

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2006.10.05	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2005.10.13 DE 102005049402	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.07.09	(72) Inventor(es): ROLF DERSCH	DE
(45) Data e BPI da concessão: 2013.02.27 075/2013	ROELOF BALK	DE
	UWE DITTRICH	DE
	(74) Mandatário: MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **COMPOSIÇÃO AQUOSA DE AGLUTINANTE**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA DE AGLUTINANTE, CONTENDO (A) PELO MENOS UM POLÍMERO EM EMULSÃO QUE CONTÉM, COMO COMPONENTES MONOMÉRICOS, PELO MENOS UM (META)ACRILATO DE C1-C8-ALQUILO, UM COMPOSTO VINILAROMÁTICO QUE POSSUI ATÉ 20 ÁTOMOS DE CARBONO, OU MISTURAS DOS MESMOS; (B) PELO MENOS UMA RESINA ALQUÍDICA SOLÚVEL EM ÁGUA, COM UM PESO MOLECULAR MÉDIO EM PESO ENTRE 5000 E 40 000 DA, ASSIM COMO (C) PELO MENOS UMA RESINA ALQUÍDICA, COM UM PESO MOLECULAR MÉDIO EM PESO MAIOR DO QUE 100 000 DA, NA FORMA DE UMA EMULSÃO AQUOSA, QUE É CARATERIZADA POR O TEOR DE SÓLIDOS DA MISTURA DE (A), (B) E (C) SER MENOR DO QUE 60% EM PESO, ASSIM COMO À SUA UTILIZAÇÃO E PRODUÇÃO.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO AQUOSA DE AGLUTINANTE"

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa de aglutinante, contendo (a) pelo menos um polímero em emulsão que contém, como componentes monoméricos, pelo menos um (meta)acrilato de C₁-C₈-alquilo, um composto vinilaromático que possui até 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos; (b) pelo menos uma resina alquídica solúvel em água, com um peso molecular médio em peso entre 5000 e 40 000 Da, assim como (c) pelo menos uma resina alquídica, com um peso molecular médio em peso maior do que 100 000 Da, na forma de uma emulsão aquosa, que é caracterizada por o teor de sólidos da mistura de (a), (b) e (c) ser menor do que 60% em peso, assim como à sua utilização e produção.

DESCRIÇÃO
"COMPOSIÇÃO AQUOSA DE AGLUTINANTE"

A presente invenção refere-se a uma composição aquosa de aglutinante, que pode ser utilizada como componente em tintas, em especial para tintas de alto brilho (vernizes de alto brilho).

Os aglutinantes para tintas podem ser divididos, em geral, em dois grupos: em sistemas que contêm solventes, ou sistemas com água como solvente ou meio de dispersão.

Ao primeiro grupo pertencem, entre outros, a maior parte dos aglutinantes alquídicos; ao segundo grupo pertencem, entre outros, as dispersões de acrilatos.

O primeiro grupo, por razões de política ambiental, é atualmente alvo de ataque e, por conseguinte, seria desejável uma mudança para sistemas à base de água com uma baixa proporção de compostos orgânicos voláteis (teor de VOC).

A patente EP 1 382 663 revela produtos emulsionáveis em água ou diluíveis em água. Os óleos ou resinas alquídicas diluíveis em água são submetidos a reação com anidridos cíclicos insaturados olefinicamente.

A patente EP 874 875 descreve uma composição de aglutinante híbrido, de base aquosa, assim como a sua utilização como componente de uma mistura de tinta ou verniz, possuindo a composição de aglutinante híbrido uma fração de matéria seca de 60 a 95% em peso.

A patente DE 3 427 647 revela uma massa de revestimento aquosa, feita de uma resina aquosa e de partículas de resina insolúveis em água, em que a relação em peso dos sólidos da resina aquosa para as partículas de resina insolúveis em água é de 99/1 - 40/60. As massas de revestimento reveladas são utilizadas como verniz de aplicação a quente.

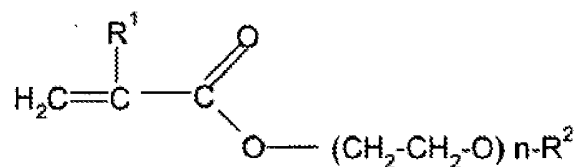
Estas composições do estado da técnica têm, no entanto, o inconveniente de não corresponderem às exigências desejáveis, no que se refere ao brilho e lisura da superfície.

O objetivo da invenção consistia, pois, no desenvolvimento de uma composição aquosa de aglutinante para tintas, em especial para vernizes de alto brilho, assim como na sua produção e formulação, que se distinga por um brilho muito elevado e um reduzido véu do brilho, a par de um alto poder de cobertura.

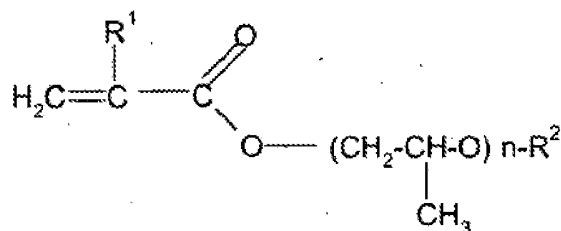
Este objetivo foi solucionado, de acordo com a invenção, por meio de uma composição aquosa de aglutinante, contendo

- a) pelo menos um polímero de emulsão, que contém como componentes monoméricos um (meta)acrilato de C_1 - C_8 -alquilo, um composto vinilaromático que possui até 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos,
- b) pelo menos uma resina alquídica solúvel em água, com um peso molecular médio em peso entre 5000 e 40 000 Da, assim como
- c) pelo menos uma resina alquídica com um peso molecular médio em peso maior do que 100 000 Da, na forma de uma emulsão aquosa, caracterizada por o teor de sólidos da mistura de (a), (b) e (c) ser menor do que 60% em peso.

Além disso, os polímeros em emulsão preferidos contêm compostos de fórmula geral I



ou II; ou misturas dos mesmos;



em que R^1 representa um átomo de H ou um grupo metilo, R^2 representa um átomo de H ou um grupo de hidrocarboneto alifático ou aromático com 1 a 20 átomos de carbono, e n representa um número inteiro de 3 a 15 e especialmente de preferência de 4 a 12.

O copolímero em emulsão (a) consiste, de preferência, no seu conjunto, em

- a) 40 a 99,5% em peso dos monómeros principais, escolhidos entre (meta)acrilatos de C_1 - a C_8 -alquilo, compostos vinilaromáticos tendo até 20 átomos de carbono,
- b) 0,5 a 30% em peso dos monómeros de fórmulas I ou II,
- c) 0 a 50% em peso de outros monómeros.

O copolímero em emulsão consiste, especialmente de preferência, em

- a) 50 a 98% em peso dos monómeros principais,

- b) 2 a 20% em peso dos monómeros de fórmulas I ou II, e
- c) 0 a 40% em peso de outros monómeros.

O copolímero em emulsão consiste, muito especialmente de preferência, em

- a) 60 a 97% em peso dos monómeros principais,
- b) 3 a 15% em peso dos monómeros de fórmulas I ou II, e
- c) 0 a 30% em peso de outros monómeros.

Como monómeros principais são de referir, por exemplo, (meta)acrilatos de C₁-C₈-alquilo, como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo ou acrilato de t-butilo, acrilato de etilo e acrilato de 2-etilhexilo.

São também apropriadas, em especial, misturas dos (meta)-acrilatos de alquilo.

Como compostos vinilaromáticos interessam viniltolueno, α - e β -metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno e de preferência estireno.

Os monómeros principais preferidos são os (meta)acrilatos de alquilo, em especial os (meta)acrilatos de C₁-C₈-alquilo, compostos vinilaromáticos que possuem até 20 átomos de carbono, em especial estireno, e as misturas dos monómeros anteriores.

Outros monómeros são, por exemplo, monómeros que contêm grupos hidroxilo, em especial (meta)acrilatos de C₁-C₁₀-hidroxialquilo, (meta)acrilamida, ácidos etilenicamente insaturados, em especial ácidos carboxílicos, como o ácido (meta)acrílico ou o ácido itacónico, e os seus anidridos, ácidos dicarboxílicos e os seus anidridos ou hemi-ésteres,

por exemplo, ácido maleico, ácido fumárico e anidrido do ácido maleico.

O copolímero em emulsão tem de preferência uma temperatura de transição vítrea T_g menor do que 50°C , de preferência menor do que 40°C e especialmente de preferência menor do que 30°C .

Entende-se por temperatura de transição vítrea T_g , no presente caso, a "temperatura do ponto médio", determinada de acordo com a Norma ASTM D 3418-82 por análise térmica diferencial (ver Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edição, Vol. A 21, VCH Weinheim 1992, página 169, assim como Zosel, Farbe und Lack 82 (1976), págs. 125-134; ver também DIN 53765).

De harmonia com Fox (ver Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edição, Vol. 19, Weinheim, (1980), páginas 17, 18), a temperatura de transição vítrea T_g pode ser calculada. Para a temperatura de transição vítrea de polímeros mistos, fracamente reticulados ou não reticulados, de massa molecular elevada, é válido, com boa aproximação:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

em que $X^1, X^2, \dots, X^n$ representam, em graus Kelvin, as frações em massa 1, 2, $\dots$ n, e $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ representam as temperaturas de transição vítrea dos polímeros formados, em cada caso, somente por um dos monómeros 1, 2, $\dots$ n. Estas últimas são conhecidas, por exemplo, de Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, 5ª edição, Weinheim, Vol. A 21 (1992), página 169, ou de J. Brandrup,

E. H. Immergut, Polymer Handbook, 3rd Ed. J. Wiley, New York, 1989.

O tamanho médio, em volume, de partículas (segundo o fracionamento hidrodinâmico (HDF), descrito em G. R. McGowan, M. A. Langhorst, J. Coll. And Interface Sci. 89, 1 (1982) 92-104) do polímero em emulsão (a) é < 500 nm, de preferência < 200 nm e especialmente de preferência < 100 nm.

Entende-se por uma resina alquídica um poliéster que é esterificado com um óleo sicativo, um ácido gordo ou compostos semelhantes (U. Poth, Polyester und Alkydharze, Vincentz Network 2005).

Entende-se pela resina alquídica (b) uma solução de resina alquídica diluível em água, eventualmente depois da neutralização, à base de uma resina alquídica com um índice de acidez suficientemente alto, de preferência de 30-65 mg KOH/g de resina alquídica sólida, e com um peso molecular médio em peso de > 5000 e < 40 000 Da, de preferência > 8 000 e < 35 000 Da e especialmente de preferência > 10 000 e < 35 000 Da.

A resina alquídica (c) é uma emulsão alquídica aquosa com um tamanho médio, em volume, de partículas (de acordo com o fracionamento hidrodinâmico) < 200 nm, de preferência < 100 nm, e com um peso molecular médio em peso > 100 000 Da, em especial > 500 000 Da.

O componente (c) é completamente solúvel em solventes orgânicos, como por exemplo, THF (tetrahidrofurano), e forma um filme à temperatura ambiente.

Por resinas alquídicas (b) entendem-se, por exemplo, os produtos WorleeSol[®] 61 A, WorleeSol[®] 61 E, WorleeSol[®] 65 A, Synthalat[®] W 46 ou Synthalat[®] W 48. São utilizados com vantagem os Synthalat[®] W 46 ou Synthalat[®] W 48.

Entende-se como componente (c), por exemplo, a resina alquídica WorleeSol[®] E 150 W.

A produção do copolímero em emulsão pode ser realizada de forma conhecida, por polimerização em emulsão.

Na polimerização em emulsão são empregues habitualmente como compostos tensioativos emulsionantes iónicos e/ou não iónicos e/ou colóides de proteção ou estabilizadores.

Encontra-se uma descrição minuciosa dos colóides de proteção apropriados em Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. XIV/1, Substâncias macromoleculares, Georg-Thieme Verlag, Estugarda, 1961, páginas 411-420. Interessam como emulsionantes tanto emulsionantes aniónicos, e catiónicos, como também emulsionantes não iónicos. São de preferência utilizados como substâncias tensioativas acessórias, exclusivamente, emulsionantes cujos pesos moleculares relativos, ao contrário dos colóides de proteção, se situam geralmente abaixo de 2000 g/mol. Como é evidente, no caso da utilização de misturas de substâncias tensioativas, os componentes individuais têm que ser compatíveis uns com os outros, o que, em caso de dúvida, pode ser comprovado com base em alguns ensaios prévios. São de preferência utilizados como substâncias tensioativas os emulsionantes aniónicos e não iónicos. Os emulsionantes acessórios mais vulgares são, por exemplo, álcoois gordos etoxilados (grau de EO: 3 a 50, radical alquilo C₈- a C₃₆), mono-, di- e triálquilfenóis etoxilados (grau de EO: 3 a 50, radical

alquilo C₄- a C₉), sais de metais alcalinos de ésteres dialquílicos de ácido sulfossuccínico, assim como sais de metais alcalinos e de amónio de sulfatos de alquilo (radical alquilo C₈- a C₁₂), de alcanóis etoxilados (grau de EO: 4 a 30, radical alquilo C₁₂- a C₁₈), de alquilfenóis etoxilados (grau de EO: 3 a 50, radical alquilo C₄ a C₉), de ácidos alquil-sulfónicos (radical alquilo C₁₂- a C₁₈), de ácidos alquil-aril-sulfónicos (radical alquilo C₉- a C₁₈) e de sulfatos de álcoois gordos etoxilados.

Encontram-se também emulsionantes apropriados em Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. 14/1, Substâncias macromoleculares, Georg-Thieme Verlag, Estugarda, 1961, páginas 192 a 208.

A substância tensioativa é utilizada geralmente em quantidades de 0,1 a 10% em peso, referida a todos os monómeros a ser polimerizados.

Os iniciadores solúveis em água, para a polimerização em emulsão, são por exemplo, sais de amónio e de metais alcalinos do ácido peroxidissulfúrico, por exemplo, o peroxidissulfato de sódio, o peróxido de hidrogénio, ou peróxidos orgânicos, por exemplo, o hidroperóxido de tert-butilo.

São apropriados, em especial, os chamados sistemas de iniciador de redução, e de oxidação (red-ox).

Os sistemas de iniciador Redox consistem em pelo menos um redutor, geralmente inorgânico, e num oxidante orgânico ou inorgânico.

Quanto aos componentes da oxidação, trata-se por exemplo, dos iniciadores já mencionados anteriormente para a polimerização em emulsão.

No que diz respeito aos componentes da redução, trata-se por exemplo, de sais de metais alcalinos do ácido sulfuroso, como por exemplo, sulfito de sódio, hidrogenosulfito de sódio, sais alcalinos do ácido dissulfuroso, como dissulfito de sódio, compostos de adição de bissulfito com aldeídos e cetonas alifáticos, como acetona-bissulfito, ou redutores, como o ácido hidroximetanosulfínico e os seus sais, ou o ácido ascórbico. Os sistemas de iniciador redox podem ser utilizados mediante o emprego em conjunto de compostos metálicos solúveis, cujos componentes metálicos podem surgir em diversos níveis de valência.

Os sistemas de iniciador redox correntes são, por exemplo, ácido ascórbico/sulfato de ferro(II)/peroxidissulfato de sódio, hidroperóxido de t-butilo/dissulfito de sódio, hidroperóxido de t-butilo/hidroximetanossulfinato de sódio. Os componentes individuais, por exemplo, os componentes redutores, podem ser também misturas, por exemplo, uma mistura do sal de sódio do ácido hidroximetanossulfínico e de dissulfureto de sódio.

A quantidade dos iniciadores ascende em geral a 0,1 até 10% em peso, de preferência a 0,1 até 5% em peso, referido a todos os monómeros a polimerizar. Podem ser empregues também vários iniciadores diferentes, na polimerização em emulsão.

A polimerização em emulsão é realizada, em geral, a 30 até 150°C, de preferência a 50 até 95°C. O meio de polimerização tanto pode consistir apenas em água, como também em misturas de água e de líquidos com ela miscíveis,

como metanol. É utilizada, de preferência, apenas água. A polimerização em emulsão pode ser realizada tanto como um processo por cargas, como também na forma de um processo contínuo, inclusive um processo por fases ou em gradiente. É preferido o processo contínuo, no qual se introduz, no início, uma parte do preparado a polimerizar ou também uma semente do polímero, se aquece a mesma à temperatura de polimerização, se promove a polimerização e em seguida se envia para a zona da polimerização o resto do preparado em polimerização, em geral separado espacialmente em várias correntes, das quais uma ou mais contêm os monómeros numa forma pura ou emulsionada, de forma contínua, por passos ou com a sobreposição de uma queda de concentração, com a manutenção da polimerização.

A forma como, no decurso da polimerização radicalar em emulsão aquosa, o iniciador é adicionado ao reator de polimerização, é do conhecimento dos peritos na técnica. Tanto pode ser por estar presente, desde o início, e na totalidade, no reator de polimerização, como também por ser adicionado, quer de forma contínua, quer por passos, à medida do seu consumo, no decurso da polimerização radicalar em emulsão aquosa. Em particular, isso depende, de uma forma conhecida dos peritos na técnica, tanto da natureza química do sistema de iniciador, como também da temperatura da polimerização. De preferência, uma parte é introduzida no início e o restante é adicionado na zona de polimerização, à medida do seu consumo.

Para a eliminação dos monómeros residuais, pode ser também adicionado iniciador depois do termo da polimerização em emulsão propriamente dita, isto é, depois de uma taxa de reação dos monómeros de pelo menos 95%. Habitualmente, são utilizados sistemas redox. No seguimento, pode ser também realizada uma desodorização física.

É obtida uma dispersão aquosa do polímero, que possui em geral, um teor de polímero (teor de sólido) de 20 a 70% em peso, de preferência de 40 a 60% em peso, referido à dispersão do polímero.

O polímero (a) é adicionado à mistura de corante ou de verniz, conjuntamente com os componentes (b) e (c), quer individualmente, quer em pré-mistura, como composição de aglutinante.

A proporção do componente (b) (resina alquídica sólida calculada para aglutinante total sólido) situa-se entre 10 e 35%, de preferência entre 18 e 25%. A relação do componente (a) para o componente (c) situa-se entre 1:9 e 9:1, de preferência entre 3:7 e 7:3 e especialmente de preferência entre 4:6 e 6:4.

Pode ser produzida uma reticulação de superfície por aditivação-adição de um fotoiniciador ou de um meio sicativo.

Interessam como fotoiniciadores os que são estimulados pela luz solar, por exemplo, a benzofenona ou derivados da benzofenona. Para a ação sicativa prestam-se os compostos metálicos recomendados para resinas alquídicas aquosas, por exemplo, à base de Co ou Mn (resumo em U. Poth pág. 183 f).

A tinta contém ainda um pigmento. Designam-se por pigmentos, globalmente, todos os pigmentos e cargas, por exemplo, pigmentos de cor, pigmentos brancos e cargas inorgânicas.

Mencionam-se pigmentos brancos inorgânicos, como o dióxido de titânio, de preferência na forma rutilo, sulfato de bário, óxido de zinco, sulfureto de zinco, carbonato básico

de chumbo, trióxido de antimônio, litopônio (sulfureto de zinco + sulfato de bário), ou pigmentos de cor, por exemplo, óxidos de ferro, negro de fumo, grafite, amarelo de zinco, verde de zinco, azul ultramar, negro de manganês, negro de antimônio, violeta de manganês, azul de Paris ou verde de Schweinfurt. Além dos pigmentos inorgânicos, as dispersões coradas de acordo com a invenção também podem conter pigmentos de cor orgânicos, por exemplo, sépia, guta-percha, castanho de Cassel, vermelho de toluidina, vermelho para, amarelo hanseático, indigo, corantes azo, antraquinóides e corantes indigóides, assim como dioxazina, e pigmentos de quinacridona, de ftalocianinas, de isoindolinona e de complexos de metais.

Podem ser também usados pigmentos brancos sintéticos, com inclusão de ar para aumentar a dispersão da luz. Os exemplos são as dispersões de Rhopaque™.

As cargas apropriadas são, por exemplo, aluminossilicatos, como feldspatos, silicatos, como caolino, talco, mica, magnesite, carbonatos alcalinoterrosos, como carbonato de cálcio, por exemplo, na forma de calcite ou cré, carbonato de magnésio, dolomite, sulfatos alcalinoterrosos, como sulfato de cálcio, dióxido de silício, etc. Nas tintas são preferidas as cargas naturais, em partículas finas. As cargas podem ser utilizadas como componentes individuais. Na prática, no entanto, revelaram-se como especialmente vantajosas as misturas de cargas, por exemplo, carbonato de cálcio/caolino, ou carbonato de cálcio/talco. Para as tintas brilhantes de acordo com a invenção são aceitáveis, se for necessário, pequenas quantidades de cargas muito finamente divididas. De preferência, prescinde-se da utilização de cargas.

A proporção dos pigmentos pode ser descrita pela concentração em volume do pigmento (PVK), isto é, o quociente do volume dos pigmentos pelo volume total da tinta seca. Os vernizes de alto brilho de acordo com a invenção têm um valor PVK na gama de 12 a 35%, de preferência de 15 a 30%.

As tintas aquosas de acordo com a invenção podem conter outras substâncias auxiliares, além dos polímeros e dos pigmentos.

Além dos emulsionantes utilizados na polimerização, contam-se, entre as substâncias auxiliares correntes, agentes de reticulação ou dispersantes, como polifosfatos de sódio, potássio ou amônio, sais de metais alcalinos e de amônio de copolímeros de anidridos dos ácidos acrílico ou maleico, polifosfonatos, como 1-hidroxietano-1,1-difosfonato de sódio, assim como sais do ácido naftalinossulfônico, em especial os seus sais de sódio.

São citados, adicionalmente, auxiliares de processamento, agentes antiespumação, biocidas e espessantes.

Como espessantes interessam, por exemplo, os espessantes associativos. Os espessantes associativos preferidos são espessantes de poliuretano. A quantidade do espessante ascende de preferência a menos de 1% em peso, especialmente de preferência a menos de 0,6% em peso de espessante, em relação à tinta.

A preparação das tintas de acordo com a invenção é realizada de forma conhecida, por mistura dos componentes em dispositivos de mistura correntes para o efeito. Revelou-se conveniente preparar-se uma pasta ou dispersão aquosa, a partir dos pigmentos, de água e eventualmente das

substâncias auxiliares, e somente em seguida misturar-se o aglutinante polimérico, isto é, regra geral, a dispersão aquosa do polímero com a pasta de pigmento ou a dispersão do pigmento.

As tintas de acordo com a invenção contêm, regra geral, 30 a 75% em peso e de preferência 40 a 65% em peso de componentes não voláteis. Entendem-se como tal todos os constituintes da composição que não sejam a água, mas pelo menos a quantidade total de aglutinante, pigmento e substâncias auxiliares. Quanto aos constituintes voláteis, trata-se predominantemente de água.

No que se refere às tintas, trata-se de preferência de uma tinta de alto brilho.

A determinação do brilho da tinta é realizada de acordo com a norma DIN 67530. A tinta é aplicada sobre uma placa de vidro, com 240 μm de abertura de fenda, e é seca à temperatura ambiente durante 72 horas. O provete de ensaio é introduzido num refractómetro calibrado e, para um ângulo de incidência definido, é determinado até que ponto a luz refletida é refletida ou dispersa. O valor determinado no reflectómetro é uma medida do brilho (quanto maior for o valor, tanto mais alto é o brilho).

O brilho dos vernizes de alto brilho é de preferência maior do que 60 para 20° e maior do que 80 para 60°.

O valor do reflectómetro é determinado a 23°C e é dado sem dimensões, em função do ângulo de incidência, por exemplo, 40 a 20°.

A tinta de acordo com a invenção pode ser aplicada sobre os substratos de forma corrente, por exemplo, por pincel, pulverização, imersão, rolos, espátulas, etc.

É utilizada de preferência como tinta para construção, isto é, para o revestimento de edifícios ou de partes de edifícios. Pode tratar-se, neste caso, de bases minerais, como rebocos, paredes de gesso ou de placas de cartão gessado ou de betão, de madeira, de materiais de madeiras, de metal ou de papel, por exemplo, papel pintado, ou de plástico, por exemplo, de PVC.

As tintas de acordo com a invenção são caracterizadas por uma manipulação fácil, por boas propriedades de processamento, alto poder de cobertura e, sobretudo, por um alto brilho. As tintas são quase isentas de substâncias prejudiciais. O equipamento de trabalho empregue pode ser facilmente lavado com água.

EXEMPLOS

Dispersão I

Num reator de polimerização, equipado com um dispositivo doseador e regulação da temperatura, foram introduzidos no início:

Carga:	528,0 g	de água
	46,7 g	de uma dispersão de semente de poliestireno com um teor de sólidos de 33% e com um tamanho médio de partículas de 30 nm
	3,67 g	de uma solução aquosa a 15% de laurilsulfato de sódio,

e foram aquecidos a 85°C, mediante agitação. Em seguida, com manutenção desta temperatura, foram adicionados 5% da carga 2 e agitou-se por 5 minutos. Em seguida incorporou-se a carga 1 durante 180 minutos e, em paralelo com esta, adicionou-se a quantidade restante da carga 2 durante 195 minutos.

Carga 1:	543,2 g	de água
	125,4 g	de uma solução aquosa a 15% de laurilsulfato de sódio
	458,0 g	de acrilato de n-butilo
	399,6 g	de metacrilato de metilo
	165,1 g	de estireno
	22,78 g	de ácido metacrílico
	21,45 g	de metacrilato de ureido
	33,0 g	de bis-ómero MPEG 350 MA (da firma Laporte Performance Chemicals, UK)
Carga 2:	83,6 g	de água
	4,4 g	de peroxodissulfato de sódio

Ao terminar a carga 1 foram adicionados 22 g de água; no termo da carga 2 procedeu-se em seguida à polimerização durante 30 minutos e neutralizou-se com 7,47 g de amoníaco (como solução aquosa a 25%). Em seguida foram adicionados 13,2 g de peróxido de hidrogénio (como solução aquosa a 5%) e adicionou-se doseadamente uma solução de 0,557 g de ácido ascórbico em 4,96 g de água, durante 60 min.

Em seguida a dispersão foi arrefecida e filtrada através de um filtro de 125 µm. Foram obtidos 2,48 kg de uma dispersão a 46%.

Dispersão II

Num reator de polimerização, equipado com um dispositivo doseador e regulação da temperatura, foram introduzidos no início:

Carga: 286 g de água
 47,7 g de uma dispersão de semente de poliestireno com um teor de sólidos de 33% e com um tamanho médio de partículas de 30 nm

e foram aquecidos a 82°C, mediante agitação. Em seguida, foram adicionados, a esta temperatura, 25% da carga 2 e agitou-se por 5 minutos. Em seguida incorporou-se a carga 1 e a quantidade restante da carga 2, durante 180 minutos, com a manutenção da temperatura a 82°C.

Carga 1: 519 g de água
 55,0 g de um etoxilato de álcool gordo, grau de etoxilação cerca de 30 (como solução aquosa a 20%)
 73,3 g do sal de sódio de um poliglicol-etersulfato de C_{12/14}-alquilo, grau de etoxilação cerca de 30 (como solução aquosa a 30%)
 37,4 g de acrilamida (como solução aquosa a 50%)
 32,9 g de ácido acrílico
 503 g de estireno
 545 g de acrilato de n-butilo

Carga 2: 29,2 g de água
 2,2 g de peroxodissulfato de sódio

Depois de terminadas as cargas, foram adicionados 32 g de água e polimerizou-se por mais 15 minutos. Em seguida adicionaram-se 7,95 g de amoníaco (como solução aquosa a 25%) e dosearam-se as cargas 3 e 4 em paralelo, durante 60 min.

Carga 3: 11,1 g de hidroperóxido de t-butilo (como solução aquosa a 25%)

Carga 4: 33,1 g de água
0,684 g de ácido ascórbico

Em seguida foram adicionados 9,5 g de peróxido de hidrogénio (como solução aquosa a 5%), 13,4 g de amoníaco (como solução aquosa a 25%) e 6,1 g de água, e agitou-se a 80°C durante 60 min. Em seguida a dispersão foi arrefecida e foi filtrada através de um filtro de 125 µm. Foram obtidos 2300 g de uma dispersão a 50,5%.

Os híbridos utilizados nos vernizes aquosos foram preparados como se segue:

Híbrido I

Foram adicionados à carga inicial de 27,5 g de WorleeSol® E 150 W, 27,5 g da dispersão I, mediante agitação.

Híbrido II

Foram adicionados à carga inicial de 16,9 g de Synthalat® W 46, 55 g do híbrido I, mediante agitação.

Híbrido III

Foram adicionados à carga inicial de 41,2 g de WorleeSol® E 150 W 13,8 g da dispersão I, mediante agitação.

Híbrido IV

Foram adicionados à carga inicial de 13,8 g de WorleeSol® E 150 W 41,2 g da dispersão I, mediante agitação.

Híbrido V

Foram adicionados à carga inicial de 5,5 g de WorleeSol® E 150 W 49,5 g da dispersão I, mediante agitação.

Híbrido VI

Foram adicionados à carga inicial de 27,5 g de WorleeSol® E 150 W 27,5 g da dispersão II diluída a 40%, mediante agitação.

Híbrido VII

Foram adicionados à carga inicial de 27,5 g de Synthalat® AEM 700 TC 27,5 g da dispersão I, mediante agitação.

Os componentes dos híbridos e os restantes aglutinantes utilizados nos exemplos são apresentados nos quadros a seguir, com os fabricantes e as propriedades.

Quadro 1.1

Nome	Fabricante	Teor de sólidos %	Índice de acidez* mg KPH/g sólido	PM**
Resydrol® AS 894 w	Cytec Surface Specialties, Graz	88-92	45,2	1720
Resydrol® VAL 5547 w	Cytec Surface Specialties, Graz	96-100	46,8	2840
Synthalat® W 46	Synthopol Chemie, Buxtehude	39-41	59	18100
Synthalat® W 48	Synthopol Chemie, Buxtehude	35-37	55,8	21300
WorleeSol® 61 A	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	73-77	41,3	14800
WorleeSol® 61 E	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	73-78	41,4	17600
WorleeSol® 65 A	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	68-72	37	30900
* DIN EN ISO 2114 recalculado para o aglutinante sólido				
** média em peso, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)				

Quadro 1.2

Nome	Fabricante	Teor de sólidos %	PM*	Tamanho de partículas** nm
Synthalat® AEM 700 TC	Synthopol, Buxtehude	53-57	6400	471
WorleeSol® E 150 W	Worlee-Chemie GmbH, Lauenburg	38-42	1060000	61
* média em peso, cromatografia de exclusão por tamanho (SEC)				
** média em volume, determinada por fracionamento hidrodinâmico (HDF)				

Quadro 1.3

Nome	Teor de sólidos %	MFT*/°C	Tamanho de partículas**/nm
Dispersão II	49-51	20	168
Dispersão I	45-47	21	85
* temperatura mínima de formação de filme (DIN ISO 2115)			
** média em volume, determinada por fracionamento hidrodinâmico HDF)			

Quadro 2

Nome	Função	Fabricante
Disperbyk® 190	dispersante	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Byk® 020	anti-espumante	Byk-Chemie GmbH, Wesel
Efka® 4550	dispersante	Efka-Additives B. V., Heerenveen, Holanda
DSX 2000 e DSX 1514	espessante	Cognis Deutschland GmbH

		& Co. KG, Düsseldorf
Collacral® LR 8990	espessante	BASF AG, Ludwigshafen
Kronos® 2190	pigmento de dióxido de titânio	Kronos Titan GmbH, Leverkusen
Acrysol® RM8 e RM 2020	espessante	Rohm & Haas Deutschland GmbH, Frankfurt

Preparação dos vernises aquosos

Os componentes individuais (dados do fabricante, ver quadros 1 e 2) foram doseados, nas quantidades (partes em peso) e segundo a ordem em que estão indicados nos quadros a seguir, mediante agitação com um agitador de disco dentado. Depois da adição do pigmento de dióxido de titânio a velocidade de rotação foi aumentada para 2000 r. p. m. e dispersou-se durante o tempo necessário até a pasta do pigmento ficar lisa, isto é, isenta de grumos. Em seguida, quando foi necessário, deixou-se arrefecer à temperatura ambiente e adicionaram-se os restantes componentes a uma velocidade de rotação mais reduzida.

Ensaio dos vernises aquosos

Os vernizes aquosos foram caracterizados por medição das viscosidades (a 2 velocidades de cisalhamento) e do brilho. Para o efeito foram produzidos filmes com uma espátula de caixa (240 µm de altura da fenda) sobre placas de vidro, que foram secos durante 3 dias em clima normalizado (23°C, 50% de humidade relativa). Para a descrição da impressão visual do brilho foram determinados o brilho de acordo com a norma DIN e o véu do brilho (névoa). O véu do brilho é uma medida para a reflexão difusa, que se pode reconhecer na reflexão de um objeto na superfície do verniz como uma imagem espelhada leitosa. As superfícies de alto brilho distinguem-se por um elevado valor do brilho, em especial na geometria a 20°, e por um baixo valor da névoa.

Quadro 3.1

	1	2	3	4	5	Glasurit verniz branco, diluível em água, alto brilho	Glasurit verniz de cor EA, à base de resina artificial, alto brilho (branco)
Synthalat® W 48 a 37%	18,2						
Synthalat® W 46 a 40%		16,9					
WorleeSol® 65 A, a 70%					9,6		
Água	7	7	7,9	7,9	6,4		
Disperbyk® 190			2,5	2,5			
Amoníaco, a 25%	0,4	0,4			0,4		
Efka® 4550	0,5	0,5			0,5		
Byk® 020	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
DSX 2000/1514 (relação 1:0,3)			1,3				
Collacral® LR 8990 a 40%				1,3			
Propilenoglicol	1,3	1,3			1,3		
Kronos 2190	25	25	25	25	25		
Dispersar 15 min a 2000 r.p.m.							
WorleeSol® 61 E, a 75%			9				
Amoníaco, a 4%			2,5				
Propilenoglicol	1	1	2,3	2,3	1		
Híbrido I, a 43%	55	55	55		55		
Híbrido II				71,9			
Acrysol® RM2020/RM8 (relação 1:0,3)	1,6	1,6			0,7		
Água			5,3		2		
	110,5	109,2	111,3	111,4	102,4		
Ensaio							
Viscosidade (ENISO							

Os exemplos 1 a 5 mostram que, com os vernizes aquosos de acordo com a invenção, se alcança o nível de brilho de vernizes de resinas alquídicas à base de solventes (exemplo, Glasurit® EA). O dos vernizes de dispersão comerciais (exemplo, Glasurit® verniz branco, diluível com água) é largamente ultrapassado. Neste caso, os três componentes primários de aglutinante podem ser utilizados previamente misturados, ou parcialmente, ou completamente, como no exemplo 4.

Quadro 3.2

	6	7	8	9	10	11
WorleeSol® 65 A, a 70%	9	9	9	9	9	9
Amoníaco, a 25%	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Efka® 4550	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Byk® 020	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Água	7	7	7	7	7	7
Propilenoglicol	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Kronos® 2190	25	25	25	25	25	25
Dispersar 15 min a 2000 r.p.m., deixar arrefecer						
Propilenoglicol	1	1	1	1	1	1
Híbrido I	55	55	55	55	55	55
Híbrido III						
Híbrido IV						
Híbrido V						
Híbrido VI						
Dispersão II, a 40%						
RM2020/RM8	0,7	0,7	1,4	1,4	1	1
(relação 1:0,3)						
Água	2	2	2	2	2	2
	102,4	102,4	103,1	103,1	102,7	102,7
Ensaaios						
Viscosidade (ENISO 3219)/mPas						
A 102 1/s	2220	2560	3580	2690	1970	487
A 4390 1/s	262	294	279	367	296	136
Filme sobre vidro, 240 µm, 3 d T. A. Brilho						
A 60°	91	88	87	87	90	94
A 20°	81	78	72	86	75	77
Névoa	13	14	82	89	53	89

Nos exemplos 6 a 9, a relação de emulsão alquídica para dispersão de acrilato foi variada. Uma reduzida fração da emulsão alquídica teve uma ação de baixos valores do brilho e sobretudo uma névoa (véu do brilho) mais alta.

No exemplo 10, o componente de acrilato, dispersão I, foi substituído pela dispersão II. Também com esta foi alcançado um alto brilho, no entanto, a névoa não foi tão baixa como com o híbrido I. Apenas com a dispersão II (exemplo 11), isto é, sem a emulsão alquídica, a névoa aumentou novamente.

Quadro 3.3

	12	13	14
Resydrol® VAL 5547 w, a 98%	6,9		
Resydrol® AS 894, a 90%		7,5	
Amoníaco, a 25%	0,4	0,4	
Efka® 4550	0,5	0,5	
Disperbyk® 190			2,5
Byk® 020	0,5	0,5	0,5
Água	7	7	7,9
DSX 2000/1514 (relação 1:0,3)			1,3
Propilenoglicol	1,3	1,3	
Kronos 2190	25	25	25
Dispersar 15 min a 2000 r.p.m., deixar arrefecer			
Propilenoglicol	1	1	2,3
WorleeSol® 61 E, a 75%			9
Amoníaco, a 4%			2,5
Híbrido I	55	55	
Híbrido VII			55
RM2020/RM8 (relação 1:0,3)	0,7	0,7	
	98,3	98,9	106
Ensaaios			
Viscosidade (ENISO 3219)/mPas			
A 102 1/s	542	1750	1480
A 4390 1/s	146	205	523
Filme sobre vidro, 240 µm, 3 d T. A. Brilho			
A 60°	72	37	74
A 20°	29	9	31
Névoa	363	251	338

Os exemplos de comparação 12 a 14 demonstram a influência dos componentes alquídicos, não de acordo com a invenção: em todos os 3 casos obtiveram-se como resultado baixos valores do brilho e névoas extremamente altas. Os vernizes pareciam, também visualmente, ter apenas um brilho tipo seda ou ter mesmo um aspeto baço de seda.

Lisboa, 11 de abril de 2013

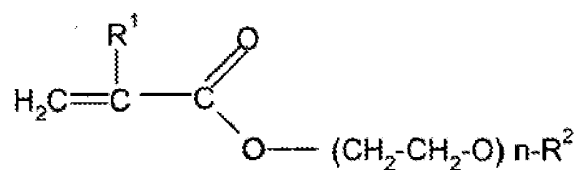
REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa de aglutinante, contendo:
 - a) pelo menos um polímero de emulsão, contendo como componentes monoméricos um (meta)acrilato de C₁-C₈-alquilo, um composto vinilaromático que possui até 20 átomos de carbono, ou misturas dos mesmos,
 - b) pelo menos uma resina alquídica solúvel em água, com um peso molecular médio em peso entre 5000 e 40 000 Da, assim como
 - c) pelo menos uma resina alquídica com um peso molecular médio em peso maior do que 100 000 Da, na forma de uma emulsão aquosa, caracterizada por o teor de sólidos da mistura de (a), (b) e (c) ser menor do que 60% em peso.
2. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a resina alquídica (b) possuir um índice de acidez compreendido entre 30 e 65 mg KOH/g.
3. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizada por os compostos vinilaromáticos serem escolhidos do grupo viniltolueno, α - e β -metilestireno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno ou estireno.
4. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada por o (meta)acrilato de C₁-C₈-alquilo ser escolhido do grupo metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo ou

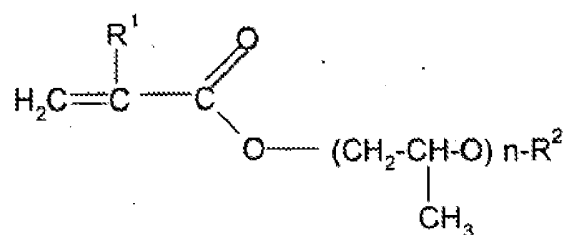
acrilato de t-butilo, acrilato de etilo ou acrilato de 2-etilhexilo, ou misturas dos mesmos.

5. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por o polímero em emulsão (a) conter

- (i) 3 a 15% em peso de monómeros de fórmula I



ou II



ou misturas dos mesmos,

em que R^1 representa um átomo de H ou um grupo metilo, R^2 representa um átomo de H ou um grupo de hidrocarboneto alifático ou aromático com 1 a 20 átomos de carbono, e n representa um número inteiro de 3 a 15,

- (ii) 40 a 97% em peso de um (meta)acrilato de C_1 - C_8 -alquilo, de um composto vinilaromático tendo até 20 átomos de carbono, ou das suas misturas, e
(iii) 0 a 50% em peso de outros monómeros.

6. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por R^2 representar um grupo alquilo em C_1 - a C_4 .
7. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por a temperatura de transição vítrea do copolímero em emulsão (a) ser menor do que 50°C.
8. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada por o tamanho médio, em volume, de partículas do componente (c) ser < 200 nm.
9. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada por o tamanho médio, em volume, de partículas do componente (a) ser < 500 nm.
10. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada por a proporção do componente (b), referida ao aglutinante total, estar situada entre 10 e 35% (calculada como resina alquídica sólida referida ao aglutinante total sólido).
11. Composição aquosa de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada por a relação do componente (c) para o componente (a) estar situada entre 1:9 e 9:1 (calculada como resina alquídica sólida referida ao polímero em emulsão sólido).
12. Utilização da composição de aglutinante de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, como componente de tintas.

13. Utilização da composição de aglutinante, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, como componente de vernizes de alto brilho.
14. Tinta, contendo uma composição de aglutinante de acordo com uma das reivindicações 1 a 12.
15. Tinta de acordo com a reivindicação 15, caracterizada por se tratar de um verniz de alto brilho com um brilho maior do que 60 a 20° (° é o ângulo de incidência).

Lisboa, 11 de abril de 2013