República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005267-4 B1

(22) Data do Depósito: 06/12/2010

(45) Data de Concessão: 15/10/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE DE SECAGEM RÁPIDA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM SUBSTRATO REVESTIDO, E, SUBSTRATO REVESTIDO

(51) Int.Cl.: C08G 83/00.

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2009 US 61/283960.

(73) Titular(es): ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): ANN R. HERMES; KIM B. KOSTO; MARY ANNE R. MATTHEWS; DONALD C. SCHALL.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE DE SECAGEM RÁPIDA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM SUBSTRATO REVESTIDO, E, SUBSTRATO REVESTIDO A presente invenção apresenta composições aglutinantes de secagem rápida, constituídas por um ou mais polímeros em emulsão estabilizados anionicamente, tendo um tamanho de partícula médio ponderalde 100 a 165 nm, uma ou mais poliaminas, uma ou mais bases voláteis, e uma ou mais cargas, diluentes e/ou pigmentos, em uma composição tendo uma PVC de 63 a 80. A invenção, com surpresa, apresenta composições aglutinantes estáveis de secagem rápida para uma carga muito elevada de diluente ou carga e as composições secam muito mais rapidamente do que os aglutinantes feitos com polímeros gerados em água e tendo um tamanho de partícula maior. A invenção apresenta tintas de tráfego de alto desempenho a custo reduzido em utilização em substratos revestidos, tais como marcações de tráfego ou acabamentos de isolamento exterior (EIFS).

COMPOSIÇÃO AGLUTINANTE DE SECAGEM RÁPIDA, MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UM SUBSTRATO REVESTIDO, E, SUBSTRATO REVESTIDO

[001] A presente invenção refere-se a composições aglutinantes de secagem rápida para marcas de tráfego que são constituídas por aglutinantes poliméricos em emulsão tendo um tamanho de partícula médio ponderal de 165 nm ou menos, onde o aglutinante tem uma percentagem de concentração volumétrica de pigmentos (% PVC) de 63 ou maior. Mais especialmente, ela se refere a aglutinantes que são constituídos por um ou mais polímeros em emulsão estabilizados anionicamente, tendo um tamanho de partícula médio ponderal de 165 nm ou menos, uma ou mais poliaminas, uma ou mais bases voláteis e uma ou mais cargas, diluentes, e/ou pigmentos, em uma composição com % PVC de 63 a 80.

[002] A despesa de se utilizar um aglutinante para tinta de marcação de tráfego consiste no custo da tinta para a marcação de tráfego, o trabalho necessário para aplicar a tinta da marcação para formar uma marca de tráfego, e o tempo requerido para secar a marca para o uso. Até ser formada a marca de tráfego, a pessoa tem que manter a superfície pintada ou marcada fechada ao tráfego.

[003] Os aglutinantes poliméricos de tinta para a marcação conhecidos permitem um bom equilíbrio de tempo de secagem rápido e boa estabilidade da tinta em uma composição convencional de marcação de tráfego (tinta de marcação de tráfego) tendo um PVC crítico inferior de 45 a 60. Além disso, até um certo ponto, a redução do tamanho da partícula de um aglutinante de látex é conhecida como melhorando a sua capacidade de ligação de pigmentos. No entanto, os aglutinantes conhecidos para tintas de marcação de tráfego até agora não apresentaram composições aglutinantes para tintas de marcação de tráfego estáveis acima da % do PVC crítico (cPVC), i.e., uma baixa concentração de aglutinante, de tal forma que o

aglutinante não cura mais totalmente ou não cubra continuamente os componentes diferentes do aglutinante de cargas, pigmentos & etc, e o revestimento resultante contém espaços vazios de ar.

[004] A publicação de patente U.S. 2007/0148357 para Joecken et al. (Joecken), apresenta composições aglutinantes de tinta de marcação de tráfego aquosas, de endurecimento rápido, que são constituídas por polímeros aglutinantes de látex tendo uma temperatura de transição vítrea menor do que 45 °C, e um tamanho médio de partícula de 160 a 240 nm, onde a composição é constituída pelo menos por dois solventes coalescentes, um deles tendo uma velocidade mínima especificada de evaporação, e o outro tendo uma solubilidade especificada em água. Joecken apresenta exemplos de composições onde o PVC é de 55 a 60. Assim sendo, as composições de tinta de marcação de tráfego de Joecken têm requisitos estreitos de formulação que não permitem um desempenho melhorado a custo reduzido durante a utilização.

[005] Assim sendo, os inventores atuais procuraram resolver o problema de produzir uma composição aglutinante de tinta de marcação de tráfego de secagem rápida estável que seja secada rapidamente e produza uma marca de tráfego durável, ao mesmo tempo reduzindo o custo para o aplicador durante o uso.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[006] De acordo com a presente invenção, as composições aglutinantes de secagem rápida para marcações de tráfego são constituídas por um ou mais polímeros em emulsão estabilizados anionicamente, tendo um tamanho de partícula médio ponderal de 165 nanômetros (nm) ou menos, uma ou mais poliaminas, uma ou mais bases voláteis e uma ou mais cargas, diluentes e/ou pigmentos, onde a composição aglutinante tem uma concentração de volume de pigmentos em percentagem (% PVC) de 63 ou maior, ou até 80, de preferência, 65 ou maior, ou de preferência, 75 ou menor.

Nas composições aglutinantes, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente poderá ter um tamanho de partícula médio ponderal de 100 nm ou maior, de preferência, 110 nm ou maior, ou de preferência, 160 nm ou menor.

[007] Em uma realização, a composição aglutinante de secagem rápida da presente invenção é uma composição aglutinante acima da % crítica de PVC (cPVC).

[008] Em outra realização, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente poderá ser constituído pelo produto de polimerização de um monômero não iônico etilenicamente insaturado com 0,1 a 10% em peso, com base no peso dos monômeros polimerizados, um monômero ácido funcional etilenicamente insaturado. O monômero ácido funcional etilenicamente insaturado poderá ser escolhido de monômeros de ácido dicarboxílico, monômeros de anidrido carboxílico, monômeros de acido contendo fósforo, monômeros de ácido contendo enxofre, e misturas dos mesmos.

[009] Ainda em outra realização, uma ou mais poliaminas poderão ser qualquer polímero de amina polifuncional, como uma poliimina, um polímero em emulsão de amina funcionalizada, um polímero em emulsão funcional de poliamina com grupos funcionais de amina pendentes, e um polímero em emulsão com grupos catiônicos fortes pendentes e grupos de ácidos fracos. A poliamina poderá ser constituída por um polímero em emulsão que contém tanto os grupos ácidos como os de amina, em cujo caso, não é requerida nenhuma amina polifuncional separada na composição aglutinante.

[0010] Ainda em outra realização, o pigmento, carga ou diluente poderá ser escolhido de um diluente, de preferência, carbonato de cálcio, sílica, silicatos, combinações dos mesmos, e qualquer combinação dos mesmos com um pigmento.

[0011] A presente invenção também apresenta métodos de produção

de marcas de tráfico ou outros substratos revestidos que são constituídos pela aplicação da composição aglutinante de secagem rápida da presente invenção em uma estrada, superfície pavimentada ou de concreto, ou em uma superfície de construção, e permitindo que a mesma seque.

[0012] Além disso, a presente invenção apresenta substratos revestidos, i.e., marcações de tráfego e isolamento de exteriores e sistemas de acabamento (EIFS) feitos com a composição aglutinante de secagem rápida da presente invenção e de acordo com os métodos da presente invenção.

[0013] Todas as faixas citadas são incluídas e combináveis. Por exemplo, os tamanhos médios de partícula que variam de 100 nanometros (nm) ou mais, ou 165 nm ou menos, de preferência, 160 nm ou menos, ou, de preferência, 110 nm ou mais, ou, mais de preferência, 115 nm ou mais, ou mais de preferência, 155 nm ou menos, incluiria tamanhos médios de partícula de 100 nm a 165 nm, ou de 100 a 160 nm, ou de 100 nm a 155 nm, ou de 100 nm a 115 nm, ou de 100 nm a 110 nm, ou de 110 nm a 165 nm, ou de 110 nm a 160 nm, ou de 110 nm a 155 nm, ou de 110 nm a 115 nm, ou de 115 nm a 165 nm, ou de 115 nm a 160 nm, ou de 115 nm a 155 nm.

[0014] A não ser que seja indicado de outra forma, todas as unidades de temperatura e pressão são temperatura ambiente e pressão standard (STP).

[0015] Todas as frases que contém parênteses significam qualquer ou ambos o assunto incluído entre parênteses, e a sua ausência. Por exemplo, a frase "(met)acrilato" inclui, na alternativa, acrilato e metacrilato.

[0016] Conforme utilizado aqui, o termo "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato, e misturas dos mesmos, e o termo "(met)acrilato" usado aqui significa acrílico, metacrílico, e misturas dos mesmos.

[0017] Conforme utilizado aqui, a não ser que seja indicado de outra forma, a frase "peso molecular" refere-se ao peso molecular médio ponderado, conforme medido por cromatografia de permeação por gel (GPC) em relação a um poli(metil- metacrilato) ou poli(estireno) standard para um

polímero em emulsão estabilizado anionicamente e em relação a poli(ácido acrílico) para uma poliamina.

[0018] Conforme o utilizado aqui, o termo "concentração de volume de pigmentos" ou % PVC refere-se à quantidade calculada pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ PVC} = \frac{(\text{volume de pigmentos} + \text{volume de diluente} + \text{volume de cargas})}{\text{volume seco total da tinta}} \times 100$$

[0019] Conforme utilizado aqui, o termo "polímero" refere-se, na alternativa, a um polímero feito de um ou mais monômeros diferentes, como um copolímero, um terpolímero, um tetrapolímero, um pentapolímero, etc, e poderá ser qualquer polímero seqüêncial ou gradiente aleatório, em bloco, enxertado.

[0020] Conforme utilizado aqui, o termo "sólidos poliméricos ou sólidos de pigmentos" significa polímero ou pigmento no seu estado seco.

[0021] Conforme utilizado aqui, o termo "estrada" inclui qualquer superfície sólida interna ou externa que é, ou poderá ser constantemente ou intermitentemente utilizada por pedestres, veículos em movimento, tratores, ou aeronaves, continuamente. Alguns exemplos não limitantes de uma "estrada" incluem vias expressas, ruas, estradas secundárias, alamedas, áreas de rodagem, áreas de parqueamento, e estacionamentos.

[0022] Conforme utilizado aqui, a não ser que seja indicado de outra forma, o termo "Tg calculada" ou "Temperatura de transição vítrea" refere-se à Tg de um polímero calculada utilizando-se a equação de Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, terceira edição, página 123 (1956).

[0023] Conforme utilizado aqui, a frase "% em peso" significa percentagem por peso.

[0024] Conforme é utilizado aqui, a não ser que seja indicado de outra forma, o termo "tamanho de partícula médio ponderal" significa o tamanho da partícula conforme determinado pela dispersão de luz (LS) utilizando-se um

analisador de tamanho de partícula Brookhaven Plus 90, Brookhaven Instruments Corp. (Holtsville, NY).

[0025] Os inventores atuais verificaram que reduzindo-se o tamanho de partícula de uma composição aglutinante de polímero em emulsão estabilizada anionicamente, ao mesmo tempo aumentando a quantidade de pigmentos, cargas e diluentes da composição, mesmo acima do PVC crítico (cPVC), isto resulta em um tempo de secagem mais rápido, as beiradas da marcação encrespadas, quando aplicada por aspersão, boa durabilidade da marcação de tráfego, e, mais surpreendentemente, boa estabilidade da tinta. Assim sendo, uma composição com cPVC ou uma %PVC, i.e. 63 ou maior, tendo um ou mais aglutinantes de polímero em emulsão estabilizados anionicamente com um tamanho de partícula médio ponderado de 165 nm ou menos, e além disso, sendo constituído por uma ou mais poliaminas de uma ou mais bases voláteis produz aglutinantes de tráfego fixados rapidamente, com tempos de secagem mais curtos, quando comparados com a mesma composição sem a combinação de tamanho de partícula pequeno e de quantidades elevadas de pigmentos, cargas e/ou diluentes. Ao mesmo tempo, a presente invenção permite usar menos polímero em emulsão sem sacrificar a estabilidade da composição aglutinante ou o desempenho de durabilidade.

[0026] As composições aglutinantes de secagem rápida da presente invenção, mais de preferência, têm um %PVC de 67 ou maior, ou 75 ou menor. As proporções de sólidos no aglutinante de polímero em emulsão úteis são 10% em peso ou mais, ou até 23% em peso, ou de preferência,13% em peso ou mais, ou mais de preferência, até 20% em peso, e mais de preferência,13% ou mais, ou mais de preferência, até 18% em peso, todas as percentagens em peso, com base no peso total de sólidos do aglutinante, carga, diluente e pigmentos.

[0027] As composições de aglutinantes são dispersadas em um veículo aquoso evaporável. O veículo aquoso evaporável inclui água ou água

tendo dissolvido na mesma um solvente orgânico miscível com água com baixo teor de VOCs, como metanol, etanol e glicol éter. É preferida a água.

[0028] O polímero em emulsão estabilizado anionicamente usado nas composições aglutinantes da presente invenção, mais de preferência, tem um tamanho de partícula médio ponderal de 155 nm ou menos, ou 155 nm ou mais.

[0029] A escolha do polímero em emulsão estabilizado anionicamente não é crítica. Um polímero em emulsão estabilizado anionicamente adequado poderia ser polimerizado a partir de um ou mais monômeros não iônicos etilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, monômeros de éster (met)acrílico, alquil (met)acrilatos C_1 a C_{18}, tais como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato, 2-etilexil (met)acrilato; hidroxietil (met)-acrilato; monômeros funcionais ácidos, como ácido (met)- acrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico e ácido maleico; monometil itaconato; monometil fumarato; monobutil fumarato; anidrido maleico; acrilamida ou acrilamidas substituídas; diacetona acrilamida; glicidil metacrilato; acetoacetoxi etil metacrilato (AAEM); (met)-acroleína; isocianatoalquil (met)acrilatos; estireno ou estirenos substituídos; butadieno; etileno; acetato de vinila ou outros vinil ésteres; vinil monômeros, tais como, vinil halogeneto; monômeros amino-funcionais, tais como, por exemplo, N,N'-dimetilamino (met)acrilato; e (met)acrilonitrila.

[0030] De preferência, para se assegurar a formação de filme durante a utilização sem requerer quantidades excessivas de solventes coalescentes, o polímero aglutinante estabilizado anionicamente poderá ser fornecido com uma Tg na faixa de -10 °C a 60 °C.

[0031] A carga negativa nas partículas de polímero em emulsão estabilizado anionicamente pode ser obtida por qualquer de várias formas. Os polímeros em emulsão estabilizados anionicamente poderão conter grupos funcionais que são aniônicos quando desprotonizados, poderão ser

estabilizados por tensoativos aniônicos durante ou após a polimerização, ou poderia ser usada qualquer combinação de dois destes. Grupos funcionais adequados que são aniônicos quando desprotonizados poderiam incluir, por exemplo, ácidos carboxílicos, anidridos e aldeídos. Tensoativos adequados para a estabilização de polímeros em emulsão estabilizados anionicamente poderiam incluir, por exemplo, tensoativos aniônicos, tensoativos não iônicos, ou misturas de tensoativos aniônicos e não iônicos.

[0032] Os polímeros em emulsão estabilizados anionicamente adequados poderão conter, como grupos funcionais polimerizados que são aniônicos quando desprotonizados, até 10% em peso, por exemplo, até 7,5% em peso, e de preferência, 0,1% em peso ou mais, ou de preferência, até 5,0% em peso, de um ou mais monômeros (di)ácidos, como por exemplo, ácido carboxílico, anidrido carboxílico, monômero contendo grupo fosfato, sulfato, sulfonato.

[0033] Alternativamente, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente pode conter, como unidades polimerizadas, até 10% em peso, por exemplo, até 7,5% em peso, e de preferência, 0,1% em peso ou mais, ou de preferência, até 5,0% em peso de um monômero amino-funcional. Tais polímeros poderão incluir, por exemplo, polímeros em emulsão funcionais de poliaminas com grupos funcionais de amina pendentes, ou polímeros em emulsão funcionais de poliamina, com fortes grupos catiônicos pendentes, tais como grupos de amina quaternária.

[0034] Em uma realização, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente pode conter tanto grupos amino-funcionais, como grupos ácido-funcionais, ou ele pode ser uma mistura de um ou mais polímeros em emulsão contendo um tipo de grupo funcional com um ou mais polímeros em emulsão tendo o outro tipo de grupo funcional.

[0035] De preferência, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente é formado a partir de monômeros escolhidos de acrilato de

butila, acrilato de etila, etilexil (met)acrilato, metil metacrilato, estireno, estireno-butadieno, monômeros (di)ácidos, monômero contendo grupo amina, e misturas dos mesmos. Mais de preferência, o polímero em emulsão estabilizado anionicamente é constituído por, como unidades polimerizadas, dois ou mais monômeros insaturados etilenicamente, onde 0 a 5% em peso dos monômeros são monômeros de ácido carboxílico alifático α,β-etilenicamente insaturados.

[0036] As técnicas de polimerização usadas para a preparação do polímero aglutinante estabilizado anionicamente da presente invenção são bem conhecidas na técnica. O polímero aglutinante poderá ser preparado por polimerização em emulsão aquosa. Poderão ser usados processos de iniciação térmica, redox, fotoquímica e eletroquímica.

[0037] O diâmetro das partículas poliméricas poderá ser controlado de uma ou mais formas diversas conhecidas. A quantidade de tensoativos ou emulsificantes convencionais adicionada durante o processo de polimerização em emulsão poderá ser aumentada, a velocidade de tração durante a polimerização poderá ser aumentada, e o conteúdo de íon metálico ou sal presente durante e após a polimerização, poderá ser reduzida. O uso de uma semente polimérica formada previamente também poderá ser utilizado, assumindo-se o tamanho de partícula da semente como sendo pequeno o suficiente para crescer para o tamanho final apropriado de partícula.

[0038] Tensoativos convencionais poderiam ser utilizados na polimerização, incluindo, emulsificantes aniônicos, tais como alquil sulfatos alcalinos ou de amônio e alquil fenol sulfatos oxietilados, e emulsificantes não iônicos, tais como alquil álcoois polioxietilenados, poliglicol condensados de amina e alquil poliéter álcoois; ou a sua combinação. Faixas típicas para tensoativos são entre 0,05 a 8% em peso, com base no peso total do monômero total.

[0039] Poderá ser adicionado qualquer monômero em qualquer

polimerização, como uma emulsão em água ou puro, i.e., não como uma emulsão em água. O monômero poderá ser adicionado em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, durante o período de reação, ou combinações dos mesmos.

[0040] Os iniciadores de radical livre ou oxidantes poderão incluir, por exemplo, persulfatos, tais como, por exemplo, persulfatos de metal alcalino e/ou de amônio; peróxidos, tais como, por exemplo, hidroperóxido de sódio ou de potássio, t-alquil peróxidos, t-alquil hidroperóxidos, dicumil hidroperóxido; ou t-alquil perésteres, onde o grupo t-alquila inclui pelo menos cinco átomos de carbono; ácidos perbóricos e seus sais, tais como, por exemplo, perborato de sódio; ácidos perfosfóricos e sais dos mesmos; permanganato de potássio; e sais de metal alcalino ou de amônio do ácido peroxidisulfúrico. Tais iniciadores poderão ser utilizados em quantidades que variam de 0,05% em peso a 3,0% em peso, com base no peso total de monômeros.

[0041] Catalisadores redox adequados poderão usar os mesmos iniciadores de radical livre acoplados com um redutor adequado, como por exemplo, ácido (iso)ascórbico, formaldeído de sulfoxilato de sódio, (bi)sulfito de metal alcalino ou de sódio; tiosulfatos, hidrosulfitos; (hidro)- sulfeto ou ditionito; ácido formadinasulfínico; ácido hidroxi- metanosulfônico; ácido sódio 2-hidroxi-2-sulfinatoacético; e acetona bisulfito; e sais dos mesmos poderiam ser usados em quantidades de 0,01% em peso a 5,0% em peso, com base no peso total de monômeros.

[0042] Agentes de transferência de cadeia poderão ser adicionados em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, sobre a maior parte ou durante o período inteiro de reação, ou durante porções limitadas do período de reação. Agentes de transferência de cadeia adequados poderão incluir, por exemplo, compostos contendo enxofre, tais como alquiltióis, alquil tioglicolatos, alquil mercapto-alcanoatos, incluindo terc-butil mercapto-

acetato, e alquil mercaptanos lineares ou ramificados C_4-C_{22}; tioésteres; e compostos halo-orgânicos conhecidos. Os mercaptanos são preferidos. Quantidades adequadas de agentes de transferência de cadeia variam de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total de monômeros.

[0043] Desde que resulte um polímero em emulsão com o tamanho de partícula desejado, o polímero aglutinante poderá incluir partículas poliméricas de estágios múltiplos tendo duas ou mais fases com várias estruturas geométricas, como por exemplo, partículas com núcleo/carcaça ou núcleo/revestimento, partículas com núcleo/carcaça com fases de carcaça encapsulando de forma incompleta o núcleo, partículas de núcleo/carcaça com uma multiplicidade de núcleos e partículas de rede interpenetrante. As partículas poliméricas de estágios múltiplos são preparadas por um processo de polimerização em emulsão convencional no qual são formados pelo menos dois estágios com composição diferente, de uma forma seqüencial. As técnicas de polimerização em emulsão usadas para a preparação de tais partículas poliméricas em estágios múltiplos são bem conhecidas na técnica e são apresentadas, por exemplo, nas patentes americanas de número 4.325.856, 4.654.397 e 4.814.373.

[0044] A escolha da amina polifuncional não é crítica, desde que ela seja um polímero de poliamina. Uma amina polifuncional adequada poderá incluir, por exemplo, polímeros de amina polifuncional tendo um peso molecular médio ponderado de 1000 ou mais formado pela polimerização de um monômero contendo um grupo amina e/ou um monômero de imina em quantidades, por exemplo, de 20 a 100% em peso de tal monômero, com base no peso total das unidades polimerizadas, e polímeros em emulsão amino-funcionais, e polímeros em emulsão amino pós-funcionalizados.

[0045] Em geral, as aminas polifuncionais poderão ser obtidas por métodos conhecidos de polimerização em solução em meio aquoso, neutro, alcalino, ou acidulado, dependendo do polímero especifico procurado, por

exemplo, conforme ensinado na patente U.S. 4.119.600. Polímeros de poliamina adequados poderão ser constituídos, como unidades polimerizadas, por dois ou mais monômeros etilenicamente insaturados. As aminas polifuncionais incluem copolímeros com até 80% em peso de um ou mais monômeros não iônicos etilenicamente insaturados, tais como qualquer que for utilizado para formar o aglutinante de polímero em emulsão anionicamente estabilizado, de preferência, mais (met)acrilamida e acrilato de metila solúveis em água. Quantidades pequenas de comonômeros relativamente insolúveis também poderão ser utilizadas para a obtenção das aminas polifuncionais solúveis em água. O comonômero ou comonômeros específicos usados na produção das aminas polifuncionais, depende da proporção de monômero contendo amina usado na produção do copolímero.

[0046] Exemplos de monômeros que contêm amina para a produção de polímeros de poliamida incluem aminoalquil vinil éteres ou sulfetos; acrilamida ou ésteres (met)acrílicos contendo amina, como dimetilaminoetil (met)acrilato; N-(met)acriloxialquil-oxazolidinas, tais como poli(oxazolidiniletil metacrilato), N-(met)acriloxialquiltetraidro-1,3-oxazinas, e monômeros que geram rapidamente aminas através de hidrólise, conforme apresentado na patente U.S. 5.804.627. A patente U.S. 5.672.379 apresenta aminas polifuncionais adicionais.

[0047] Os polímeros preparados utilizando-se monômeros de imina não contêm nenhuma funcionalidade de imina, ao contrário, contêm funcionalidade de amina como parte da estrutura básica do polímero.

[0048] Polímeros de amina polifuncionais adequados poderão incluir, por exemplo, poli(oxazolidiniletil metacrilato), poli(vinilamina), polialquilenoimina, como por exemplo, poli(etileno-imina), e polímeros contendo grupos amina pendentes ou grupos catiônicos fortes.

[0049] Os polímeros em emulsão funcionais de poliamina poderão ser polímeros em emulsão estabilizados anionicamente com grupos amino-

funcionais pendentes. Estes poderão ser polímeros em emulsão estabilizados anionicamente que também têm grupos ácido-funcionais pendentes ou eles poderão ser polímeros em emulsão misturados com um ou mais polímeros em emulsão estabilizados anionicamente que têm grupos ácido-funcionais.

[0050] Em outra realização, as aminas polifuncionais poderão ser polímeros em emulsão estabilizados anionicamente tendo grupos catiônicos fortes pendentes (com o pKa $\leq$ 3,0) e grupos ácidos fracos, ou os polímeros em emulsão de amina polifuncional tendo grupos catiônicos fortes pendentes poderão ser misturados com polímeros em emulsão estabilizados anionicamente. Polímeros funcionais de poliamina adequados poderão ser polímeros em emulsão funcionais de poliamina formados a partir de grupos catiônicos polimerizáveis que poderão ser constituídos, por exemplo, por radicais de amônio quaternário.

[0051] Ainda em outra realização, os grupos de amina ou catiônicos funcionais pendentes para um polímero em emulsão de amina polifuncional, sejam eles estabilizados ou não anionicamente, poderão ser introduzidos através de pós- funcionalização do polímero com aminas. Um polímero em emulsão polimerizado a partir de monômeros contendo radicais 1,3-dicarbonila, como por exemplo, AAEM, na faixa de 0,5% em peso a 20% em peso, de preferência, até 12% em peso, podem ser reagidos com poliaminas que contêm uma e somente uma amina por molécula capaz de reagir com os compostos de 1,3-dicarbonila, e pelo menos uma outra amina que é incapaz de reagir com os compostos de 1,3-dicarbonila para formar enaminas, tudo em percentagens por peso com base no peso total de sólidos poliméricos. Alternativamente, um polímero em emulsão polimerizado da faixa de 0,5 a 20% em peso, de preferência, até 12% em peso, com base no peso total de sólidos poliméricos, de monômeros contendo radicais isocianato, como por exemplo, isocianatoetil (met)acrilato, e de preferência, 3-isopropenil-a,a-dimetilbenzil isocianato, podem ser reagidos com aminas polifuncionais que

contêm, por molécula, pelo menos duas aminas primárias e secundárias em uma proporção entre os grupos isocianato e as moléculas de amina polifuncional, de 5:1 a 1:5, de preferência, de 1:1 a 1:3. Além disso, um polímero em emulsão polimerizado da faixa de 0,5 a 20% em peso, de preferência, até 10% em peso, com base no peso total de sólidos poliméricos de monômeros contendo radicais epóxi, tais como glicidil (met)acrilato, podem ser reagidos com quaisquer aminas, incluindo as aminas polifuncionais, em uma proporção entre os radicais epóxi e os radicais amina de 5:1 a 1:5, de preferência, de 1:1 a 1:3. Além disso, um polímero em emulsão contendo 0,5 a 20% em peso, de preferência, até 5% em peso, com base no peso total dos sólidos poliméricos de monômeros contendo grupos de ácido carboxílico, pode ser reagido com aziridinas, tais como etilenoimina, propilenoimina, ou 1-(2-hidroxietil) etileno- imina em uma proporção entre os radicais de ácido carboxílico e os radicais de aziridina de 10:1 a 1:1, de preferência, 2:1 a 1:1.

[0052] Quantidades adequadas de amina polifuncional poderão variar de 0,1 a 10% em peso, com base no peso total do polímero em emulsão estabilizado anionicamente, de preferência, 0,2% em peso ou mais, ou de preferência, 5,0% em peso ou menos, e mais de preferência, 0,5% em peso ou mais, ou mais de preferência, 2,0% em peso ou menos. A amina polifuncional poderá, alternativamente, estar presente na composição de revestimento, ou ela poderá ser adicionada como um componente separado antes, durante ou após a composição de dispersão ser aplicada.

[0053] Nas composições aglutinantes aquosas, o tipo e a quantidade de base volátil usada não é crítica, desde que a base seja volatilizada nas condições de uso, por exemplo, sob condições de secagem do ar, e a quantidade seja suficiente para elevar o pH da composição aglutinante do polímero em emulsão estabilizado anionicamente de secagem rápida até o ponto em que uma proporção desejada da amina polifuncional esteja em um

estado não iônico (desprotonizado) todo o tempo antes de ser usado. No estado não iônico (i.e., desprotonizado), a interação da amina polifuncional com a emulsão estabilizada anionicamente e qualquer outro ingrediente aniônico que possa estar presente na composição, é minimizada. Durante a formação de filme, a base volátil se evapora resultando em que os radicais de amina do polímero de poliamina funcional se tornam protonizados para formarem radicais de amônio, os quais, por seu lado, interagem com os ingredientes aniônicos, para desestabilizar a composição de revestimento, e portanto acelerar a secagem. Adequadamente, 20 a 100% em moles dos grupos amino das aminas polifuncionais poderão ser desprotonizados, de preferência, de 60 a100% em moles, mais de preferência, de 80 a 100% em moles, e mais de preferência, de 90 a 100% em moles. Assim sendo, as faixas adequadas de pH para dispersões aquosas de secagem rápida poderão variar de 7,5 a 11, de preferência, 9 ou maior, mais de preferência, de 9,5 a 10,7.

[0054] Quantidades adequadas de base volátil poderão variar de 0,2 a 5% em peso, com base no peso total do polímero em emulsão estabilizado anionicamente, e a amina polifuncional. Bases voláteis adequadas poderão incluir qualquer uma das de amônia, alquil aminas C_1-C_6 e alcanolaminas C_1-C_6, tais como, por exemplo, butilamina, propilamina, etilamina, etilenodiamina, trimetilamina, trietilamina, dietilamina, dietanolamina, etanolamina, 2-metilaminoetanol, 2- dimetilaminoetanol, morfolina, e N-metilmorfolina. De preferência, a base volátil é a amônia, ou uma mistura dos mesmos com outras bases voláteis ou não voláteis.

[0055] A escolha de cargas, diluente e pigmentos não é crítica. Cargas ou diluentes adequados poderão incluir, por exemplo, carbonato de cálcio, sílicas, silicatos, talcos, nefelina sienita, quartzo, micro-esferas de vidro ou poliméricas, cimento e areia. São preferidos o carbonato de cálcio e os silicatos. Pigmentos adequados poderão incluir dióxido de titânio, pigmentos orgânicos, negro de fumo e óxidos de ferro. As quantidades de pigmentos

poderão variar até 10% em peso do total de sólidos de aglutinante.

[0056] As formulações poderão conter ingredientes adicionais, como por exemplo, espessantes, tais como álcool polivinílico (PVA), hidroxietil celulose (HEC), espessantes associativos, como por exemplo, emulsões solúveis em álcali modificadas hidrofobicamente (HASE), polímeros de poliuretana-óxido de etileno modificados hidrofobicamente (HEUR), hidroxi-etil celulose modificada hidrofobicamente (HMHEC), emulsões solúveis em álcali ou dilatáveis em álcali (ASE), outros espessantes celulósicos, e argilas de atapulgita; modificadores de reologia; corantes; plastificantes; agentes de reticulação; promotores de adesão, como silanos; adesivos; coalescentes, por exemplo, 2,2, 4-trimetil-1,3- pentanodiol monoisobutirato, e glicol éteres; dispersantes; agentes umidificantes; corantes; agentes seqüestrantes; conservantes, biocidas e fungicidas; agentes anti-congelantes; aditivos deslizantes; ceras; protetores contra congelamento/descongelamento; eliminadores de espuma; inibidores de corrosão; e anti-floculantes. HEC é o espessante preferido.

[0057] Dispersantes adequados poderão incluir um ou mais dispersantes aniônicos ou não iônicos, como por exemplo, ácidos carboxílicos, e polímeros aniônicos, tais como homopolímeros e copolímeros com base em ácidos policarboxilicos, incluindo aqueles que foram modificados hidrofobicamente ou hidrofilicamente, como por exemplo, ácido poli(met)acrílico com vários comonômeros, tais como estireno, ou alquil(aril) (met)acrilato ésteres.

[0058] Um ou mais tensoativos poderiam ser usados para a estabilização dos sistemas de polimerização em emulsão e após a polimerização de monômeros e poderão estar presentes em níveis de 0,1 a 8% em peso, com base no peso total de monômero em polimerização. Tensoativos adequados incluem tensoativos catiônicos, aniônicos, e não iônicos.

[0059] Deve-se tomar cuidado quando se escolhe o tipo e a quantidade de aditivos, para evitar a alteração do pH da composição até o ponto em que ela interfira com a estabilidade em estocagem, ou neutralizar o pH até o ponto que após a aplicação, o pH não caia o suficiente para iniciar a protonização da poliamina. As composições de tinta para tráfego tipicamente têm um teor de sólidos na faixa de 35 a 70% em volume, e uma viscosidade de 70 unidades Kreb (KU) a 100 KU.

[0060] As composições de aglutinante polimérico poderão ser usadas em tintas para tráfego, sistemas EIFS, e aglutinantes resistentes à migração para não tecidos. As composições aglutinantes poliméricas também poderão ser usadas em revestimentos arquitetônicos e industriais, onde é requerido um tempo de secagem rápido. São conhecidos na técnica vários métodos de aplicações, incluindo a aspersão da composição sobre a superfície da estrada usando pistola pressurizada de aspersão, tais como, por exemplo, pistolas de aspersão montadas em caminhão, fornecidas com tinta através de tanques pressurizados ou bombas com ausência de ar. Outros métodos incluem a aplicação da composição manualmente, usando uma escova de pintar ou um rolo de pintar. Os revestimentos poderão ser aplicados em uma ou mais camadas. De preferência, o substrato é limpo antes da aplicação para remover qualquer sujeira ou sedimentos. Se ele é constituído por uma camada ou mais de uma camada, uma espessura adequada do filme seco geralmente varia de 100 μm a 1500 μm, de preferência, 200 μm ou mais, e de preferência, até 600 μm.

[0061] As composições são adequadas para revestimentos ou para a formação de filmes sobre substratos, como por exemplo, estradas, e dispositivos de controle de tráfego, tais como grades protetoras e barreiras de concreto, coberturas de telhado, paredes, por exemplo, em sistemas de acabamento de isolamento exterior (EIFS), calçadas, alamedas, áreas de estacionamento, e pisos internos (tais como em fábricas ou em “shoppings”).

Substratos típicos incluem, por exemplo, alvenaria, alcatrão, asfalto, resina, concreto, cimento, pedra, estuque, azulejos, materiais poliméricos, metais, tais como alumínio, aço inoxidável, ou aço carbono, e combinações dos mesmos. Todos os substratos podem já ter uma ou mais camadas de um revestimento existente ou de tinta, que pode ser fresco ou antigo.

[0062] Para uso em tintas de tráfego, para melhorar a visibilidade das marcações nas ruas, os métodos da presente invenção poderão ainda incluir a aplicação de contas de vidro na camada de tinta de tráfego ou revestimento, enquanto a camada ainda está úmida, ou por intermédio de mistura prévia das mesmas na tinta de tráfego antes da aplicação. As contas de vidro poderiam ser aplicadas por métodos conhecidos, como por exemplo, por intermédio de aspersão das contas de vidro embutidas e transportadas por um jato de ar na frente da camada de tinta de tráfego. A quantidade de contas de vidro aplicada sobre a camada de revestimento poderá variar de 250 - 600 g/m² da camada de revestimento para visibilidade noturna. Contas de vidro adequadas para marcações de estradas poderão ter um tamanho médio de partícula que varia de 50 a 1500 μm.

[0063] Nas aplicações EIFS, as composições são aplicadas em um substrato de prédio feito por um polímero reforçado com malha de fibra de vidro e o próprio revestimento básico de cimento aplicado sobre uma placa protetora isolada, e uma camada interna de uma placa isolante de espuma presa a uma superfície da parede externa. As composições aglutinantes poliméricas de secagem rápida podem ser formuladas e aplicadas como um revestimento de acabamento texturizado.

EXEMPLOS

[0064] Os exemplos seguintes ilustram a presente invenção.

[0065] Nos exemplos, são utilizadas as seguintes abreviaturas: HEB é uma Composição Aglutinante de Alta Eficiência; BA é acrilato de butila; MMA é metacrilato de metila; MAA é ácido metacrílico; KU são unidades Kreb (medição de viscosidade); wt é peso; vol é volume; g é grama ; aq é

aquoso; sol é solução; % rh é umidade relativa percentual; e min é minuto.

[0066] Nos exemplos, os ingredientes de formulação mostrados têm as seguintes composições:

[0067] Aglutinante comparativo ou aglutinante A em emulsão acrílico de secagem rápida: uma mistura a 50% em peso de sólidos feita conforme apresentado no exemplo 1 da US 5.939.514, tendo um pH de 9,9 e feita a partir de 1,2 partes por peso de sólidos de um polioxazolidinoetilmetacrilato, amônia aquosa, e de 98,8 partes por peso de sólidos de um copolímero 45,6 BA/53,1MMA/1,3MAA com uma Tg calculada de 11,5 °C, e a não ser que seja indicado de outra forma, um tamanho de partícula médio ponderal de 180 nm.

[0068] Composição Aglutinante A de Alta Eficiência: Uma mistura a 47,3% em peso de sólidos, tendo um pH de 9,9 e 1,2 partes por peso de sólidos de um polioxazolidinoetil metacrilato, amônia aquosa, e 98,8 partes por peso de sólidos de um copolímero em emulsão 45,6 BA/53,1MMA/1,3MAA com uma Tg calculada de 11,5 °C e um tamanho de partícula médio ponderal de 128 nm. A composição aglutinante A foi feita da mesma forma que o aglutinante em emulsão acrílico de secagem rápida, exceto que 1% em peso, com base nos sólidos do polímero em emulsão, de sal sódico de éter sulfato de álcool graxo foi utilizado para a estabilização do polímero em emulsão. Os aglutinantes de alta eficiência 2 a 8, todos têm a mesma composição de estrutura básica que a composição A aglutinante de alta eficiência feita com tamanhos variados de partículas poliméricas em emulsão, conforme mostrado na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1: Aglutinantes de Alta Eficiência

No. do Aglutinante de alta eficiência	Tamanho de partícula médio ponderal (nm)	% sólidos poliméricos
2	161	47,94
3	147	47,95
4	138	49,42
5	129	47,6
6	128	47,2
7	127	47,8
8	108	47,95
9	127	49,8

[0069] Poli(oxazolidiniletil metacrilato): Uma solução aquosa polimérica de poli(oxazolidiniletil metacrilato) foi preparada de acordo com o procedimento mostrado no exemplo 5 da patente US 5.939.514 como uma solução aquosa a 27%.

[0070] Dispersante acrílico: Sal de amônio do ácido polimetacrílico (solução aquosa a 30% em peso).

[0071] SURFYNOL® CT-136: uma mistura proprietária de tensoativo acetilênico da Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA.

[0072] DREWPLUS® L-493: Agente de controle de espuma com base em óleo mineral da Drew Industrial Division of Ashland, Inc, Boonton, NJ.

[0073] ANTGAROL TS 709: Agente de controle de espuma com base em um óleo mineral da Lubrizol Advanced Materials, Cleveland, OH.

[0074] 2,2,4 TMPMI: 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato.

[0075] Dióxido de titânio ou pigmento de TiO_2: Um pigmento de rutilo que contém 0 a 4,5% de $Al(OH)_3$. Carbonato de cálcio: moído ao natural com tamanho médio de partícula de 5,5 μm.

[0076] Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose (2% em peso de sólidos). Tipo de viscosidade HR.

[0077] Nos exemplos que se seguem, foram utilizados os seguintes procedimentos de teste:

Estabilidade em estocagem:

[0078] As composições aglutinantes foram testadas de acordo com o método ASTM standard D562--01 (2005) utilizando-se um viscosímetro de unidades Krebs Brookfield modelo KU-2 (Paul N. Gardner Company, Inc., Pompano Beach, FL). As composições aglutinantes foram colocadas em recipientes selados de 0,5 litros e então foram testadas depois de um dia a 25 °C, e outra vez após estocagem a 25 °C durante 60 dias ou a 60 °C durante 10 dias. Para o teste após a estocagem, os recipientes foram deixados em

equilíbrio a 25 °C, se necessário, e foram abertos, misturados durante um minuto com agitação manual, e testados imediatamente. As composições aglutinantes estocadas foram avaliadas com um "aprovado" se a consistência da composição aglutinante, medida em unidades Krebs (KU) não aumentou mais de 10 KU da consistência medida depois de um dia a 25 °C.

Tempo de secagem até não haver nenhuma aglutinação:

[0079] Tabelas 2, 3 e 4: Tempo de secagem até não haver nenhuma aglutinação, método A: As composições aglutinantes foram aplicadas sobre painéis de teste de vidro de 10 cm x 30 cm sobre uma camada de tinta. A espessura da camada foi controlada em 400 μm. Os painéis de teste foram colocados prontos em uma câmara de teste fornecida pela Victor Associates, Inc., Hatboro, Pa. e mantidos na umidade relativa desejada de 85 a 90% através de uma panela no fundo da câmara de teste cheia com 2 cm de água, e deixando-se que a câmara de teste se equilibrasse durante a noite. A câmara de teste foi equipada com um higrômetro certificado e um indicador de temperatura certificado, ambos os quais foram presos no centro da parede posterior da câmara de teste, para assegurar uma medição equilibrada. Depois de ser equilibrada durante a noite com todas as conexões e portas para a câmara de teste fechadas, a umidade relativa dentro da câmara de teste atingiu a 100%. Através de abertura e fechamento cuidadosos das várias conexões, a umidade relativa dentro da câmara foi então trazida para a umidade relativa desejada. A porta da câmara de teste foi aberta rapidamente em intervalos de um minuto para tocar os filmes úmidos de tinta ligeiramente com a ponta de um dedo limpo. Quando o filme ficou seco em um toque leve, o painel foi retirado da câmara de teste e o tempo de secagem até nenhuma aderência foi determinado de acordo com o ASTM #D711 rolando-se uma roda de secagem de tinta de tráfego sobre o filme úmido. O ponto final para o tempo de secagem até não haver nenhuma adesão é definido como o ponto no tempo onde não é aderida nenhuma tinta nos anéis de borracha da roda de teste. Um

tempo de secagem até nenhuma adesão de menos de vinte minutos é considerado aceitável.

[0080] Tabelas 5 e 6: Tempo de secagem até não haver nenhuma adesão, método B: O mesmo que o método A, exceto que a câmara de teste foi aberta em intervalos de quatro minutos para o toque nos filmes de tinta úmida.

Retro-refletância:

[0081] A retro-refletância foi avaliada no final das linhas de teste 1 mês e 17 meses após a aplicação, de acordo com o ASTM D 4061-94 (2006) intitulado "Test Method for Retroreflectance of Horizontal Coatings," emitido com um Retrômetro LTL2000 (Flint Trading, Inc., Thomasville, NC.). As leituras das retro-refletâncias com valores acima de 100 milicandelas por metro quadrado por lux foram consideradas aceitáveis. Para fazer as linhas de teste, camadas duplicadas com espessura de 380 μm de composições aglutinantes brancas (descritas na tabela 4) foram aplicadas por aspersão ao longo de uma alameda inteira de uma superfície de estrada de concreto, e em uma direção perpendicular ao fluxo do tráfego, por meio de uma máquina de fazer tiras com alto propulsão, dirigida por trás (Linear Dynamics, Inc, Parsippany, N.J.) de acordo com o ASTM D 713 -90 (2004). As contas de vidro, que atendem aos requisitos AASHTO Designation M 247-81, American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, D.C. (1993) e vendidas com o nome "Highway Safety Spheres with Adherence Coating AC-110 (Potters Industries, Inc., Carlstadt, N.J.) foram imediatamente aplicadas por aspersão em cada camada úmida das composições aglutinantes brancas.

[0082] As formulações de tinta de tráfego foram preparadas com a adição do espessante para a obtenção de uma viscosidade visada de 82 a 88 unidades Krebs e foram testadas de acordo com as tabelas 2 a 7,

abaixo.

TABELA 2: FORMULAÇÕES DE TINTAS DE TRÁFEGO

Componente (abaixo) / EXAMPLE (a seguir)	A (g) Comparativo	1 (g)	B (g) Comparativo	2 (g)
Aglutinante em emulsão acrílico de secagem rápida	32,70	--	27,23	--
Composição aglutinante A de alta eficiência	--	34,57	--	28,79
Dispersante acrílico	0,51	0,51	0,49	0,49
SURFYNOL® CT-136	0,19	0,19	0,19	0,19
ANTAROL TS 709	0,39	0,39	0,37	0,37
Água	0,00	0,00	0,00	0,00
Pigmento de dióxido de titânio	7,10	7,04	6,86	6,86
Carbonato de cálcio	54,05	53,19	57,76	57,76
Misturar durante 15 minutos e então adicionar				
Metanol	2,13	2,13	2,06	2,06
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato	1,63	1,63	1,36	1,36
Misturar durante 5 minutos e então adicionar				
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose	0,82	1,12	0,59	0,60
Água	0,48	0,00	3,07	1,50
Peso total (g)	100,00	100,00	100,00	100,00
PROPRIEDADES DAS TINTAS				
Relação carga/sólidos de aglutinante	76,8 / 23,2	76,5 / 23,5	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1
% PVC	60%	60%	66%	66%
Tamanho de partícula médio ponderal	180 nm	128 nm	180 nm	128 nm
Estabilidade em estocagem (KU): 1 dia/60 dias cada um a @ 25 °C	88 / 87	88 / 94	85 / 85	85 / 85
Tempo de secagem até não haver adesão, método A	31 minutos	13 minutos	24 minutos	10 minutos

[0083] Conforme mostrado na Tabela 2 acima, as composições aglutinantes de secagem rápida dos exemplos 1 e 2 com um polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 128 nm secou consideravelmente mais rápido do que as composições respectivas dos exemplos comparativos A e B feitos com o mesmo PVC e substancialmente da mesma emulsão polimérica estabilizada anionicamente, e a mesma amina polifuncional, e carga, mas com um aglutinante de polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 180 nm. Além disso, como o PVC é aumentado, a estabilidade é melhor no exemplo 2 em relação a todos, o exemplo 1 e os comparativos A e B.

TABELA 3: FORMULAÇÕES DE PVC A 69% E 72%

Componente (abaixo) / EXAMPLE (a seguir)	C (g) Comparativo	3 (g)	D (g) Comparativo	4 (g)
Aglutinante em emulsão acrílico de secagem rápida	24,42	--	21,91	--
Composição aglutinante A de alta eficiência	--	25,82	--	23,16
Dispersante acrílico	0,49	0,49	0,24	0,24
SURFYNOL® CT-136	0,19	0,19	0,19	0,19
ANTAROL TS 709	0,37	0,37	0,37	0,37
Água	1,00	1,00	2,00	2,00
Pigmento de dióxido de titânio	6,75	6,75	3,36	3,36
Carbonato de cálcio	59,63	59,63	64,36	64,36
Misturar durante 15 minutos e então adicionar				
Metanol	2,03	2,03	2,01	2,01
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato	1,22	1,22	1,09	1,09
Misturar durante 5 minutos e então adicionar				
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose	1,32	0,94	1,61	1,30
Água	2,58	1,56	2,86	1,92
Peso total (g)	100,00	100,00	100,00	100,00
PROPRIEDADES DAS TINTAS				
Relação carga/sólidos de aglutinante	83 / 17	83 / 17	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5
% PVC	69 %	69%	72 %	72 %
Tamanho de partícula médio ponderal	180 nm	128 nm	180 nm	128 nm
Estabilidade em estocagem (KU): 1 dia/60 dias cada um a @ 25 °C	91 / 88	89 / 90	90 / 88	96 / 96
Tempo de secagem até não haver adesão, método A	23 minutos	11 minutos	62 minutos	15 minutos

[0084] Conforme mostrado na tabela 3 acima, as composições aglutinantes de secagem rápida da invenção dos exemplos 3 e 4 com um polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 128 nm secam consideravelmente mais rapidamente do que as respectivas composições dos comparativos C e D feitos com o mesmo PVC e substancialmente do mesmo polímero em emulsão estabilizado anionicamente, e a mesma amina polifuncional, e carga, mas com um aglutinante de polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 180 nm. Além disso, a estabilidade permanece boa nos exemplos 3 e 4 quando o PVC é aumentado.

TABELA 4: FORMULAÇÕES AGLUTINANTES DE 75% PVC (PVC

ELEVADO)

Componente (abaixo)	EXAMPLE (a seguir)	C (g) Comparativo	3 (g)
Aglutinante em emulsão acrílico de secagem rápida		19,26	--
Composição aglutinante A de alta eficiência			20,36
Dispersante acrílico		0,24	0,24
SURFYNOL® CT-136		0,19	0,19
ANTAROL TS 709		0,36	0,36
Água		3,52	3,52
Pigmento de dióxido de titânio		3,30	3,30
Carbonato de cálcio		66,08	66,08
Misturar durante 15 minutos e então adicionar			
Metanol		1,98	1,98
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato		0,96	0,96
Misturar durante 5 minutos e então adicionar			
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose		1,27	1,08
Água		2,84	1,93
Peso total (g)		100,00	100,00
PROPRIEDADES DAS TINTAS			
Relação carga/sólidos de aglutinante		87,3 / 12,7	87,3 / 12,7
% PVC		75 %	75 %
Tamanho de partícula médio ponderal		180 nm	128 nm
Estabilidade em estocagem (KU): 1 dia/60 dias cada um a @ 25 °C		89 / 87	93 / 92
Tempo de secagem até não haver adesão, método A		69 minutos	19 minutos

[0085] Conforme mostrado na tabela 4 acima, a composição aglutinante de secagem rápida da invenção do exemplo 5 com um polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 128 nm, mais de cerca de três vezes mais rápido que a composição respectiva do comparativo E feito com o mesmo PVC e substancialmente do mesmo polímero em emulsão estabilizado anionicamente, e a mesma amina polifuncional, e carga, mas com um aglutinante de polímero em emulsão com tamanho de partícula médio ponderal de 180 nm. Além disso, a estabilidade permaneceu boa no exemplo 5, mesmo apesar do PVC ser aumentado para 75.

TABELA 5: EFEITO DA VARIAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA EM FORMULAÇÕES COM 72% PVC

EXEMPLO Componente	F (g) Comp.	6 (g)	7 (g)	8 (g)	9 (g)	10 (g)	11 (g)	12 (g)
[1]Emulsão Xw	200 nm	164 nm	148 nm	138 nm	129 nm	128 nm	127 nm	108 nm
No. do Aglutinante de alta eficiência	A	2	3	4	5	6	7	8
Total de aglutinante	326,4	340,4	340,4	330,2	342,8	345,8	341,4	340,0
Água	72,8	51,8	51,8	62,0	49,4	46,4	50,8	59,2
Dispersante acrílico	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
SURFYNOL™ CT-136	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
DREWPLUS™ L-493	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Pigmento de TiO_2	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Carbonato de cálcio	958,3	958,3	958,3	958,3	958,3	958,3	958,3	958,3
Misturar durante 15 minutos, e então adicionar								
Metanol	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
2,2,4 TMPMI	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3
Misturar durante 5 minutos, e então ajustar viscosidade com:								
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose e água	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Peso total (g)	1488,2	1488,2	1488,2	1488,2	1488,2	1488,2	1488,2	1488,2
PROPRIEDADES DAS TINTAS								
Relação carga/sólidos de aglutinante	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5	85,5 / 14,5
% PVC	72%	72%	72%	72%	72%	72%	72%	72%
Estabilidade em estocagem (KU) : 1 dia @ 25 ° C/10 dias @ 60 °C	83,0 / 85,6	84,4 / 89,7	83,3 / 87,9	81,3 / 84,7	85,1 / 92,7	84,0 / 88,2	85,6 / 90,3	82,3 / 90,7
Tempo de secagem até não haver nenhuma adesão, Método B	36 min	12 min	12 min	12 min	16 min	16 min	16 min	8 min

1. tamanho de partícula médio ponderado

[0086] Conforme mostrado na Tabela 5 acima, o tempo de secagem é reduzido com o tamanho de partícula em todos os exemplos, especialmente em comparação com o exemplo F (tamanho de partícula médio ponderal 200 nm). A estabilidade ainda é aceitável com um tamanho de partícula médio ponderal de 108 nm no exemplo 12.

TABELA 6: EFEITO DA VARIAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA

EM FORMULAÇÕES DE 66% PVC

EXEMPLO Componente	H (g) Comp,	13 (g)	14 (g)	15 (g)	16 (g)	17 (g)	18 (g)	19 (g)
[1]Emulsão X_w	200 nm	164 nm	148 nm	138 nm	129 nm	128 nm	127 nm	108nm
HEB	A	2	3	4	5	6	7	8
Total de HEB	396,8	413,8	413,8	401,4	416,8	420,3	415,1	413,3
Água	31,5	14,5	14,5	26,9	11,5	8,0	13,2	15,0
Dispersante acrílico	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
SURFINOL® CT-136	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8
DREWPLUS® L-493	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Pigmento de TiO_2	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Carbonato de cálcio	841,7	841,7	841,7	841,7	841,7	841,7	841,7	841,7
Misturar durante 15 minutos, e então adicionar								
Metanol	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
2,2,4 TMPMI	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,8
Misturar durante 5 minutos, e então ajustar viscosidade com:								
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose e água	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6	21,6
Peso total (g)		1457,0	1457,0	1457,0	1457,0	1457,0	1457,0	1457,0
PROPRIEDADES DAS TINTAS								
Relação carga/sólidos de aglutinante	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1	80,9 / 19,1
% PVC	66%	66%	66%	66%	66%	66%	66%	66%
Estabilidade em estocagem (KU): 1 dia @ 25 ° C/10 dias a @ 60 °C	84,5 / 92,0	85,9 / 95,3	85,4 / 98,4	86,7 / 94,1	88,0 / 100,3	86,4 / 95,3	86,3 / 93,8	87,8 / 99,0
Tempo de secagem até não haver nenhuma adesão, Método B	16 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min	8 min

1. tamanho de partícula médio ponderal.

[0087] Conforme mostrado na tabela 6 acima, o tempo de secagem é reduzido com o tamanho de partícula em todos os exemplos, especialmente em comparação com o exemplo F (tamanho de partícula médio ponderal de 200 nm). A estabilidade a 66% PVC é inaceitável com um tamanho médio ponderado de partícula de 108 nm no exemplo 19, mas é aceitável nos exemplos 15, 16 e 17 com tamanhos médios ponderados de partícula semelhantes. Como nem todas as tintas da invenção passam no teste de estabilidade térmica, 66% PVC não está na faixa mais preferida de PVC.

TABELA 7: DURABILIDADE DAS FORMULAÇÕES AGLUTINANTES

Componente (abaixo) EXEMPLO (a seguir)	J (g) Comparativo	K (g) Comparativo	20 (g)
Aglutinante em emulsão acrílica de secagem rápida	2300,5	1440,0	--
Aglutinante de alta eficiência 9	--	--	1420,8
Água	0,0	483,3	483,3
Poli(oxazolidiniletil metacrilato)	--	--	33,6
Dispersante acrílico	36,0	36,0	36,0
SURFINOL® CT-136	14,0	14,0	14,0
DREWPLUS® L-493	10,0	27,5	27,5
Pigmento de dióxido de titânio	500,0	500,0	500,0
Carbonato de cálcio (5,5 μm)	3803,0	4825,0	4825,0
Misturar durante 15 minutos, e então adicionar			
Água	25,0	0,0	0,0
Metanol	150,0	150,0	150,0
2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato	115,0	72,0	71,0
DREWPLUS® L-493	17,5	0,0	0,0
Misturar durante 5 minutos, e então adicionar			
Solução aquosa de 2-hidroxietil celulose	58,2	80,8	75,0
Água	18,3	8,6	0,0
Peso total (g)	7047,5	7637,2	7636,2
PROPRIEDADES DAS TINTAS			
Relação carga/sólidos de aglutinante	76,8 / 23,2	87 / 13	87 / 13
% PVC	60%	75%	75%
Peso médio ponderado de partícula	180 nm	180 nm	127 nm
Estabilidade em estocagem (KU): 1 dia/10 dias cada a @ 60 °C	86,0 / 94,8	82,0 / 80,6	83,8 / 94,4
Retro-refletância (milicandelas por m² por lux)			
1 mês	490,0	486,5	507,0
17 meses	106,5	73,5	113,5

1. Tamanho médio de partícula

[0088] A tabela 7 acima mostra que depois de dezessete meses na estrada, os aglutinantes de tamanho pequeno de partícula, conforme o exemplo 20, produzem uma durabilidade ligeiramente melhorada quando comparada com os aglutinantes de tamanho de partícula grande, como nos comparativos J e K, mesmo apesar do exemplo 20 ter um % PVC elevado de 75 e o comparativo J ter significativamente mais aglutinante do que o exemplo 20.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aglutinante de secagem rápida, caracterizada por compreender: um ou mais polímeros em emulsão estabilizados anionicamente, tendo um tamanho de partícula médio ponderal de 100 nanômetros (nm) até 165 nm, um ou mais polímeros de poliamina, uma ou mais bases voláteis e uma ou mais cargas, diluente e/ou pigmento, em que as composições têm uma concentração percentual de volume de pigmentos (%PVC) de 63 a 80.

2. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição aglutinante de secagem rápida tem uma % PVC de 65 ou maior.

3. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ser uma composição aglutinante de PVC acima da crítica (cPVC).

4. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero em emulsão estabilizado anionicamente tem um tamanho de partícula médio ponderal de 110 nm ou maior.

5. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o polímero em emulsão estabilizado anionicamente tem um tamanho de partícula médio ponderal de 160 nm ou menor.

6. Composição aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que um ou mais pigmentos, cargas ou diluentes são escolhidos de um diluente, combinações dos mesmos, e qualquer combinação dos mesmos com um pigmento.

7. Método de produção de um substrato revestido, caracterizado por compreender: aplicação da composição aglutinante de secagem rápida, como definida na reivindicação 1, em uma estrada, superfície

pavimentada ou de concreto, ou em uma superfície de construção, e deixando que ela seque.

8. Substrato revestido, caracterizado pelo fato de ser feito a partir da composição aglutinante de secagem rápida, como definida na reivindicação 1.

9. Substrato revestido de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de ser uma marcação de tráfego.