nº 4.758.632 e 5.356.669, as descrições de cada das quais são incorporadas aqui por referência, descrevem a preparação de um esqueleto de polímero tendo anexo a ele pelo menos um grupo funcional de carbamato desta maneira. Uma técnica envolve termicamente decompor uréia (para fornecer amônia e HNCO) ou ácido cianúrico na presença de um polímero acrílico funcional de hidróxi para formar um polímero acrílico funcional de carbamato. Outra técnica envolve reagir o grupo hidroxila de um carbamato de hidroxialquila com grupos isocianatos ou grupos de ácido carboxílico no polímero acrílico. Acrílicos funcionais de isocianato são preparados por polimerização de monômeros de vinila de isocianato, que incluem isocianato de xileno de m-tetrametila insaturado e metacrilato de isocianatoetila. Exemplos de polímeros acrílicos funcionais de ácido carboxílico incluem aqueles preparados por polimerização de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, e anidrido maléico, que é hidrolisado após síntese. Ainda outra técnica é reagir o grupo carbonato cíclico em um polímero funcional cíclico de carbonato com amônia ou uma amina primária para formar o acrílico funcional de carbamato. Polímeros acrílicos funcionais cíclicos de carbonato são conhecidos na técnica e são descritos, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos Nº 2.979.514, a descrição da qual é incorporada aqui por referência. Outra técnica é transcarbamilar um polímero funcional de hidróxi com um carbamato de alquila. Uma maneira mais difícil, porém viável, de preparar o polímero seria trans-esterificar um polímero com um carbamato de hidroxialquila. Um outro método é reagir um polímero acrílico contendo o grupo glicidila com dióxido de carbono para produzir um grupo carbonato cíclico, e em seguida com amônia ou uma amina primária como antes para fornecer a funcionalidade carbamato. Grupo glicidila contendo polímeros acrílicos pode ser produzido por copolimerização de glicidil acrilato, glicidil metacrilato, ou alil glicidil éter, por exemplo .

O polímero acrílico tendo funcionalidade carbamato pode ser polimerizado utilizando-se um ou mais comonômeros. Exemplos de tais co-

monômeros incluem, sem limitação, ácidos monocarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados contendo 3 a 5 átomos de carbono tais como ácidos acrílico, metacrílico, e ácidos crotônicos e os ésteres daqueles ácidos; ácidos dicarboxílicos α,β -etilenicamente insaturados contendo 4 a 6 átomos de carbono e os anidridos, monoésteres, e diésteres daqueles ácidos; vinil ésteres, vinil éteres, vinil cetonas, e compostos de vinila alifáticos aromáticos ou heterocíclicos. Exemplos representativos de ésteres adequados de ácidos acrílico, metacrílico, e ácidos crotônicos incluem, sem limitação, aqueles ésteres de reação com álcoois cicloalifáticos e alifáticos saturados contendo 1 a 20 átomos de carbono, tal como acrilatos, metacrilatos, e crotonatos de metila, etila, propila, isopropila, n-butila, isobutila, terc-butila, 2-etilhexila, laurila, estearila, cicloexila, trimetilcicloexila, tetraidrofurfurila, estearila, sulfoetila, e isobornila. Exemplos representativos de outros monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados incluem, sem limitação, tais compostos como anidridos fumárico, maléico, e itacônico, monoésteres, e diésteres com álcoois tais como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, e terc-butanol. Exemplos representativos de polimerização de monômeros de vinila incluem, sem limitação, tais compostos como acetato de vinila, propionato de vinila, vinil éteres tais como vinil etil éter, haletos de vinilideno e vinila, e vinil etil cetona. Exemplos representativos de compostos de vinila alifáticos aromáticos ou heterocíclicos incluem, sem limitação, tais compostos como estireno, α -metil estireno, vinil tolueno, terc-butil estireno, e 2-vinil pirrolidona. Os comonômeros podem ser utilizados em qualquer combinação desejada para produzir propriedades de polímero acrílico desejadas.

O polímero acrílico pode ser preparado utilizando-se técnicas convencionais, tais como por aquecimento dos monômeros na presença de um agente de iniciação de polimerização e opcionalmente agentes de transferência de cadeia. A polimerização é preferivelmente realizada em solução, embora também seja possível polimerizar o polímero acrílico a granel. Solventes de polimerização adequados incluem, sem limitação, ésteres, cetonas, monoalquil éteres de etileno glicol e monoalquil éteres de propileno glicol, álcoois, e hidrocarbonetos aromáticos tais como xileno, tolueno, e Aro-

mático 100.

Iniciadores típicos são peróxidos orgânicos tais como dialquil, peróxidos tais como di-t-butila peróxido, peroxiésteres tais como peroctoato de t-butila e peracetato de t-butil, peroxidicarbonatos, peróxidos diacila, hidroperóxidos tais como hidroperóxido de t-butila, e peroxicetais; compostos azo tais como 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrila) e 1,1'-azobis(ciclohexanonitrila); e combinações destes. Agentes de transferência de cadeia típicos são mercaptanos tais como octil mercaptano, n- ou terc-dodecil mercaptano; compostos halogenados, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético, mercaptoetanol, e alfa-metil estireno dimérico.

O solvente ou mistura de solvente pode ser aquecida à temperatura de reação e os monômeros e iniciador(es) e opcionalmente agente(s) de transferência de cadeia adicionados em uma taxa controlada durante um período de tempo, tipicamente de cerca de duas a cerca de seis horas. A reação de polimerização pode habitualmente ser realizada em temperaturas de cerca de 20 °C a cerca de 200 °C. A reação pode convenientemente ser realizada em uma temperatura na qual o solvente ou mistura de solvente refluxa, embora com controle próprio uma temperatura abaixo do refluxo possa ser mantida. O iniciador deve ser escolhido para igualar a temperatura na qual a reação é realizada, a fim de que a meia-vida do iniciador naquela temperatura preferivelmente seja não mais do que cerca de trinta minutos, mais preferivelmente não mais do que cerca de cinco minutos. Solvente adicional pode ser adicionado concomitantemente. A mistura pode ser mantida na temperatura de reação, após as adições serem completadas, durante um período de tempo para completar a polimerização. Opcionalmente, iniciador adicional pode ser adicionado para assegurar conversão completa de monômeros para polímero.

O polímero acrílico pode ter um peso molecular médio do peso de pelo menos cerca de 2400, em algumas modalidades pelo menos cerca de 3000, em modalidades adicionais pelo menos cerca de 3500, e em certas modalidades preferidas pelo menos cerca de 4000. O peso molecular médio do peso pode ser determinado por cromatografia de permeação de gel utili-

zando-se padrão de poliestireno. Além disso, o peso molecular médio do peso de certas modalidades pode ser até cerca de 5000, em algumas modalidades até cerca de 4750, e em ainda outras modalidades até cerca de 4500. O polímero acrílico tendo funcionalidade carbamato pode ter um peso
5 equivalente, com base na funcionalidade carbamato, de até cerca de 700 gramas por equivalente, em algumas modalidades até cerca de 500 gramas por equivalente, e em algumas modalidades até cerca de 425 gramas por equivalente. O peso equivalente de carbamato pode ser pelo menos cerca de 350 gramas por equivalente.

10 A composição de revestimento de camada transparente pode também incluir um material funcional de carbamato que é o produto de reação de (1) um composto compreendendo um grupo carbamato primário e um grupo hidroxila e (2) um composto que é reativo com grupos hidroxila em uma pluralidade de moléculas de composto (1), porém que é não reativo
15 com os grupos carbamato no composto (1). O composto (1) pode ser, por exemplo e sem limitação, hidroxietil carbamato, hidroxipropil carbamato, ou hidroxibutil carbamato. O composto (2) é preferivelmente um diisocianato, triisocianato, isocianurato ou biureto deste, mistura de tais compostos. Os compostos particularmente preferidos (2) são isocianurato de diisocianato de
20 isoforona e o isocianurato de diisocianato de hexametileno.

O composto de funcional de carbamato que é o produto de reação dos compostos (1) e (2), pode ser incluído em uma composição de revestimento transparente em uma quantidade de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso, com base no peso do veículo. Em
25 certas modalidades, o composto de funcional de carbamato pode ser incluído em uma composição de revestimento transparente em uma quantidade de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso, com base no peso do veículo. O "peso do veículo" é o peso total dos componentes de formação de película, termocuráveis, na composição de revestimento.

30 A composição de revestimento de camada transparente pode incluir outros compostos de funcional de carbamato. Tais compostos de funcional de carbamato incluem, sem limitação, quaisquer daqueles descritos

nas Patentes dos Estados Unidos N^{os} 6.160.058, 6.084.038, 6.080.825, 5.994.479, as descrições das quais estão incorporadas por referência. Em particular, a composição pode incluir um material funcional de carbamato ou funcional de uréia compreendendo pelo menos dois grupos funcionais, pelo menos um dos quais é um grupo de carbamato ou uréia, que é o produto de reação de (1) um grupo hidroxila de um primeiro composto que é o resultado de uma reação de abertura de anel entre um composto com um grupo epóxi e um composto com um grupo de ácido orgânico e (2) ácido ciânico ou um composto contendo grupo carbamato ou uréia.

10 Em outra modalidade, a composição de revestimento transparente pode incluir um material funcional de carbamato ou funcional de uréia, que é o produto de reação de (1) um composto compreendendo um grupo carbamato ou uréia e um grupo hidrogênio ativo, que é reativo com (2), e (2) uma lactona ou um ácido carboxílico de hidróxi. Em uma modalidade particularmente preferida, o grupo de hidrogênio ativo do composto (1) é um grupo hidroxila e o composto (2) é ϵ -caprolactona. O composto (1) pode ser, por exemplo, e sem limitação, carbamato de hidroxietila, carbamato de hidroxipropila, ou carbamato de hidroxibutila.

20 Em outra modalidade, a composição de revestimento transparente pode incluir um material funcional de carbamato ou funcional de uréia, que é o produto de reação de um primeiro material (A), que é preparado por reação (1) de um composto compreendendo um grupo carbamato primário ou uréia primário e um grupo hidroxila e (2) uma lactona ou um ácido carboxílico de hidróxi, como recentemente descrito, também reagido com um segundo material (B), que é reativo com grupos hidroxila em uma pluralidade de moléculas de composto (A), porém que não é reativo com os grupos carbamato ou uréia no composto (A). Por exemplo, o composto (B) pode ser um poliisocianato, especialmente um isocianato, particularmente o isocianurato de diisocianato de isoforona. Novamente, o composto (2) é preferivelmente ϵ -caprolactona.

30 Em ainda outra modalidade, uma composição de revestimento transparente pode incluir um material funcional de carbamato ou funcional de

uréia, que é o produto de reação de um primeiro material (A), que é preparado por reação de (1) um composto compreendendo um grupo carbamato primário ou uréia primário e um grupo hidroxila e (2) uma lactona ou um ácido carboxílico de hidróxi, como recentemente descrito, também reagido com um segundo material ou materiais (B), que convertem um grupo hidroxila no produto de reação para um grupo carbamato, ou um componente compreendendo um grupo que é reativo com o grupo hidroxila e um grupo carbamato ou uréia ou grupo que possa ser convertido em carbamato ou uréia. O grupo hidroxila pode ser reagido, por exemplo, sem limitação, com monoisocianatos tal como isocianato de metila e isocianato de butila, que reage para formar um grupo carbamato secundário; ácido ciânico (que pode ser formado pela decomposição térmica de uréia), que reage com grupos hidroxilas para formar um grupo carbamato primário; ou fosgene, seguido por reação com amônia (grupo carbamato primário) ou uma amina primária (grupo carbamato secundário).

Em outra modalidade, a composição de revestimento transparente pode incluir um material funcional de carbamato ou funcional de uréia, que é o produto de reação de (1) um primeiro material, que é o produto de reação de uma mistura incluindo pelo menos um poliisocianato e um agente de extensão de cadeia contendo hidrogênio ativo com (2) um composto compreendendo um grupo que é reativo com o referido primeiro material e um grupo carbamato ou grupo que pode ser convertido em carbamato. Os exemplos adequados do material (1) incluem, sem limitação, o produto de reação de uma mistura, incluindo pelo menos um dentre um diisocianato, triisocianato, isocianurato ou biureto deste, mistura de tais compostos, e pelo menos um agente de extensão de cadeia selecionado de 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetilol, 2-etil-1,6-hexanodiol, 3-hidróxi-2,2-dimetilpropil 3-hidróxi-2,2- dimetilpropionato, 1,4-butanodiol, e misturas destes. Os exemplos adequados de composto (2) incluem, sem limitação, carbamato de hidroxietila, carbamato de hidroxibutila, carbamato de hidroxipropila, e combinações destes.

A composição de revestimento de camada transparente também

inclui um ou mais reticuladores de aminoplasto. Os reticuladores úteis incluem, sem limitação, os materiais tendo grupos metilol ou metilalcóxi ativos. Os exemplos de tais compostos de agente de cura incluem reticuladores de formaldeído de melamina, incluindo resina de formaldeído de melamina monomérica ou polimérica e resina de formaldeído de melamina parcialmente ou completamente alquilada, resinas de uréia, e uréias de metilol tal como resina de formaldeído de uréia, uréias de alcóxi tal como resina de formaldeído de uréia butilada.

Em certas modalidades, o reticulador de aminoplasto pode ser pelo menos cerca de 5 %, mais preferivelmente pelo menos cerca de 10 % em peso do veículo não-volátil. "Veículo não-volátil" refere-se aos componentes de formação de película. Também é preferido para o reticulador de aminoplasto ser até cerca de 40 %, mais preferivelmente até cerca de 30 % em peso do veículo não-volátil. Em certas modalidades, o reticulador pode ser de cerca de 5 % a cerca de 40 %, mais preferivelmente de cerca de 10 % a cerca de 35 %, e ainda mais preferivelmente de cerca de 15 % a cerca de 35 % em peso do veículo não-volátil.

A composição de revestimento de camada transparente pode incluir um catalisador para realçar a reação de cura. Por exemplo, especialmente quando melaminas monoméricas são usadas como um agente de cura, um catalisador de ácido forte pode ser utilizado para realçar a reação de cura. Tais catalisadores são bem conhecidos na técnica e incluem, sem limitação, ácido p-tolueno sulfônico, ácido dinonilnaftaleno dissulfônico, ácido dodecilbenzenossulfônico, fosfato de fenila ácido, maleato de monobutila, fosfato de butila, e éster de fosfato de hidróxi. Os catalisadores de ácido forte são geralmente bloqueados, por exemplo, com uma amina.

Um solvente ou solventes podem ser utilizados na composição de revestimento usada na prática da presente invenção. Em geral, o solvente pode ser qualquer solvente orgânico e/ou água. Em uma modalidade preferida, o solvente inclui um solvente orgânico polar. Mais preferivelmente, o solvente inclui um ou mais solventes orgânicos selecionados de solventes alifáticos polares ou solventes aromáticos polares. Ainda mais preferivelmen-

te, o solvente inclui uma cetona, éster, acetato, amida aprótica, sulfóxido aprótico, amina aprótica, ou uma combinação de quaisquer destes. Os exemplos de solventes úteis incluem, sem limitação, metil cetona etil, metil isobutil cetona, acetato de m-amila, éter-acetato de butil de etileno glicol, acetato de monometil éter de propileno glicol, xileno, N-metilpirrolidona, combinações de hidrocarbonetos aromáticos, e misturas destes. Em outra modalidade preferida, o solvente é água ou uma mistura de água com pequenas quantidades de co-solventes.

A composição de revestimento, de acordo com a invenção, é útil como o revestimento transparente de um compósito de revestimento automotivo de cor transparente. Os agentes adicionais, por exemplo, tensoativos, estabilizadores, agentes umectantes, agentes de controle de reologia, agentes dispersantes, promotores de adesão, absorventes UV, estabilizadores leves de amina impedida, etc, podem ser incorporados na composição de revestimento.

As composições de revestimento podem ser revestidas no artigo por quaisquer das várias técnicas bem conhecidas na técnica. Estes incluem, por exemplo, revestimento por *spray*, revestimento por imersão, revestimento por rolo, revestimento por cortina, e similares. Para painéis de carroceria automotiva, o revestimento por *spray* é preferido.

A composição de revestimento, de acordo com a invenção, é usada como o revestimento transparente compósito de revestimento de uma cor mais transparente. A composição de revestimento de base pigmentada sobre a qual é aplicada, pode ser quaisquer dos vários tipos bem conhecidos na técnica, e não requerem explicação em detalhes nesta. Os polímeros conhecidos na técnica para serem úteis em composições de revestimento de base incluem acrílicos, vinilas, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquídicos, e polissiloxanos. Os polímeros preferidos incluem acrílicos e poliuretanos. Em uma modalidade preferida da invenção, a composição de revestimento de base também utiliza um polímero acrílico funcional de carbamato. Os polímeros de revestimento de base podem ser termoplásticos, porém são preferivelmente reticuláveis e compreendem um ou mais tipos de grupos

funcionais reticuláveis. Tais grupos incluem, por exemplo, grupos hidróxi, isocianato, amina, epóxi, acrilato, vinila, silano, e acetoacetato. Estes grupos podem ser mascarados ou bloqueados de um tal modo que eles fiquem des-
bloqueados e disponíveis para a reação de reticulação sob as condições de
5 cura desejadas, temperaturas geralmente elevadas. Os grupos funcionais reticuláveis úteis incluem grupos hidróxi, epóxi, ácido, anidreto, silano, e acetoacetato. Os grupos funcionais reticuláveis preferidos incluem grupos funcionais de hidróxi e grupos funcionais de amino.

Os polímeros de revestimento de base podem ser auto-
10 reticuláveis, ou podem requerer um agente de reticulação separado, que é reativo com os grupos funcionais do polímero. Quando o polímero compreende grupos hidróxi funcional, por exemplo, o agente de reticulação pode ser uma resina de aminoplasto, isocianato e isocianatos bloqueados (incluindo isocianuratos), e agentes de reticulação funcionais de ácido ou anidreto.

15 A composição de revestimento de camada transparente pode ser aplicada umidade-sobre-umidade sobre uma composição de revestimento de camada de base como é amplamente feito na indústria. As composições de revestimento descritas aqui são preferivelmente submetidas às condições para curar as camadas de revestimento. Embora vários métodos de
20 cura possam ser usados, a cura térmica é preferida. Geralmente, a cura térmica é efetuada expondo-se o artigo revestido à temperaturas elevadas fornecidas principalmente por fontes de calor radioativo, geralmente temperaturas entre 90 °C e 180 °C. Em certas modalidades, a temperatura de cura pode ser entre 115 °C e 150 °C, e tipicamente temperaturas entre 115 °C e
25 140 °C são usadas para um sistema catalisado de ácido bloqueado. Para um sistema catalisado de ácido bloqueado, a temperatura de cura tipicamente pode ser entre 80 °C e 100 °C. O tempo de cura variará dependendo dos componentes particulares usados, e parâmetros físicos, tais como as espessuras das camadas; entretanto, os tempos de cura típicos variam de 15 a 60
30 minutos, e mais geralmente 15 a 25 minutos para sistemas catalisados de ácido bloqueado e 10 a 20 minutos para sistemas catalisados de ácido desbloqueado. Os tempos de cura também podem ser expressados como tem-

po após a temperatura do metal alcançar a temperatura de cozimento ("temperatura do metal"). Por exemplo, o tempo de cura pode ser durante 5 a 30 minutos, preferivelmente 10 a 20 minutos, na temperatura de metal.

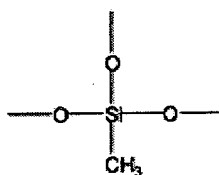
Em um método para reparo da camada de revestimento transparente de um revestimento automotivo, a camada de revestimento transparente é lixada, se necessário, para remover um defeito, em seguida uma composição de revestimento de camada transparente da invenção é aplicada sobre pelo menos uma porção da camada de revestimento transparente para formar uma segunda camada de revestimento transparente, que é então curada. A segunda camada de revestimento transparente pode ser curada de 15 minutos a 129,44 °C a 30 minutos a 148,88 °C (300 °F), já mencionado. A composição de revestimento transparente da invenção oferece melhora significativa na adesão quando aplicada sobre a primeira camada de revestimento transparente curada.

A invenção é ilustrada pelos seguintes exemplos. Os exemplos são meramente ilustrativos e de, nenhuma maneira, limitam o escopo da invenção como descrito e reivindicado. Todas as partes são partes em peso, a menos que de outro modo notado.

Exemplos

Exemplo	1	2	3	4	5
R10CG069	320g	320g	320g	320g	320g
Resina de siloxano	0,0	0,11	0,22	0,67g	1,12g
Adesão	falha	falha	falha	aprovado	aprovado

As composições de revestimento transparente foram preparadas como mostrado na tabela acima utilizando-se R10CG069 (lote 101319739), um produto comercial de BASF Corporation, e adicionando uma resina não-linear de siloxano (69,5 % de resina de siloxano funcional de carbinol N.V. em Aromatic 100, 25 por cento em mol - $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2((\text{CH}_2)_2(\text{CH}_3)_2\text{OH})$, 72,7 por cento em mol ,



-OSi(CH₃)₂O-) de equilíbrio.

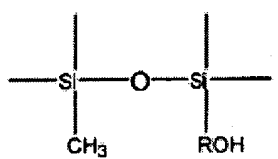
O teste de adesão foi realizado como segue. Painéis eletrorrevestidos de 10,16X30,48 cm (Cathogard 310B) foram iniciados com iniciador de pó G27AM127 de BASF Corp. Os painéis foram então revestidos por revestimento de base com R174KW502 de BASF Corp e estimulados durante 5 minutos em temperatura ambiente antes do revestimento transparente. O compósito de revestimento de base-revestimento transparente foi então cozido durante 20 minutos em temperatura de metal a 140,55°C (285°F). Após cozimento, o painel foi novamente revestido por revestimento transparente e cozido durante 20 minutos a 140,55°C (285°F). Após resfriar, o painel foi riscado com uma ferramenta de hachuramento de 1 mm. A fita adesiva Scotch Brand 898 foi aplicada sobre a área arranhada e extraída. Se algum do segundo revestimento de camada transparente foi removido do primeiro revestimento, o resultado foi registrado como falha. Se nenhum foi removido, o resultado foi registrado como aprovado.

Os exemplos 4 e 5 foram aprovados no teste de adesão.

A descrição da invenção é meramente exemplar e naturalmente e, desse modo, as variações que não se afastam do objetivo da invenção são pretendidas a estar dentro do escopo da invenção. Tais variações não devem ser consideradas como um afastamento do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento compreendendo um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto, em que a resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol inclui uma estrutura

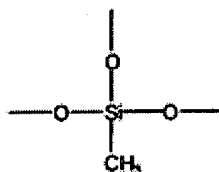


em que R é um radical hidrocarbila tendo ≤ 5 átomos de carbono e em que o referido revestimento é uma composição de revestimento de camada transparente.

2. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 1, em que R é um radical hidrocarbila tendo três átomos de carbono.

3. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 2, em que R é $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

4. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 2, em que a resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol compreende pelo menos cerca de 20 por cento em mol de unidades de monômero tendo uma estrutura



5. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 1, compreendendo de cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso da resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol.

6. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 1, em que o material de formação de película funcional de carbamato compreende um polímero acrílico tendo grupos carba-

mato.

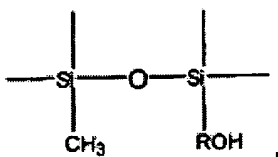
7. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 1, em que o material de formação de película funcional de carbamato compreende um material funcional de carbamato que é o produto de reação de (1) um composto compreendendo um grupo carbamato primário e um grupo hidroxila e (2) um composto que é reativo com grupos hidroxila em uma pluralidade de moléculas do composto (1), porém que é não reativo com os grupos carbamato no composto (1).

8. Composição de revestimento de camada transparente de acordo com a reivindicação 1, em que o agente de reticulação de aminoplasto compreende uma resina de formaldeído de melamina.

9. Método de reparar uma área de revestimento de camada transparente automotivo, compreendendo: preparar o revestimento de camada transparente automotivo aplicando e restabelecendo a composição de revestimento de camada transparente compreendendo um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto e

na área do revestimento de camada transparente automotivo a ser reparada, aplicando-se uma segunda camada de composição de revestimento de camada transparente compreendendo um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de siloxano funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto e restabelecendo a segunda camada.

10. Método de acordo com a reivindicação 9, em que a resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol inclui uma estrutura

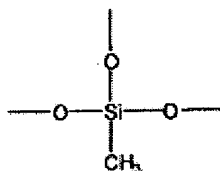


em que R é um radical hidrocarbila tendo três átomos de carbono.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, em que R é —

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$.

12. Método de acordo com a reivindicação 10, em que a resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol compreende pelo menos cerca de 20 por cento em mol de unidades de monômero tendo uma estrutura



5

13. Método de acordo com a reivindicação 9, compreendendo de cerca de 0,1 a cerca de 20 por cento em peso da resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol.

RESUMO

Patente de Invenção: **"REVESTIMENTOS DE CAMADA TRANSPARENTE COM RESINA DE SILOXANO FUNCIONAL DE CARBINOL"**.

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento de camada transparente que contém um material de formação de película funcional de carbamato, uma resina de siloxano não-linear, funcional de carbinol, e um agente de reticulação de aminoplasto. A composição de revestimento transparente fornece excelente adesão de reparo por cozimento elevado de uma camada de revestimento de reparo sobre o revestimento de camada transparente.