

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.294

REQUERENTE: ROHM AND HAAS COMPANY, norte-americana, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para a preparação de composições de revestimento à base de água para superfícies exteriores"

INVENTORES: Charles Edward Warburton, Jr.,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 27 de Dezembro de 1989, sob o N.º.: 457,668

4.

ROHM AND HAAS COMPANY

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO
À BASE DE ÁGUA PARA SUPERFÍCIES EXTERIORES"**

A presente invenção diz respeito a composições de revestimento à base de tintas de água para superfícies exteriores, que, depois da aplicação, desenvolvem rapidamente uma resistência à lavagem pela água da chuva. Estas composições compreendem uma dispersão aquosa de polímero de látex insolúvel em água e uma solução flocculante. Quando se comparam com as tintas à base de solventes, as tintas à base de água têm a vantagem de originar menores emissões de solventes tóxicos e da fácil limpeza do local e do equipamento de aplicação de pintura. No entanto, as tintas à base de água são vulneráveis a danos provocados por água durante e imediatamente depois da aplicação.

Imediatamente depois da aplicação, os mastiques para telhados à base de tintas de água são particularmente vulneráveis à lavagem devido à precipitação de água da chuva não prevista. Existe uma necessidade substancial de mastiques para telhados à base de tintas de água e de outros produtos de revestimento à base de água que resistam à lavagem imediatamente depois da aplicação ou ao fim de muito pouco tempo após a aplicação. Esta

4.

propriedade é referida como resistência à lavagem precoce.

Na patente de invenção norte-americana US-A-4571415, às composições de mastique para telhados adiciona-se um sal solúvel em água de um ião complexo polivalente que tem ligandos lábeis voláteis tais como o ião complexo de zinco e amônio. Acredita-se que a resistência à lavagem precoce resulta da precipitação do ião metálico polivalente dos polímeros aniônicos utilizados para dispersar os pigmentos e que os iões metálicos polivalentes fiquem disponíveis para essa precipitação quando o ião metálico complexo é desviado através dos vários equilíbrios que o ligam ao ião metálico. O ligando, por exemplo, acredita-se que seja perdido pela superfície da tinta ou da massa de calafetagem para a atmosfera, depois de aplicada.

Há alguns problemas com a incorporação do agente floculante na composição de mastique para telhados antes de ele ser aplicado no telhado, como na patente de invenção norte-americana US-A-4571415. O bicarbonato de zinco-tetramina necessita de valores elevados do pH na formulação (por exemplo, 10) a fim de manter a sua estabilidade durante a armazenagem. Também constitui uma objecção o seu cheiro a amoníaco. O emprego de um agente floculante fortemente catiônico é evitado porque a estabilidade coloidal tem de ser mantida até se aplicar o mastique. Isso necessita um agente floculante latente, cuja acção necessariamente tem de ser atrasada em certo grau.

4.

Na patente de invenção norte-americana US-A-4386992, utiliza-se um agente gelificante copulverizado para aumentar a resistência de ligação inicial de um adesivo, tal como acontece quando se liga uma espuma de poliuretano com a chapa de aço do tecto de um automóvel.

Na patente de invenção norte-americana US-A-3823024, descreve-se um revestimento de protecção temporária que é facilmente retirável. Este revestimento é obtido pulverizando uma corrente de látex e uma corrente de agente coagulante sobre uma superfície conjuntamente com um agente que facilita a desligação.

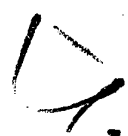
De acordo com a presente invenção, proporciona-se uma tinta resistente à lavagem, que compreende uma dispersão anionicamente estabilizada de látex insolúvel em água e de um polímero catiónico quaternário. Os dois componentes são armazenados separadamente e pulverizados sobre a superfície em que é feita a aplicação para formar o revestimento final. O polímero catiónico quaternário é preferivelmente copulverizado com o mastique aniônico do telhado. O polímero catiónico quaternário preferido é resina de poliamida/epicloridrina.

Quando as duas correntes se misturam, o polímero catiónico quaternário floclula o mastique aniônico do telhado com o fim de provocar o endurecimento rápido que evita a lavagem. O agente floclulante não se mistura com o mastique do telhado antes da

utilização, o que evita problemas de estabilidade em armazenagem. Ao contrário dos mastiques para telhados que contêm complexo de zinco, não é necessário esperar que aconteça a perda de amoníaco (descida do pH) do revestimento para a floculação começar. Surpreendentemente, a resistência dos revestimentos secos à água é muito melhor com a resina de poliamida/epicloridrina do que com o complexo de zinco.

POLÍMERO ANIÔNICO

Preparam-se as dispersões aquosas de polímero de látex insolúvel em água utilizado nas composições de acordo com a presente invenção por polimerização em emulsão. As técnicas de polimerização em emulsão são bem conhecidas na técnica e são discutidas pormenorizadamente em D. C. Blackey "Emulsion Polymerization", (Wiley, 1975). Para preparar os polímeros de látex das presentes composições, pode utilizar-se qualquer mistura de monómeros que origine um polímero de látex insolúvel em água que seja dispersável em água. Por exemplo, pode empregar-se como monómero acetato de vinilo que, em si próprio, tem uma solubilidade em água apreciável, enquanto os homopolímeros de acetato de vinilo são insolúveis em água. Preferem-se os monómeros acrílicos tais como os ésteres de alquilo do ácido acrílico e do ácido metacrílico. Os exemplos de monómeros acrílicos que podem ser utilizados para preparar os polímeros de látex de acordo com a presente



invenção incluem os ésteres de (C₁-C₈)-alquilo do ácido acrílico e os ésteres de (C₁-C₈)-alquilo do ácido metacrílico, tais como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de n-octilo, acrilato de sec.butilo, metacrilato de isobutilo e metacrilato de ciclopropilo.

Na preparação dos polímeros de emulsão usados nas composições de acordo com a presente invenção, podem também utilizar-se quantidades menores de monômeros alfa,beta-etilenicamente insaturados com uma apreciável solubilidade em água, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, acrilamida e metacrilamida. Como se sabe na técnica, a copolimerização destes monômeros solúveis em água com monômeros insolúveis em água confere muitas vezes propriedades desejáveis ao copolímero resultante, como por exemplo estabilidade do látex a longo prazo, dispersabilidade e aumento da adesão a substratos específicos.

Os monômeros acídicos que podem ser utilizados na preparação das emulsões empregadas na presente invenção são ácidos alfa,beta-monoetilenicamente insaturados, tais como ácido maleico, fumárico, aconítico, crotônico, citracônico, acriloxi-propiónico e oligômeros superiores de ácidos acrílico, metacrílico e itacônico. Outros exemplos de monômeros acídicos monoetilenicamente

4.

insaturados que podem ser copolimerizados para formar os polímeros de acordo com a presente invenção insolúveis em água são ésteres parciais de ácidos dicarboxílicos alifáticos insaturados e, particularmente, os semi-ésteres de alquilo desses ácidos. São exemplos desses ésteres parciais os semi-ésteres de alquilo do ácido itacônico, ácido fumárico e ácido maleico, em que o grupo alquilo contém um a seis átomos de carbono. Os membros representativos deste grupo de compostos incluem itaconato ácido de metilo, itaconato ácido de butilo, fumarato ácido de etilo, fumarato ácido de butilo e maleato ácido de metilo.

Os polímeros de emulsão podem conter um monômero aromático alfa,beta-etilenicamente insaturado como estireno, vinil-tolueno, 2-bromo-estireno, o-bromo-estireno, p-cloro-estireno, o-metoxi-estireno, p-metoxi-estireno, éter alil-fenílico, éter alil-tolílico e alfa-metil-estireno.

Os polímeros de emulsão de acordo com a presente invenção podem conter um monômero hidrofílico não ionogênico polar ou polarizável, tal como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cis-crotononitrilo, trans-crotononitrilo, alfa-ciano-estireno, alfa-cloro-acrilonitrilo, éter etil-vinílico, éter isopropil-vinílico, éter isobutil-vinílico e éter butil-vinílico, éter dietilenoglicol-vinílico, éter decil-vinílico, acetato de vinilo, (met)acrilatos de hidroxi-alquilo, tais como metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de



3-hidroxi-propilo, acrilato de butanodiol, acrilato de 3-cloro-2-hidroxi-propilo, acrilato de 2-hidroxi-propilo, metacrilato de 2-hidroxi-propilo e vinil-tióis, tais como metacrilato de 2-mercapto-propilo, metacrilato de 2-sulfo-etilo, vinil sulfureto de metilo e vinil-sulfureto de propilo.

Os polímeros de emulsão de acordo com a presente invenção podem conter um éster monomérico de vinilo em que o agrupamento ácido do éster é escolhido dos ácidos aromáticos e (C₁-C₁₈)-alifáticos. Exemplos desses ácidos incluem os ácidos fórmico, acético, propiônico, n-butírico, n-valérico, palmítico, esteárico, fenil-acético, benzóico, cloro-acético, dicloro-acético, gama-cloro-butírico, 4-clorobenzóico, 2,5-dimetil-benzóico, o-toluico, 2,4,5-trimetoxi-benzóico, ciclobutano-carboxílico, ciclo-hexano-carboxílico, 1-(p-metoxi-fenil)-ciclo-hexano-carboxílico, 1-(p-tolil)-1-ciclopentano-carboxílico, hexanóico, mirístico e p-toluico.

A mistura de monómeros pode também incluir monómeros multifuncionais, tais como metacrilato de alilo, divinil-benzeno, dimetacrilato de dietilenoglicol, dimetacrilato de etilenoglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,3-butilenoglicol, triacrilato de trimetilol-propano e trimetacrilato de trimetilol-propano.

4.

As técnicas de polimerização de emulsão convencionais podem ser empregadas para preparar os polímeros utilizados nas composições de acordo com a presente invenção. Assim, os monômeros podem ser emulsionados com um agente dispersante aniônico ou não iônico, de que se pode utilizar cerca de 0,5 % a 10 % em peso em relação ao peso dos monômeros preparados. Os monômeros acídicos são solúveis em água e servem assim como agentes dispersantes que auxiliam o emulsionamento dos outros monômeros utilizados. Pode usar-se um agente iniciador de polimerização do tipo de radicais livres, como, por exemplo, persulfato de amônio ou persulfato de potássio, sozinho ou em associação com um agente acelerador, como metabissulfito de potássio ou tiosulfato de sódio. O agente iniciador e o agente acelerador, vulgarmente designados por catalisadores, podem ser utilizados em proporções compreendidas entre 0,5 % e 2 % de cada um deles com base no peso dos monômeros a ser copolimerizados. Podem usar-se processos térmicos e redox. A temperatura de polimerização pode variar desde a temperatura ambiente até 90° C ou superior, como é convencional. Podem usar-se processos descontínuos, de adição gradual, contínuos e de andares múltiplos.

Os exemplos de agentes emulsionantes que são apropriados para o processo de polimerização das emulsões utilizadas de acordo com a presente invenção incluem sais de metais alcalinos e sais de amônio de alquilo, arilo, alcarilo e aralquil-sulfonatos, sulfatos e poliéter-sulfatos; os correspondentes

fosfatos e fosfonatos; e ácidos gordos alcoxilados, ésteres, álcoois, aminas, amidas; e alquil-fenóis.

Para controlar a massa molecular do polímero na mistura em polimerização, são muitas vezes desejáveis agentes de transferência da cadeia, que incluem mercaptanos, polimercaptanos e compostos poli-halogenados.

Os ligantes de látex poliméricos apropriados estão comercialmente disponíveis num certo número de vendedores. A quantidade relativa do látex de polímero utilizada nas composições de acordo com a presente invenção depende da aplicação pretendida. Em geral, a proporção em peso de pigmento inorgânico para agente ligante pode variar entre 1/1 e cerca de 5/1, preferivelmente entre cerca de 1/1 e 4/1. No caso de mastiques para telhados, pode utilizar-se uma proporção de pigmento para agente ligante compreendida entre cerca de 1/1 e 3/1, sendo preferida uma proporção igual a cerca de 2/1. É desejável manter a concentração em volume de pigmento abaixo da concentração crítica em volume do pigmento, como é bem conhecido na técnica de revestimentos.

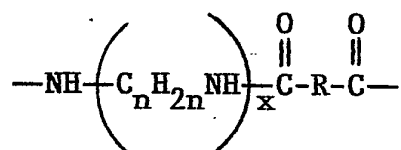
Para mastiques, massas de vidraceiro ou vedantes baseados em látex aquoso de acordo com a presente invenção, o teor total de sólidos pode variar entre cerca de 50 e cerca de 90 % em peso, preferivelmente entre cerca de 60 e cerca de 85 %. O teor de sólidos é mantido o mais alto possível, desde que se

4.

consiga atingir uma consistência útil.

POLÍMERO CATIONICO

O polímero catiónico preferido é resina de poliamida-epicloridrina. As resinas de poliamida/epicloridrina preparam-se geralmente por meio da reacção entre um ácido dicarboxílico e uma polialquileno-poli-amida para formar uma poliamida de cadeia comprida solúvel em água que contém unidades repetidas de fórmula geral



na qual os símbolos n e x representam, cada um deles, o número 2 ou maior, preferivelmente compreendida entre 2 e 4; e o símbolo R representa um radical orgânico bivalente de ácido dicarboxílico.

Em seguida, faz-se reagir esta poliamida de cadeia comprida com epicloridrina para formar uma resina termo-endurecível catiónica solúvel em água. A resina de poliamida/epicloridrina está comercialmente à venda como resina "Polycup" na firma Hercules, Inc.. Soluções de diferentes níveis de sólidos são vendidas sob diferentes números de produtos, por exemplo, Polycup 172 ou Polycup 1884.

4.

A proporção de agente floculante na formulação de mastique para telhados é importante. A percentagem de sólidos da resina de agente floculante com base na formulação total do mastique para telhados deve estar compreendida entre 0,3 % e 5 %, preferivelmente entre 0,5 % e 3 % em peso. A proporção depende da estabilidade da formulação de mastique para telhado, sendo necessária uma maior quantidade de resina de poliamida/epicloridrina se o mastique para o telhado for mais estável à floculação. Quando se aplica o revestimento com taxas de pulverização maiores, é geralmente necessária uma maior proporção de agente floculante para produzir um endurecimento rápido porque o revestimento pode não secar suficientemente entre as passagens de uma pistola de pulverização. Consequentemente, é necessária uma acção floculante mais forte para evitar o escoamento leitoso quando água incide no revestimento. Se se utilizar demasiadamente pouco agente floculante, o mastique para o telhado não flocula no grau suficiente. Se se utilizar uma quantidade demasiadamente grande de agente floculante, o líquido da solução floculante pode reduzir o teor global de sólidos da mistura num grau tal que provoque o escoamento leitoso do revestimento. Por outras palavras, a acção de diluição da água que solubiliza a poliamida/epicloridrina pode vencer a acção floculante da resina de poliamida/epicloridrina. Portanto, é desejável uma solução de poliamida/epicloridrina com um elevado teor de sólidos para minimizar a diluição do revestimento final mas os sólidos não devem estar presentes numa quantidade de tal maneira elevada que não se consiga

realizar a boa atomização e mistura.

Em geral, o nível de sólidos do agente flocculante é menor do que o nível de sólidos das formulações de masticue para telhado. Os sólidos da solução de resina de poliamida/epicloridrina podem variar entre 10 % até ao limite de solubilidade da resina, preferivelmente entre 15 % e 40 %.

A resina de poliamida/epicloridrina é preferivelmente uma solução aquosa. Dissolventes orgânicos, como por exemplo isopropanol, podem substituir total ou parcialmente a água desde que se mantenha a solubilidade. Podem usar-se outros polímeros catiónicos quaternários mas prefere-se a poliamida/epicloridrina.

MÉTODO DE APLICAÇÃO

Preferivelmente, o agente flocculante e o masticue para o telhado são aplicados simultaneamente ao substrato. De acordo com uma forma de realização, o agente flocculante e o masticue para o telhado são, cada um deles, pulverizados sob a forma de correntes convergentes ou sobre postas e misturadas no estado de neblina quando aplicados ao substrato. A máquina de pulverização particular utilizada para aplicar o revestimento de acordo com outra forma de realização não é crítica e inclui qualquer máquina que pode pulverizar tanto o agente flocculante como a

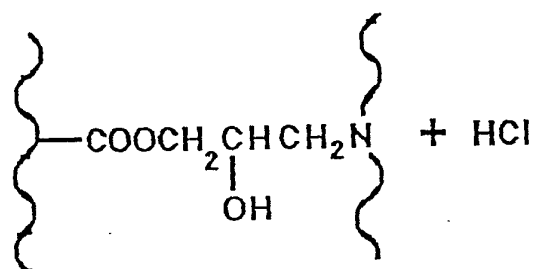
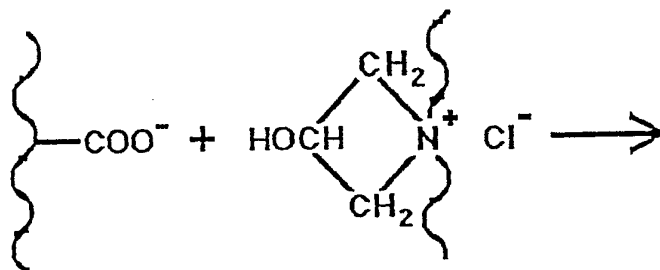
4.

formulação de mastique para telhado de modo que as áreas de pulverização se sobreponham. Por exemplo, podem usar-se duas pistolas de pulverização se forem reguladas de tal modo que ambas as áreas de pulverização se sobreponham ou pode usar-se uma pistola de pulverização que tenha dois injectores de pulverização (por exemplo, pistola de pulverização de vários componentes Binks Modelo 69GW, da firma Binks Manufacturing Co., Franklin Park, Illinois, Estados Unidos da América). Como variante, o agente floculante e a formulação de mastique para o telhado podem ser misturados internamente e pulverizados com uma única pistola de pulverização.

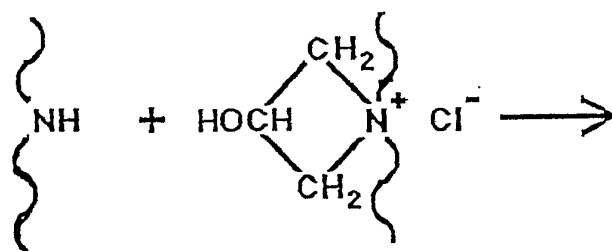
Como uma variante para a copulverização simultânea, a solução de resina de poliamida/epicloridrina pode ser pulverizada como uma segunda demão por cima do primeiro revestimento de mastique do telhado.

Admite-se que a resina catiónica de poliamida/epicloridrina flocule o polímero em emulsão disperso anionicamente e pigmentos para formar agregados ou aglomerados que são demasiadamente grandes para serem transportados para fora por meio da água da chuva que choca ou orvalho intenso. Depois da remoção da água, a resina de poliamida/epicloridrina pode reagir lentamente com grupos carboxilo presentes na emulsão de polímero para melhorar a resistência à água

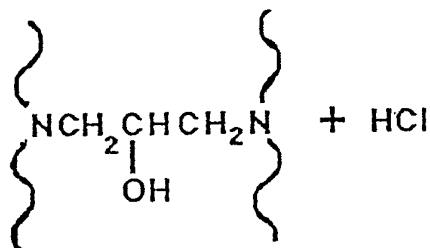
7.



A resina de poliamida/epicloridrina pode também reagir consigo própria de modo a eliminar a carga iônica e reduzir a hidrofiliçidade :



(amina livre noutra cadeia de resina)



4.

PIGMENTOS E ADITIVOS

Tal como é utilizada na presente memória descritiva e nas reivindicações, a palavra "pigmento" refere-se a materiais inorgânicos que são utilizados para conferir qualidades estéticas e funcionais, tais como rútilo e anatase de dióxido de titânio, pigmento sintético como partículas de polímero e materiais inorgânicos que são usados para carregar as composições, como carbonato de cálcio ("cargas").

Os pigmentos encontram-se presentes em uma quantidade compreendida entre 10 % e 90 % em peso dos sólidos totais existentes na composição dependendo da consistência pretendida, da presença ou da ausência de agentes espessantes, da quantidade e da identidade do dissolvente utilizado, etc.. Os pigmentos apropriados incluem dióxido de titânio sob a forma de rútilo e anatase, calcite, calcário, mica, talco, fibra ou pó de amianto, terra de diatomáceas, barites, alumina, farinha de ardósia, silicato de cálcio, argila, sílica coloidal, carbonato de magnésio, silicato de magnésio, óxido de zinco, etc.. As quantidades de dissolvente, caso seja empregado, pigmento e sólidos de polímero são tais que se confira às composições de massa de vidraceiro uma consistência semelhante a massa. Os mastiques para telhado têm uma consistência ligeiramente mais fina e uma viscosidade aproximadamente compreendida dentro do intervalo de 80 - 120 K. O.

O pigmento utilizado nas composições de acordo com a presente invenção pode ser dispersado usando equipamento de dispersão de alta velocidade, tal como um dispersador Cowles. Como um agente auxiliar de dispersão e auxiliar de estabilização da dispersão, utiliza-se um polímero aniônico, tal como poliacrilato ou polifosfato. Como agentes dispersantes, preferem-se copolímeros de ácido acrílico e/ou de ácido metacrílico com acrilatos de alquilo inferior. Em outra forma de realização preferida, utiliza-se tripolifosfato de sódio para dispersar os pigmentos inorgânicos. A quantidade de agente dispersante utilizada depende da área superficial do pigmento empregado por unidade de volume da composição. A quantidade é facilmente determinável pelos especialistas na matéria utilizando técnicas convencionais.

Os agentes dispersantes aniônicos que podem ser usados são materiais poliméricos carregados anionicamente empregados para dispersar os materiais inorgânicos utilizados como pigmento ou como carga de composições de revestimento, mastique para telhado, massas de vidraceiro ou vedantes de acordo com a presente invenção. O tripolifosfato de sódio (CAS Reg. Nº 7758-29-4) é um agente dispersante aniônico preferido, tal como acontece com o tripolifosfato de potássio. Os poliacrilatos são também agentes dispersantes preferidos e a combinação de poliacrilatos e de polifosfatos é especialmente preferida. Podem ser utilizados outros tipos de fosfatos "condensados", isto é, ortofosfatos polimerizados desidratados em que a proporção de H₂O

4.

para P_2O_5 é menor do que 3 para 1. Podem usar-se polímeros sulfonados, incluindo policondensados sulfonados de naftaleno/formaldeído, polimaleatos, dispersantes derivados de produtos naturais, como, por exemplo, tanino, ligninas, alginatos, gluconatos, glucósidos e fosfonatos orgânicos que incluem metileno-fosfonatos. O tipo particular e a quantidade de agente dispersante empregado podem depender dos tipos de pigmentos e dos graus escolhidos e graus particulares de certos pigmentos, por exemplo, dióxido de titânio, encontram-se comercialmente disponíveis sob a forma pré-dispersada.

As composições de acordo com a presente invenção podem ser espessadas utilizando os agentes espessantes de tintas convencionais, caso assim se pretenda. Por exemplo, podem utilizar-se agentes espessantes celulósicos tais como metil-celulose e hidroxietil-celulose. Também podem utilizar-se outros tipos de agentes espessantes e agentes modificadores da reologia, tais como emulsões alcalinas solúveis hidrofóbicas associativas. A quantidade de agente espessante empregada depende do tipo dos produtos de revestimento a serem preparados, da proporção de pigmento/agente ligante da composição, do tipo e do grau de agente espessante empregado, da técnica de aplicação utilizada, etc..

As composições de acordo com a presente invenção podem também incluir ingredientes de tintas de revestimento convencio-

4.

nais, tais como agentes preservantes do metal das embalagens, agentes antimicrobianos, agentes medicidas, agentes anticongelantes, agentes coalescentes, agentes anti-espumificantes, corantes, substâncias coradas, codissolventes, agentes plastificantes e agentes promotores da adesão.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona um conjunto de embalagens para preparar as composições, por exemplo composições de mastique, conjunto esse que compreende um recipiente que inclui a emulsão de polímero aniônico e outro recipiente que compreende o polímero catiónico quaternário.

Os Exemplos seguintes são descritos para ilustrar melhor a presente invenção. Estes Exemplos não devem ser considerados como limitando o âmbito da presente invenção que se descreve nas reivindicações.

EXEMPLOS

PREPARAÇÃO DOS POLÍMEROS DE LÁTEX

Os polímeros de látex utilizados, Rhoplex EC-1895 e Rhoplex EC-1791, são mastiques para telhados acrílicos comercializados pela firma Rohm and Haas Company, Filadélfia, Pa.,

4.

Estados Unidos da América. Foram preparados pelos processos de polimerização em emulsão habituais, semelhantes ao processo descrito na patente de invenção norte-americana US-A-4571415.

PREPARAÇÃO DE MASTIQUES PARA TELHADO

Prepararam-se mastiques para telhado utilizando as técnicas de fabricação de tintas comuns, de acordo com as formulações indicadas abaixo.

FORMULAÇÃO DE MASTIQUE PARA TELHADOS ARM 95-3

Parte moída

<u>Ingrediente</u>	<u>Função</u>	<u>Peso (g)</u>
Água	Veículo	140,0
Hidroxietil-celulose (Natrosol 250 MXR)	Agente espessante	3,5
Etilenoglicol	Agente coalescente	25,6
Foamaster VL	Agente anti-espuma	4,0
KTPP	Agente dispersante de polifosfato	1,5
Carbono de cálcio (Duramite)	Pigmento/carga	532,9
Óxido de zinco (Kadox 515)	Pigmento reactivo/ agente estabilizante	59,2

4.

Dióxido de titânio (Tipure R-960)	Agente opaco/reflector	88,8
Rhoplex EC-1895 (62,5%) Emulsão polimérica aniônica	Agente ligante	116,4

Natrosol-Hercules, Inc., Wilmington, De. Foamaster VL-Process
Chemical Div., Diamond Shamond Chemicals Co., Morristown, N. J.
Duramite-Thompson-Weiman & C., Cartersville, Ga. Kadox - New
Jersey Zinc, Bethlehem, Pa. Tipure-E. I. duPont de Nemours Co.,
Wilmington, De.; Rhoplex-Rohm & Haas Co., Philadelphia, Pa.
KTPP-FMC Corp., Philadelphia, Pa..

Combinaram-se os ingredientes acima mencionados e
moeram-se durante quinze minutos num dispersor de alta velocidade.
O produto moído foi diluído a pequena velocidade enquanto se
adicionavam os seguintes ingredientes.

4.

<u>Ingrediente de diluição</u>	<u>Função</u>	<u>Peso (g)</u>
Rhoplex EC-1895	Agente ligante	315,4
Texanol	Agente coalescente	7,8
Skane M-8	Agente mildicida	2,3
Foamaster VL	Agente anti-espuma	6,0
Água	Agente veicular	1,0
Hidróxido de amônio (28 %)	Agente de ajusta- mento do pH	7,1

Texanol-Eastman Kodak, Rocherter, N. Y. Skane-Rohm & Haas,
Philadelphia, Pa.

Propriedades

Proporção de pigmento para agente ligante	2,58/1,0
Concentração em volume de pigmento	48,0
Percentagem total de sólidos	73,1

4.

FORMULAÇÃO DE MASTIQUE PARA TELHADOS ARM 91-1

Parte moída

<u>Ingrediente</u>	<u>Função</u>	<u>Peso (g)</u>
Água	Agente veicular	16,0
Hidroxietil-celulose (Natrosol 250 MXR)	Agente espessante	140,74
Etilenoglicol	Agente coalescente	24,38
Nopco NXZ	Agente anti-espuma	1,90
KTPP	Agente dispersante de polifosfato	1,43
Tamol 850	Agente dispersante	4,76
Carbonato de cálcio (Duramite)	Carga de pigmento	422,72
Óxido de zinco (Kadox 515)	Pigmento reactivo/agente estabilizante	46,95
Dióxido de titânio (Tipure R-960)	Agente opaco/reflector	70,37

Nopco NXZ-Process Chemical Division, Diamond Shamrock Chemical
Co., Morristown, N. J..

Combinaram-se os ingredientes acima mencionados e moeram-se durante quinze minutos num dispersor de alta velocidade. Diluiu-se o produto moído a pequena velocidade com os seguintes ingredientes.

4.

Diluição :

<u>Ingrediente</u>	<u>Função</u>	<u>Peso (g)</u>
Rhoplex EC-1791 (55,0 %)	Agente ligante	470,59
Texanol	Agente coalescente	6,95
Skane M-8	Agente mildicida	2,10
Nopco NXZ	Agente anti-espuma	1,90
Hidróxido de amônio	Agente de ajustamento de pH	0,95

Mói-se durante 10 minutos adicionais.

Propriedades

Proporção de pigmento para agente ligante	2,08/1,0
Concentração em volume de pigmento	43,0
Percentagem de sólidos totais	66,9.

DESCRIÇÃO DE PROCEDIMENTOS E DE MÉTODOS DE ENSAIOAPLICAÇÃO POR PULVERIZAÇÃO

O pulverizador empregado foi uma pistola de pulverização de vários componentes Binks Modelo 69GW, com injetor de fluido 68, orifício de 2,74 milímetros (0,110 polegadas); injetor de ar 68PB; agulha de fluido 568; proporcionando 5,6 kg/cm²

4.

(80 psi) aos injectores de atomização; e geralmente 0,69 a 0,7 kg/cm² (9 a 10 psi) de pressão do copo. Variou-se a pressão do copo dependendo da viscosidade da formulação de mastique para o telhado, a fim de se conseguir o caudal pretendido. Os caudais foram determinados pulverizando para dentro de um frasco de polietileno de boca larga pesado durante um intervalo de tempo medido, repesando o copo e calculando o caudal em gramas por minuto. Prepararam-se revestimentos sobre painéis de aço com a espessura aproximada de 0,38 milímetro (15 milésimos de polegada) de espessura.

RESISTÊNCIA À LAVAGEM

Colocaram-se revestimentos em painéis de aço num copo de papel de 0,95 litro (32 onças) segundo um ângulo igual a cerca de 60 graus em relação à horizontal e suportados na parte superior. O revestimento recebeu duas demãos de um pulverizador industrial (Freshness Plus Plant & Garden Spritzer, Environmental Control International, 409 Washington Ave., P. O. Box 10126, Baltimore, Maryland, Estados Unidos da América) cada trinta segundos durante um período de cinco minutos. A distância entre o injector e o painel a revestir era igual a 203 a 254 milímetros (8 a 10 polegadas). O líquido que escorreu foi recolhido para observação e ensaio. Mediu-se a percentagem de transmissão da luz através da solução escorrida a 349 nm em comparação com um padrão

4.

de água destilada, usando um espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 38 UV/VIS.

ABSORÇÃO DE ÁGUA

Secaram-se as demãos de tinta na base exterior de um copo de papel de 118 mililitros (4 onças), com 45 mm de diâmetro e 4,8 mm de espessura, durante uma semana à humidade relativa de 75 % e, em seguida, secaram-se em estufa a 70° C durante três horas. Mergulharam-se os revestimentos de tinta secos em água desionizada, retiraram-se depois dos intervalos de tempo indicados, aplicou-se uma toalha de papel e pesou-se.

PASSAGEM DE ÁGUA

Este ensaio mede a resistência à passagem de água através de uma película com 0,51 milímetro (20 milésimos de polegada) de espessura de mastique do telhado durante cinquenta horas. Vagaram-se películas de mastique para o telhado em papel de libertação STK-104-M1 (Arhco, 1450 N. W. Ave. W. Chicagó, Illinois, Estados Unidos da América), um papel branco ligado revestido com polietileno e silicone. Secaram-se as películas durante sete dias, retiraram-se do papel de libertação, voltaram-se e secaram-se durante mais sete dias. O fundo foi retirado de uma lata de tinta

com 118 mililitros (1/4 de pinto). Colou-se uma película de mastique para o telhado seco na lata utilizando uma mistura nas proporções de 90/10 (peso/peso) de resina epóxico Epon 828 (Shell Chemical Co.) e trietileno-tetramina. Depois de a cola de epóxico ter endurecido, a película de tinta foi aperfeiçoada.

A lata e a película foram colocadas na parte superior de uma peça pesada de papel de filtro Fisher P4 com 90 milímetros de diâmetro e adicionaram-se 35 ml de água desionizada. Depois de cinquenta horas, repesou-se o papel de filtro para determinar qual a quantidade de água que tinha passado através da película de mastique do telhado.

Se a espessura da película não for exactamente igual a 0,051 mm (20 milésimos de polegada) normaliza-se o resultado para 0,051 mm (20 milésimos de polegada) multiplicando a espessura real da película em milésimos/20 milésimos.

EXEMPLO 1

Este Exemplo demonstra que a resina de poliamida/epicloridrina copulverizada pode evitar o escoamento leitoso quando o mastique do telhado é pulverizado com água enquanto está a secar.



Diluiu-se Polycup 1884 (poliamida/epicloridrina, Hercules, Inc.) com água até 18 % de sólidos e copulverizou-se em várias proporções com mastique para telhado ARM 95-3. Depois de secagem durante cinco minutos nas condições ambientes, pulverizou-se o revestimento com água desionizada para avaliar a resistência à lavagem. Os resultados encontram-se indicados no Quadro I por ordem decrescente de proporção de Polycup. Os "sólidos efectivos" que aparecem na lista correspondem à quantidade de água presente no revestimento global, isto é, os sólidos calculados com base na mistura de Polycup e ARM 95-3.

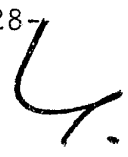
Quando o valor do teor de sólidos efectivos é inferior a cerca de 69 %, a água que se escoia é leitosa. Isto é assim porque a solução de Polycup adicionou demasiada água ao revestimento e evitou o assentamento (floculação e coalescência).

Havia uma gama óptima de proporções de Polycup que produzia um escoamento claro, 0,3 % a 1,9 %, com base em ARM 95-3 não aquoso. As maiores proporções de Polycup diluíam excessivamente o revestimento com água ("sólidos efectivos" menores).

QUADRO I

Mastique para o Telhado ARM 95-3 Copulverizado com Polycup 1884 (18 % de Sólidos)

<u>Proporção dos caudais de soluções (gramas/minuto)</u>	<u>% de sólidos de Polycup em ARM 95-3</u>	<u>Sólidos efectivos (%)</u>	<u>Aparecimento de escoamento</u>	<u>Tempo de secagem antes da pulverização</u>
47,5	6,8	61,1	quase opaco	10
47,5	3,5	66,1	muito nebuloso	10
47,5	2,4	68,1	muito nebuloso	10
27,8	1,9	69,1	transparente	5
18,4	1,7	69,5	transparente	5
20,1	1,5	69,8	transparente	10
47,5	1,3	70,2	opaco	10
36,8	1,2	70,5	transparente	5
27,8	1,1	70,6	transparente	10
47,5	0,7	71,4	transparente	10
32,5	0,6	71,7	transparente	10
36,8	0,5	72,0	transparente	10
27,8	0,3	72,3	transparente	5
27,8	0,1	72,7	transparente	10



4.

EXEMPLO 2

Este Exemplo demonstra que uma solução de Polycup com 36 % de sólidos também evita o escoamento leitoso.

Repetiu-se o Exemplo 1, com a diferença de se ter aumentado a concentração de Polycup de 18 para 36 %. Obtiveram-se soluções de escoamento essencialmente transparentes a 0,4 % - 2,5 % de sólidos de Polycup em ARM 95-3 não aquoso (Quadro II) seguinte.

QUADRO II

Mastique para o Telhado ARM 95-3 Copulverizado com Polycup 1884 (36 % de Sólidos)

<u>Caudal máximo da solução</u> <u>(gramas/minuto)</u>	<u>% de sólidos de Polycup</u> <u>em ARM 95-3</u> <u>Não Aquosos</u>	<u>Sólidos efectivos</u> <u>(%)</u>	<u>Aparecimento</u> <u>de escoamento</u>	<u>Secagem</u>	
antes de pulverizar					
<u>ARM 95-3</u>	<u>Polycup</u>				
23,4	2,4	5,0	69,6	opaco	5
23,4	1,4	3,0	70,9	opaco	5
23,4	1,2	2,5	71,2	muito ligeira- mente nebuloso	10
23,4	0,2	0,4	72,7	muito ligeira- mente nebuloso	5
23,4	0,07	0,2	72,9	opaco	5

4.

EXEMPLO 3

Este Exemplo demonstra que a adição de resina de poliamida/epicloridrina diminui a quantidade de transmissão de água através das películas de mastique de telhado.

Agitou-se Polycup 172 (poliamida/epicloridrina, Hercules) em mastique para o telhado ARM 95-3 a 0,10 % e a 0,23 % de sólidos relativamente à parte não aquosa. Submeteram-se as películas secas ao ensaio de imersão em água. Os resultados do Quadro III mostram que o Polycup reduziu a transmissão de água.

QUADRO III

Comportamento da Imersão em Água do Mastique do Telhado

<u>Mastique para o telhado utilizado</u>	<u>Passagem de água (miligramas/20 polegadas de polegada/50 horas</u>
ARM 95-3	95 +/- 32
ARM 95-3 + 0,1 % de Polycup 172	80 +/- 27
ARM 95-3 + 0,23 % de Polycup 172	40 +/- 6

4.

EXEMPLO 4

Este Exemplo demonstra que as películas de mastique de telhado ARM 95-3 contendo 0,23 % de Polycup 172 uma resina de poliamida/epicloridrina (sólidos em ARM 95-3 não aquoso) absorvem menos água do que as películas sem a poliamida/epicloridrina. Ensaiou-se a absorção de água das películas de acordo com a maneira de proceder acima descrita. Os dados do Quadro IV mostram que uma película de mastique do telhado que contém poliamida/epicloridrina (Exemplo 4) absorve menos água do que o que tem essa resina que serve como controlo.

QUADRO IV

Absorção de Água de Mastique do Telhado ARM 95-3 Copulverizado com Polycup

<u>Tempo (horas)</u>	<u>Absorção de Água (%)</u>	
	<u>Controlo (% de flocculante)</u>	<u>Exemplo 4 (0,23 %)</u>
1	8,67	8,21
2	11,98	8,19
3	13,69	7,20
10	14,13	6,10
21	12,40	5,61
28	11,43	5,28

EXEMPLO 5

Este Exemplo demonstra a utilização de Merquat 100 (cloreto de dimetil-dialilamônio) como polímero quaternário catiónico para evitar o escoamento leitoso. Repetiu-se o Exemplo 1 com a excepção de se ter substituído o Polycup utilizado por Merquat 100 em igual base de peso. Secaram-se as amostras durante dez minutos ou durante cinco minutos antes do ensaio de pulverização. Quanto maior for o tempo de secagem, menos severo é o ensaio; quando o tempo de secagem é maior, pode evaporar-se mais água, fazendo contactar as partículas de polímero e de pigmento mais rapidamente para o revestimento "endurecer" irreversivelmente contra o escoamento leitoso. Os resultados da resistência à lavagem estão indicados no Quadro V, que mostra que uma "janela" apertada de sólidos percentuais de Merquat em relação a ARM 95-3 não aquoso produzia um escoamento transparente.

QUADRO V

Copulverização de Mástique do Telhado ARM 95-3 com Solução de Merquat

Caudal mássico da solução (gramas/minuto)	% de sólidos de Merquat em ARM 95-3		Sólidos efectivos (%)	Aparência do escoamento	Tempo de secagem antes da <u>pulverização</u>
	<u>Não Aquosos</u>				
<u>ARM 95-3 Merquat</u>					
36,6	2,25	1,52	69,8	Opaco	10
36,6	2,25	1,52	69,8	Opaco	5
36,6	1,52	1,02	70,8	Opaco	10
37,8	0,89	0,58	71,7	ligeiramente nebuloso	10
37,8	0,89	0,58	71,7	moderadamente nebuloso	5
37,8	0,33	0,22	72,5	transparente	10
37,8	0,33	0,22	72,5	moderadamente nebuloso	5
37,8	0,14	0,09	72,8	transparente	10
37,8	0,14	0,09	72,8	Opaco	5





Ensaaiou-se a absorção de água das películas de acordo com a maneira de proceder descrita antes. Os resultados estão indicados no Quadro VI seguinte :

QUADRO VI

Absorção de Água por Mastiques do Telhado ARM 95-3

Tempo (horas)	Controlo	Merquat 100	Polycup 1884	
	0 %	0,17 %	0,23 %	2,86 %
1	8,67	3,86	3,71	7,34
2	11,98	---	---	---
3	13,69	---	---	---
4	---	9,33	8,10	10,32
7	---	11,56	10,50	10,89
10	14,13	---	---	---
15	---	15,82	15,19	11,05
21	12,40	---	---	---
27	---	19,00	19,41	11,25
28	11,43	---	---	---
36	---	20,47	21,44	---
39	---	---	---	10,93
50	---	21,87	23,75	---
53	---	---	---	10,60
71	---	---	---	10,24
96	---	24,52	27,15	---
155	---	25,54	28,00	---

4.

EXEMPLO 6

Este Exemplo demonstra a eficácia de resina de poliamida/epicloridrina copulverizada com outra formulação de mastique de telhado, ARM 91-1. Repetiu-se a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 1, com a diferença de a formulação de mastique do telhado ser ARM 91-1, em vez de ARM 95-3. Os revestimentos foram secos ao ar durante cinco minutos antes de se pulverizarem com água.

Como se pode ver no Quadro VII, obtiveram-se soluções de escorrimento transparentes em ensaios em que se utilizou 0,8 % a 1,8 % de Polycup 1884 em relação a ARM 91-1 não aquoso. Estes valores indicam que foi necessária uma maior concentração mínima de agente flocculante para ARM 91-1 que tem uma menor concentração de sólidos e de volume de pigmento e tem uma concentração de dispersante maior do que a formulação de ARM 95-3 (veja-se o Exemplo 1).

QUADRO VII

Copulverização de Mastique de Telhado ARM 91-1 com Polycup

<u>Caudal mássico da solução (gramas/minuto)</u>	<u>% de sólidos de Polycup em ARM 91-1 Não Aquosos</u>	<u>Sólidos efectivos (%)</u>	<u>Aparência do escoamento</u>
<u>ARM 91-1 Polycup</u>			
25,2	0,0	66,9	opaco leitoso
25,2	0,3	66,5	opaco leitoso
25,2	0,8	65,5	transparente
25,2	1,2	64,8	transparente
25,2	1,7	63,9	transparente
25,2	5,2	58,5	opaco leitoso

4.

EXEMPLO 7

Este Exemplo demonstra que a resina de poliamida/epicloridrina diminui a transmissão de água através de películas de mastique de telhado ARM 91-1.

Repetiu-se o procedimento do Exemplo 3, com a diferença de se ter utilizado ARM 91-1 como mastique do telhado em vez de ARM 95-3. Os resultados indicados no Quadro VIII mostram que o Polycup reduziu a transmissão de água.

QUADRO VIII

Comportamento da Passagem de Água do Mastique do Telhado

<u>Mastique do Telhado Utilizado</u>	<u>Passagem de Água</u> <u>(mg/20 mil/50 h)</u>
ARM 91-1	263 +/- 7
ARM 91-1 + 0,46 % de Polycup 172	69 +/- 8

4.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de composições de revestimento, caracterizado pelo facto de se misturar:

a) uma emulsão de polímero aniónico e

b) um polímero catiónico quaternário, por exemplo uma amina quaternária orgânica,

antes da sua aplicação a uma superfície, estando a quantidade do componente b) compreendida entre 0,3% e 5%, preferivelmente entre 0,5% e 3% em peso do componente a) com base no peso de sólidos.

...

4.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de compreender a operação de mistura de a) com b) depois de um dos componentes a) ou b) ter sido aplicado a uma superfície.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o componente b) ser uma resina de poliamicida/epicloridrina.

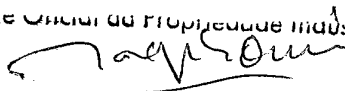
4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o teor de sólidos da composição ser maior do que 69 por cento.

5.- Conjunto de partes para a preparação de uma composição de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de compreender um recipiente que contém o componente a) e outro recipiente que contém o componente b).

6.- Conjunto de partes de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de compreender ainda meios para misturar os componentes a) e b) antes de qualquer dos componentes a) ou b) ser aplicado a uma superfície.

Lisboa, 20 de Dezembro de 1990

Agente Oficial da Propriedade Industrial





R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO À BASE
DE ÁGUA PARA SUPERFÍCIES EXTERIORES"

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição de revestimento que compreende a mistura de uma emulsão de um polímero aniónico e um polímero catiónico quartenário que faz flocular e endurecer rapidamente a emulsão proporcionando assim uma composição resistente à acção de lavagem, como por exemplo um mastique para telhados.

Lisboa, 20 de Dezembro de 1990

O Agente Oficial da Propriedade Industrial
