

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 113

REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS POSSUINDO ÁTOMOS DE SILÍCIO SUPORTANDO GRUPOS HIDROLISÁVEIS"

INVENTORES: Manish Sarkar

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

Inglaterra, em 23 de Março de 1990, sob os n.ºs. 9006558.2

e 9006559.0.

Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventor: Manish Sarkar, residente na Inglaterra), para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS POSSUINDO ÁTOMOS DE SILÍCIO SUPORTANDO GRUPOS HIDROLISÁVEIS"

D E S C R I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a determinados polímeros novos possuindo átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis, a um processo para a sua preparação e à sua utilização em revestimentos.

Os copolímeros da presente invenção possuem uma estrutura idealizada que se pode considerar como constituída por vários braços que irradiam de um ponto central. Os polímeros possuindo uma tal geometria são referidos aqui, coloquialmente, como polímeros de estrela ou polímeros com geometria de estrela. Verificou-se, surpreendentemente, que as composições de revestimento com base em polímeros de estrela possuem características de viscosidade de aplicação e de cura mais favoráveis do que as composições de revestimento com o mesmo conteúdo em sólidos de resina com base em polímeros lineares do mesmo peso molecular.

Assim, a presente invenção proporciona um copolímero constituído por uma parte central a partir da qual irradiam de três a oito braços, sendo a parte

•
•
•



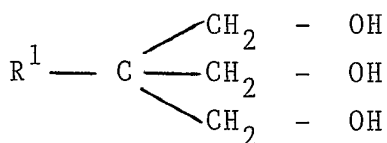
central o radical de um tiol trifuncional a octafuncional e cada braço um polímero de adição constituído por unidades estruturais e unidades funcionais em que as unidades funcionais contêm átomos de silício suportando grupos hidrolizáveis, opcionalmente, cada uma das unidades funcionais adicionais contêm grupos de reticulação que são iguais ou diferentes e que são compatíveis entre si e com os átomos de silício contendo grupo hidrolizáveis e, opcionalmente, unidades funcionais auxiliares contendo grupos humectantes.

Os copolímeros da presente invenção podem possuir um peso molecular total de, pelo menos, 3000 e, na prática, o peso molecular não é superior a 150 000. Particularmente pode estar compreendido entre 3000 e 20 000 ou entre 3000 e 15000. De preferência o peso molecular total está compreendido entre 3000 e 8000. O peso molecular, neste contexto, é o peso molecular médio aparente e é medido pelo e é medido pelo método de cromatografia de impregnação de gel descrito no exemplo 1 adiante.

A parte central dos copolímeros desta invenção é o radical de um tiol tri- a octa-funcional. e preferência, a parte central é um radical de um tiol tri-,tetra-ou hexa-funcional, especialmente, um tiol tetra ou hexa-funcional.

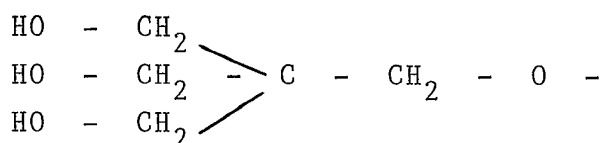
O tiol tri-funcional a octa-funcional pode ser aromático ou alifático. Os exemplos de tiois aromáticos são benzeno-1,2,5-tritio, 3,4,8,9-tetra-mercapto-tetra-tia-fulvaleno, e ácido 7-metil-tri-tio-urico. De preferência, o radical tiol é um radical de um éster formado de um álcool tri-funcional a octa-funcional e de um ácido mercapto-alcanoico (C2-C6).

Os exemplos de alcoóis adequados são glicerol, sorbitol e, especialmente, alcoóis possuindo a fórmula geral 1:



(1)

em que R¹ representa hidrogênio, alquilo (C₁-C₄) ou hidróxi-alquilo (C₁-C₄), (especialmente metilo, etilo, hidróxi-metilo ou hidróxi-etilo) ou um grupo de fórmula 2:



(2)

Os exemplos de ácidos mercapto-alcanoico (C₂-C₆) são ácido 2-mercapto acético, ácido 2-mercapto-propiónico, ácido 3-mercapto-propiónico, ácido 4-mercapto butírico, ácido 5-mercapto-pentanóico, e ácido 6-mercapto-hexanóico.

De preferência o ácido mercapto-alcanóico é o ácido 2-mercapto-acético ou 3-mercapto-propiónico.

Cada um dos braços do copolímero em estrela é um polímero de adição feito de unidades estruturais e unidades funcionais. Como nos polímeros acrílicos convencionais, a distribuição de tais unidades é aleatória.

As unidades funcionais adicionais contêm grupos de reticulação que são compatíveis entre si e com os átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis. Isto significa que os grupos de reticulação tendem a sofrer reacções de reticulação inter-moleculares com um agente de reticulação ou com os mesmos grupos de reticulação ou grupos complementares ou com átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis noutras moléculas do mesmo polímero.

Os exemplos de grupos de reticulação nas unidades funcionais adicionais são os grupos hidróxilo, carbóxi, carbóxi anidrido, isocianato e epóxi. Quando



o copolímero contém unidades adicionais diferentes, a unidade presente em maior quantidade não excede normalmente 95%, em moles, do total das unidades funcionais adicionais. Normalmente não excede 90%, em moles, do total.

Os exemplos de grupos humectantes para as unidades funcionais auxiliares são 4-amino-benzóil-óxi e 4-nitro-benzóil-óxi.

A percentagem, em moles, de unidades funcionais contendo grupos silício nos braços de um copolímero desta invenção pode estar compreendida entre 3 e 10 %, calculada como uma percentagem molar dos monômeros contendo grupos silício nos monômeros totais que fazem esses braços. Quando os braços contém unidades funcionais adicionais os monômeros a partir dos quais se formam as unidades funcionais adicionais podem constituir de 5 a 20% dos monômeros adicionais que formam esses braços.

Quando o copolímero possui unidades funcionais contendo silício apenas, as unidades funcionais constituem, de preferência, de 3 a 10% dos monômeros totais que formam o braço.

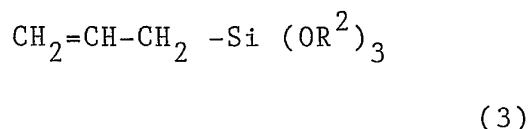
Quando o copolímero possui também unidades funcionais adicionais, então, a percentagem, em moles, preferida de unidades funcionais contendo grupos silício está compreendida entre 9 e 14% e a percentagem em moles de unidades funcionais adicionais esta compreendida entre 9 e 13% dos monômeros totais que formam os braços.

Quando o copolímero contém unidades funcionais auxiliares, a unidade funcional auxiliar constitui entre 2 e 10% em moles das unidades funcionais totais que formam os braços.

As unidades funcionais possuindo átomos de silício contendo grupos hidrolisáveis podem ser derivadas de monômeros etilênicos contendo grupos silício, ou monômeros etilênicos contendo grupos carbóxi, epóxi ou isocianato que tinham reagido com uma epóxi-silano, um mercap-

to-silano ou um amino-silano.

Os exemplos de monômeros etilênicos contendo grupos silício são monômeros de vinilo de fórmula geral 3:

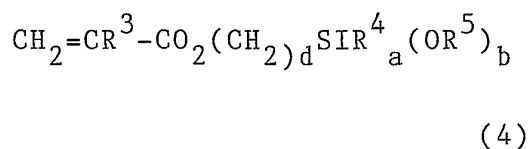


em que os grupos R^2 são iguais ou diferentes e representam alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) ou alcóxi ($\text{C}_1\text{-C}_4$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), particularmente, metilo, etilo e metóxi-etilo.

Os exemplos de compostos de fórmula (3) são:

Vinil-tri-metóxi-silano, vinil-tri-etóxi-silano e vinil-tri-(2-metóxi-etóxi) silano.

Outra classe preferida de monômeros etilênicos contendo grupos silício são ésteres acrilato e metacrilato de fórmula (4):



em que

- R^3 representa um átomo de hidrogênio ou grupo metilo,
- R^4 representa um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)
- R^5 representa um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$)
- $\underline{a}$ representa 0, 1 ou 2,
- $\underline{b}$ representa $(3 - \underline{a})$ e
- $\underline{d}$ representa 2 ou 3.

Os exemplos de grupos alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$) para R^4 e R^5 são metilo, etilo e propilo. Um significado particular para R^4 é metilo. Os significados particulares para R^5 são metilo e etilo.



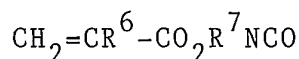
Os ésteres acrilato e metacrilato particulares são: 3-acrilóxi-etil-tri-metóxi-silano, 3-acrilóxi-propil-tri-metóxi-silano, 3-acrilóxi-propil-metil-metóxi-silano, 3-metacrilóxi-propil-tri-etóxi-silano e 3-metacrilóxi-propil-metil-di-etóxi-silano.

Como atrás referido, as unidades funcionais possuindo átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis podem também ser derivadas de monómeros etilénicos contendo grupos carboxi, epóxi ou isocianato que, subseqüentemente, reagem com um epóxi-silano, um mercapto-silano ou um amino-silano.

Os exemplos de monómeros etilénicos contendo grupos carboxilo são ácidos acrílico, metacrílico e maleíco.

Os exemplos de monómeros etilénicos contendo epóxi são acrilato de glicídilo e metacrilato de glicídilo.

Os exemplos de monómeros contendo grupos isocianato são 2-(3-isopropenil-fenil)-2-isocianato-propano e ésteres de fórmula (5):



(5)

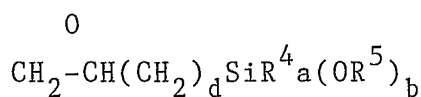
em que R^6 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo (C1-C4) especialmente metilo e R^7 representa alceno (C2-C6)-di-ilo, especialmente, etano-1,2-di-ilo.

As unidades contendo grupos isocianato podem converter-se em unidades contendo grupos silício por reacção com amino-silano.

As unidades carboxilo, num polímero formado, podem converter-se em unidades contendo grupos silício, por reacção com epóxi-silano.

Os exemplos de epóxi-silano são

compostos de fórmula 6:

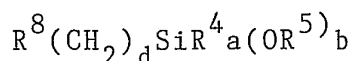


(6)

em que R^4 , R^5 , a , b , e d são como definidos com referência a fórmula (4).

As unidades glicídilo, num polímero formado, podem converter-se em unidades contendo grupos sililo por reacção com um amino-silano ou um mercapto-silano.

Os exemplos de amino-silanos e mercapto-silanos são compostos de fórmula (7):



(7)

em que R^8 representa HS ou $R^9\text{NH}-$ em que R^9 representa um átomo de hidrogénio, um grupo metilo, amino-etilo, amino-propilo ou carbamoílo, R^4 , R^5 , a , b e d são como definidos com referência a fórmula (4).

Os exemplos de amino-silanos de fórmula (7) são:

3-amino-propil-tri-metóxi-silano, 3-amino-propil-tri-etóxi-silano, N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano, 3-amino-propil-metil-di-etóxi-silano, N-amino-etil-3-amino-propil-tri-etóxi-silano, N-amino-etil-3-amino-propil-metil-di-metóxi-silano e 3-ureido-propil-tri-etóxi-silano.

Os exemplos de mercapto-silanos de fórmula (7) são:

3-mercapto-propil-tri-metóxi-silano, 3-mercapto-propil-tri-etóxi-silano e 3-mercapto-propil-metil-di-etóxi-silano.

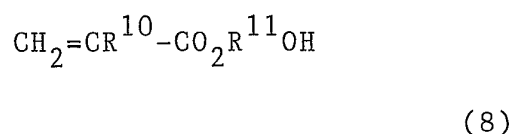
As unidades funcionais possuindo átomos de silício contendo grupos hidrolisáveis preferíveis são ésteres acrilato ou metacrilato da fórmula (4) anterior,



em particular, 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano.

Quando a segunda unidade funcional contém grupos de reticulação, por exemplo, grupos hidróxi, carbóxi-anidrido, isocianato ou epóxi, as unidades podem ser derivadas de um monômero etilenicamente insaturado apropriadamente substituído.

Os exemplos de monômeros contendo grupos hidróxilo são alil-alcoóis e ésteres de fórmula (8):



em que R^{10} representa um átomo de hidrogênio ou um grupo metilo e R^{11} representa um grupo alcano (C2-C6)-di-ilo, especialmente, etano-1,2-di-ilo, propano-1,3-di-ilo e butano-1,4-di-ilo.

Os exemplos de monômeros contendo grupos carbóxi e carbóxi-anidrido para as unidades funcionais adicionais contendo um grupo de reticulação são ácido acrílico, metacrílico e maleíco e anidrido maleíco.

Os exemplos de monômeros contendo grupos epóxi e isocianato foram discutidos anteriormente.

Os exemplos de unidades estruturais são unidades derivadas de monômeros etilenicamente insaturados, em particular, ésteres alquilo-(C1-C8) de ácidos acrílico ou metacrílico, alcanoatos (C2-C6) de vinilo e estireno e os seus análogos alquilo (C1-C4).

Os exemplos de ésteres alquilo (C1-C8) de ácidos acrílico e metacrílico são metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo e acrilato de 2-etil-hexilo.

Os exemplos de ésteres alcanoato



(C2-C6) de vinilo são acetato de vinilo, propionato de vinilo e butanoato de vinilo.

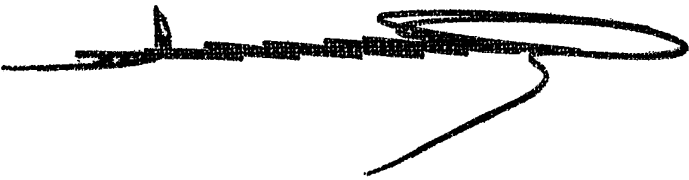
Os exemplos de estireno e seus análogos alquilo (C1-C4) são 4-metil-estireno e 4-etil-estireno.

De preferência, as unidades estruturais são derivadas de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e acrilato de butilo.

A identidade e proporção dos monómeros afecta directamente a temperatura de transição do vidro (Tg) do polímero formador de película, e assim, os seus monómeros e as suas proporções são seleccionados para se obter uma temperatura de transição do vidro calculada que é apropriada para finalidade a que se destinam os polímeros formadores de película. A identidade e proporção dos monómeros a partir dos quais derivam as unidades funcionais é limitada, como previamente discutido. Obtêm-se, assim, variações na Tg por selecção das proporções apropriadas de monómeros que proporcionam as unidades estruturais.

Os copolímeros desta invenção podem possuir uma vasta gama de Tg, por exemplo, de -5 a mais 100 °C. Os copolímeros possuindo uma Tg na gama de -5 a 55° C são particularmente adequados em tintas para fazer a re-aspersão de veículos motor. Os copolímeros possuindo uma Tg na gama de +45 a 100 ° C são, particularmente, adequados na preparação de tintas para a pintura de veículos a motor, especialmente, numa linha de fabrico de veículos. Os copolímeros da presente invenção podem preparar-se por um processo que consiste em

a) co-reacção, a temperatura de moderadas a elevadas de um agente de transferência de cadeia tiol tri- a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que se polimerizam para formar unidades funcionais contendo átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis, opcionalmente, monómeros etilenicamente insaturados, que se polimerizam para formar unidades funcionais adicionais possuindo grupos de reticulação iguais ou diferentes e que são compatíveis entre si e com



os átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis e, opcionalmente, monómeros etilenicamente insaturados contendo grupos humectantes ou

b) Co-reacção, a temperaturas de moderadas a elevadas, de um agente de transferência de cadeia tiol tri- a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que se polimerizam para formar unidades estruturais e unidades funcionais contendo grupos carbóxi, epóxi ou isocianato e reacção, depois, de um copolímero contendo grupos carbóxi assim formado, pelo menos, parcialmente, com um epóxi-silano, reagindo um copolímero contendo grupos isocianato assim formado, pelo menos, parcialmente com um mercapto-silano ou um amino-silano e reacção de um copolímero contendo grupos epóxi assim formado, pelo menos, parcialmente com um mercapto-silano ou um amino-silano e

c) reacção de um produto do passo b) contendo grupos epóxi com ácido 4-amino ou 4-nitro-benzoico.

A reacção efectua-se na presença de um iniciador para a reacção de radical livre, por exemplo, azo-bis-isobutiro-nitrilo.

A reacção de polimerização efectua-se a temperaturas de moderadas a elevadas. A temperatura exacta depende do iniciador específico utilizado e dos monómeros a polimerizar. Normalmente a reacção efectua-se a uma temperatura compreendida entre 70 e 170° C especialmente, entre 100 e 140° C.

A pós-reacção entre um copolímero contendo grupos carbóxi e um epóxi-silano efectua-se a temperaturas de moderadas e baixas, por exemplo, entre a temperatura ambiente e 100° C.

A pós-reacção entre copolímeros contendo grupos epóxi ou isocianato e, por exemplo, o amino-silano efectua-se a temperaturas baixas, por exemplo, a temperatura ambiente.

A reacção entre os grupos epóxi ou isocianato e um mercapto-silano efectua-se a temperaturas

moderadas, por exemplo, compreendidas entre 60 e 120° C, opcionalmente, na presença de um catalisador, por exemplo, tri-etil-amino ou quinuclidina.

A reacção de abertura de anel entre o grupo epóxi e ácido 4-amino ou 4-nitro-benzoico efectua-se, também, a temperatura moderada, opcionalmente, na presença de um catalisador amina.

A reacção de polimerização e pós-reacção do copolímero efectua-se na presença de um solvente ou diluente não interferente, por exemplo, um hidrocarboneto aromático de ponto de ebulição elevado, particularmente, xileno ou uma mistura de solventes de hidrocarbonetos de ponto de ebulição elevado, por exemplo, "Solvesso" ou um éster alcanoato (C1-C6), por exemplo, acetato de butilo.

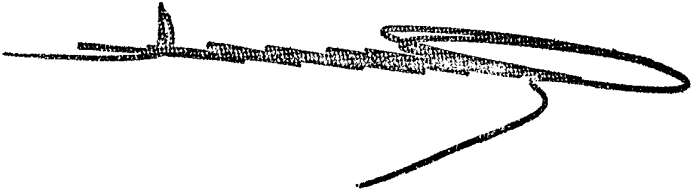
Os tios tri-a octa-funcionais, os alcoóis de fórmula (1), os monómeros de vinilo de fórmula (3), os acrilatos e metacrilatos de fórmula (4), os isocianatos de fórmula (5), os epóxi-silanos de fórmula (6), os aminos-silanos e mercapto-silanos de fórmula (7) e ésteres de fórmula (8), são conhecidos ou podem preparar-se por analogia com processos conhecidos.

Em utilização, os polímeros da presente invenção são formulados com um diluente ou veículo líquido volátil, nas composições de revestimentos.

Os exemplos de veículos líquidos são hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, cetonas, ésteres, éteres ou alcoóis.

A quantidade de veículo líquido pode variar de acordo com o peso molecular ou a posição do polímero de forma a que a composição resultante possua uma viscosidade apropriada para o método de aplicação escolhido.

As composições podem também incluir um oligómero possuindo átomos de silício suportando grupos



hidrolisáveis. Estes oligômeros comportam-se como agentes de reticulação pelo que formam ligações entre os polímeros em estrela formadores de película. Não se devem confundir com as agentes de reticulação necessários para tintas com base em isocianatos. Os copolímeros da presente invenção são susceptíveis de auto-reticulação para formarem uma película reticulada satisfatória.

Os oligômeros em questão possuem um peso molecular até um máximo de aproximadamente 2000.

Uma classe de oligômeros são polímeros acrílicos de peso molecular baixo contendo átomos de silício suportando grupos hidrolisáveis. Os polímeros são formados a partir de monómeros acrílicos descritos com referência às unidades estruturais dos copolímeros desta invenção e monómeros etilenicos contendo grupos de silício de fórmula (4). Os oligômeros deste tipo são conhecidos. Estão descritos em P.P.E.-0063753 e P.P.E.-021514 como interpolímeros.

Uma outra classe de oligômeros que se pode utilizar na presente invenção consiste em aductos de um isocianato tri- a hexa-funcionais e um amino-silano.

Os oligômeros deste tipo estão descritos em JA-A-604459 e P.P.E.-0267698.

Uma outra classe de oligômeros desta invenção são os aductos de um éster acrilato ou metacrilato de um álcool tri- a hexa-funcional e um amino-silano.

Os oligômeros deste tipo são conhecidos. Estão descritos em P.P.E.-0231514 e P.P.N.A.-4429652.

Uma outra classe de oligômeros que se podem utilizar nas composições desta invenção são os produtos de adição de um alcóxi-silano e um isocianorato de tri-alquenilo. Um exemplo é isocianorato de tris-N- [3-(tri-metil-silil)-propilo]. Este composto está disponível comercialmente.

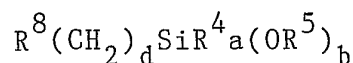
Os oligômeros que são particular-

mente adequados na composição desta invenção possuem a fórmula geral (9):



(9)

em que A é um radical de um alcoól di-, tri-, ou tetra-funcional g representa, respectivamente, 2, 3 ou 4, os grupos E são iguais ou diferentes e em que A é um radical de um alcoól, cada grupo E é um éster formado a partir desse alcoól e de um aducto de Adição de Michael de um ácido acrílico ou metacrílico e um amino-silano da fórmula (7):

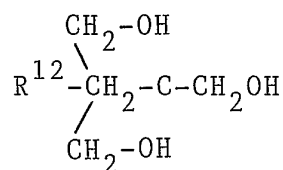


(7)

em que R^8 , R^4 , R^5 , a, b, e d são como anteriormente definidos, e em que A representa um radical de um isocianato, cada E é o radical de um uretano formado a partir de um aducto de Adição de Michael de alcoól acrílico ou metacrílico e um amino-silano de fórmula (7) anterior ou uma ureia formada de um amino-silano de fórmula (7) anterior em que R^8 representa NH_2 .

Uma classe de alcoóis para A são alcano-diois, especialmente, alcano (C2-C10)-diois. Os exemplos são etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol e decano-1,10-diol

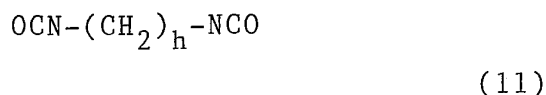
Outra classe de alcoóis para A são os de fórmula (10):



(10)

em que R^{12} representa metilo ou hidroxilo.

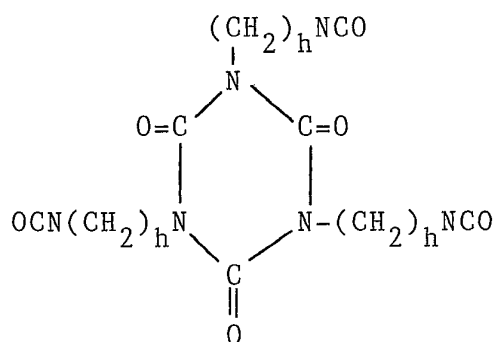
Uma classe de isocianatos para A são di-isocianatos de alcano de fórmula (11).



em que h representa de 2 a 10 inclusive, especialmente h representa 6.

Outra classe de isocianatos para o constituinte A são isocianatos cíclicos, por exemplo, di-isocianato de isofurona e di-isocianato de tolueno.

Outra classe de isocianatos para A são trímeros cíclicos de fórmula (12):



(12)

em que h representa 2 a 10, inclusivê, especialmente 6.

Outra classe de isocianatos são aductos de 1 mole de um di- ou triol referido atrás como adequado para o grupo A com respectivamente 2 ou 3 moles de um di-isocianato de fórmula (11) ou di-isocianato de isofurona ou di-isocianato de tolueno.

Quando E representa o radical de um éster formado a partir de um aducto de Adição Michael ácido acrílico ou metacrílico ou alcoól acrílico ou metacrílico, ou amino-silano, o amino-silano pode ser, por exemplo, qualquer um de 3-amino-propil-tri-metóxi-silano, 3-amino-propil-metil-



-di-metóxi-silano, 3-amino-propil-tri-etóxi-silano, 3-amino-propil-metil-di-etóxi-silano e N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano.

De preferência A representa um radical de um alceno (C2-C6)- diol, especialmente, hexano-1,6-diol.

De preferência g representa 2.

De preferência E representa um radical de um aducto de Adição de Michael entre ácido metacrílico e 3-amino-propil-tri-etóxi-etano ou 3-amino-propil-metil-di-etóxi-silano.

A proporção entre o oligômero e o copolímero desta invenção pode variar muito. Por exemplo, a proporção, em peso, entre o oligômero e o copolímero pode estar compreendida entre 1:20 e 1:1, particularmente, entre 1:10 e 1:2.

A composição pode também incluir um catalisador que acelera a reação entre o oligômero e o polímero, sendo tais catalisadores conhecidos. Os exemplos são sais de estanho, por exemplo, di-laureato de di-butil-estanho, octoato de estanho e óxido de di-butil-estanho; aminas, por exemplo, tri-etil-amina, tetra-metil-guanidina e tri-etileno-di-amina, e ácidos, por exemplo, ácido tolueno-sulfônico.

Quando o copolímero inclui unidades funcionais contendo grupos de reticulação, as composições podem conter também agentes de reticulação normalizados conhecidos por reagirem com esses grupos de reticulação.

O peso do catalisador utilizado é no máximo 5% do peso do componente copolímero, estando, de preferência, compreendido entre 1 e 3% do peso do copolímero.

Em adição, a composição pode incluir também, aditivos opcionais, por exemplo, absorvedores de UV



e removedores de água ou auxiliares de fluxo comumente utilizados nas formulações de tintas, para modificar as propriedades de aplicação ou da película final.

As composições desta invenção podem preparar-se por mistura de um copolímero desta invenção com um veículo líquido e qualquer outro aditivo opcional.

As composições desta invenção podem utilizar-se para revestir um objecto alvo, por aplicação de uma película à superfície de um objecto por técnicas normalizadas,, por exemplo, por imersão, escovamento, revestimento por rolos ou aspersão, permitindo que o solvente se evapore e a película cure.

Esta invenção é ilustrada pelos exemplos seguintes em que os exemplos 2, 4, 6 a 20, 22, 24 e 26 ilustram a invenção, e os exemplos 1, 3, 5, 21, 23 e 25 são comparativos.

EXEMPLOS

Nos exemplos seguintes Urad E27 significa um agente de fluxo acrilato polimérico vendido por DSM Resins UK Ltd., como uma solução a 75%, numa mistura de solventes de um hidrocarboneto aromático de ponto de ebulição elevado 'Solvesso' 200 (comercialmente disponível de (EXXON) e n-butanol, 4:1.

Si 153 significa isocianorato de tris-N- β -(tri-metil-silil-propil) que possui uma funcionalidade silício de 0,487 moles por 100 g e é fabricado por Degussa.

O estabilizador de UV, é uma solução de uma mistura 50:50 de Tinuvin 328 e Tinuvin 292 (10% em peso) numa mistura 50:50 de xileno e acetato de butilo.

Urad, Solvesso e Tinvin são marcas registadas.

Os exemplos de 1 a 20 são exemplos de polímeros funcionais silano.



de polímeros funcionais silano.

Exemplo 1

Preparação da dispersão de polímero 1

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (971,61 g), acrilato de etilo (216,24 g), 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano (161,98 g), mercapto de n-octilo (50,16) e 2,2-azobis-(2-metil-butironitrilo) (67,49 g), durante três horas, com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (166,26 g) e um hidrocarboneto aromático de ponto de ebulição elevado comercialmente disponível de Shell Chemicals Como 'Shellsol A' (266,26 g), (Shellsol é uma marca registrada) aquecida ao refluxo, numa atmosfera inerte.

Aqueceu-se a mistura sob refluxo durante mais uma hora e depois arrefeceu-se a 110° C. Adicionou-se mais 2,2-azobis-2-metil-butiro-nitrilo (3,3 g) e manteve-se a temperatura durante mais uma hora.

O arrefecimento do produto de reação produziu o polímero 1 como uma dispersão possuindo um conteúdo em sólidos real de 73,1%, um conteúdo teórico em sólidos de 70,0%, uma Tg de 55° C, possuindo o próprio polímero 1 uma funcionalidade de 5,10%, em moles, de grupos silano no polímero total, com um peso molecular médio aparente de 3.891 (PM) e um peso molecular médio aparente de 1791 (Mn) como determinado utilizando a técnica de cromatografia de impregnação de gel como descrito em Gel Chromatography: Theory, Methodology & Application, T Kremmer: L Boross, Wiley Interscience 1979.

Preparação da dispersão de oligômero 1

Adicionou-se tri-acrilato de tri-metil-propano (472,0 g) em acetato de butilo (150,0 g), durante uma hora com agitação, a 3-amino-propil-tri-etóxi-silano (1228,0) em acetato de butilo (150,0 g), sob ar seco. Agitou-se a mistura durante mais uma horas e depois aqueceu-se a 60° C durante duas horas e meia. O arrefecimento proporcionou uma dispersão do oligômero 1 possuindo um conteúdo teórico



de não voláteis de 85,0%.

Composição de revestimento transparente 1

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura, em conjunto, dos componentes seguintes:

Dispersão de Polímero 1	(70% em sólidos)	50.000g
Dispersão de Oligômero 1	(85% em sólidos)	5.750g
Di-laureato de di-butil- -estanho		0.175g
Acetato de butilo		40.870g

A composição resultante possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 41,4% e uma viscosidade de 14 segundos, como medida utilizando um copo de viscosidade B4 padrão, britânico, a uma temperatura de 25° C.

Exemplo 2

Preparação da dispersão de polímero 2

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (723,00 g), acrilato de etilo (157,00 g), 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano (120,00 g), tetra-mercaptopropionato de penta-eritritol (120,00 g) e 2,2-azobis(2-metil-butirop-nitrilo) (70,10 g) durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de etilo (205,00 g) e um hidrocarboneto aromático de ponto de ebulição elevado comercialmente disponível de Shell Chemicals como Shellsol A' (205,00 g), aquecido ao refluxo numa atmosfera inerte.

Aqueceu-se a mistura ao refluxo durante mais uma hora e, depois, arrefeceu-se a 110° C. Adicionou-se mais 2,2-azobis-(2-metil-butirop-nitrilo) (0,26) e manteve-se a temperatura durante mais uma hora.

O arrefecimento do produto de reação proporcionou o polímero 2 como uma dispersão possuindo um conteúdo real em sólidos de 72,7%, um conteúdo teórico em sólidos de 70,0%, uma Tg de 552 C, possuindo o próprio polímero 2 uma funcionalidade de 5,20% em moles de grupos



silano no polímero total, um peso molecular aparente médio de 4252(PM) e um peso molecular médio aparente de 1682 (Mn).

Composição de revestimento transparente 2

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura, em conjunto, dos componentes seguintes:

Dispersão de Polímero 2	(70% em sólidos)	50.000g
Dispersão de Oligômero 1	(85% em sólidos)	5.750g
Di-laureato de di-butil-estanho		0.175g
Acetato de butilo		40.900g

A composição resultante possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 41,4% e uma viscosidade de 14 segundos, como medida utilizando um copo de viscosidade B4 padrão, britânico, a uma temperatura de 25° C.

Exemplos 3 a 12

Preparações de polímero 3 a 12

Prepararam-se as dispersões de polímero 3 a 12 de acordo com o método descrito para a dispersão de polímero 1. Prepararam-se as dispersões 4 e 6 a 11 de acordo com o método descrito para a dispersão de polímero 12 de acordo com o método descrito para a dispersão de polímero 2 substituindo o tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol por hexa-mercapto-propionato de di-penta eritritol.

O quadro 1 apresenta as quantidades do componente utilizadas para cada dispersão de polímero e o quadro 2 apresenta as propriedades resultantes para cada dispersão de polímero e do próprio polímero.

Quadro 1

Formulações de Dispersão de Polímero 1 a 12

POLÍ- MERO	COMPONENTES (Os números são peso em gramas)										
	Nº.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
1	971.6	216.2	162.0	50.2	---	---	67.5	266.3	266.3	3.30	
2	723.0	157.0	120.0	---	120.0	---	70.1	205.0	205.0	0.26	
3	992.3	215.5	164.7	27.5	---	---	35.9	282.9	282.9	1.80	
4	928.8	206.7	154.8	---	109.7	---	55.1	272.5	272.5	2.76	
5	1002	217.6	166.4	13.8	---	---	27.8	286.1	286.1	1.40	
6	630.5	137.0	104.6	---	27.9	---	5.2	447.4	447.4	0.26	
7	976.5	217.3	162.8	---	43.4	---	67.8	266.1	266.1	3.40	
8	922.5	264.6	183.2	---	109.7	---	64.5	267.7	267.7	3.23	
9	943.4	140.5	206.5	---	109.7	---	64.5	267.7	267.7	3.23	
10	553.5	581.9	154.8	---	109.7	---	64.5	267.7	267.7	3.23	
11	1102	33.7	154.8	---	109.7	---	64.5	267.7	267.7	3.23	
12	943.4	140.5	206.5	---	---	112.3	64.5	266.5	266.5	3.23	

em que

- 1. = metacrilato de metilo
- 2. = acrilato de etilo
- 3. = 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano
- 4. = octil-mercaptano primário
- 5. = tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol

tagem de monômeros totais (excluindo a parte central tiol) que formam o polímero total.

Composições de revestimento transparente 3 a 12

Prepararam-se as composições de revestimento transparente 3 a 12 exactamente como descrito nas composições de revestimento transparente 1

O Quadro 3 apresenta as quantidades de cada componente e o quadro 4 as propriedades resultantes de cada composição de revestimento transparente.

Quadro 3

Formulações da Composição de Revestimento transparente 1 a 12

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE	<u>POLÍMERO</u> ¹		<u>OLIGÓMERO</u> ¹		DBTDL (g)	ACETATO DE ACETATO (g)
	Nº.	(g)	Nº.	(g)		
1	1	50.0	1	5.75	0.175	40.9
2	2	50.0	1	5.75	0.175	40.9
3	3	50.0	1	5.75	0.175	40.9
4	4	50.0	1	5.75	0.175	40.9
5	5	50.0	1	5.75	0.175	40.9
6	6	70.0	1	5.75	0.175	20.9
7	7	50.0	1	5.75	0.175	40.9
8	8	50.0	1	5.75	0.175	40.9
9	9	50.0	1	5.75	0.175	40.9
10	10	50.0	1	5.75	0.175	40.9
11	11	50.0	1	5.75	0.175	40.9
12	12	50.0	1	5.75	0.175	40.9

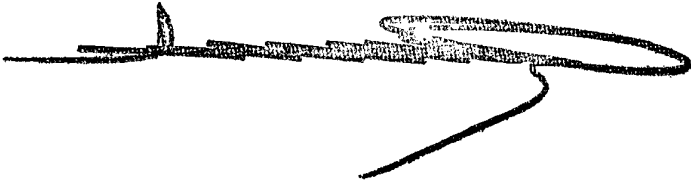
- 
6. = hexa-mercapto-propionato de di-penta-eritritol
 7. = 2,2-azobis(2-metil-butironitrilo)
 8. = Shellsol A (hidrocarboneto aromático de peso molecular elevado)
 9. = acetato de butilo
 10. = 2,2-azobis(2-metil-butironitrilo)

Quadro 2

Propriedades das Dispersões de Polímero 1 a 12

POLÍMERO Nº	NÃO VOL(%)		FUNCIONALIDADE EM MOLES DE GRUPOS SI NO POLÍMERO TOTAL	Tg (°C)	PESO MOLECULAR	
	REAL	TEÓRICO %			(Mw)	(Mn)
1	73.1	70.0	5.1	55	3891	1761
2	72.7	70.0	5.2	55	4252	1682
3	70.4	70.0	5.1	55	5338	2739
4	69.9	70.0	5.2	55	5700	2700
5	72.4	70.0	5.2	55	10591	5348
6	50.0	50.0	5.2	55	13634	5217
7	72.5	70.0	5.2	55	6716	3334
8	70.1	70.0	3.4	55	4376	2440
9	69.8	70.0	7.1	55	4535	2467
10	70.5	70.0	5.2	20	4043	2155
11	72.0	70.0	5.2	80	4347	2213
12	70.4	70.0	7.1	55	5269	2345

em que a Funcionalidade é expressa como a percentagem, em moles, de monômeros contendo grupos funcionais como uma percen-



A quantidade em gramas refere-se a quantidade de dispersão.

Quadro 4

Propriedades das Composições de Revestimento Transparente 1 a 12

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE	NÃO VOL (%) TEÓRICO	VISCOSIDADE BSB4 (25°C) (SEGS)
1	41.4	14
2	41.4	14
3	41.4	18
4	41.4	17
5	41.4	20
6	41.4	17
7	41.4	25
8	41.4	14
9	41.4	15
10	41.4	13
11	41.4	14
12	41.4	14

Exemplo 13

Preparação da dispersão de polímero 13

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de n-butilo (150.0), 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano (93.0g), metacrilato de metilo (272.8g), acrilato



de t-butilo (379.6g), azo-bis-isobutiro-nitrilo (18.0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (29.5g). com agitação, a xileno (187.7g) aquecido ao refluxo.

Aqueceu-se a mistura, sob refluxo, durante mais uma hora. Adicionou-se mais azo-bis-isobutiro-nitrilo (3,4g) e continuou-se o aquecimento sob refluxo durante 80 minutos.

Arrefeceu-se o produto de reacção e diluiu-se com mais xileno (288.0g).

Preparação de dispersão de oligômero 2

Adicionou-se tri-acrilato de tri-metil-propano (22.1g) em xileno (7.5g), com agitação, durante uma hora, a 3-amino-propil-tri-etóxi-silano (58.3g) em xileno (7.5g), sob ar seco e agitou-se a mistura à temperatura ambiente durante uma hora.

Aqueceu-se depois a mistura a 60° C durante 2 horas.

O produto final possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 84.3%.

Composição de revestimento transparente 13

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura em conjunto dos componentes seguinte:

Dispersão de Polímero 13	(64,5% em sólidos)	(120.0 g)
Dispersão de Oligômero 2	(84.3% em sólidos)	(25.5 g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(2.0 g)
xileno		(30.0 g)

Exemplo 14

Preparação do polímero de dispersão 14

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (71.2g), metacrilato de butilo (8.85g), acrilato de butilo (8.85g), 3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano



(11.1g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (3.2g) e azo-bis-isobutil-nitrilo (1.3g), com agitação, a uma mistura quente (110°C) de acetato de butilo (50.0g) e solvente hidrocarboneto aromático C10 'Solvesso 100' (16.67g ; comercialmente disponível de Exxon), sob atmosfera de azoto.

Adicionaram-se mais duas porções de azo-bis-isobutiro-nitrilo (0.1g) à mistura e manteve-se a temperatura durante 60 minutos depois de cada adição.

Preparação da dispersão de oligômero 3

Adicionou-se acrilato de hidróxi-butilo (770g), durante 30 minutos com agitação, a uma solução comercial de trímero di-isocianorato de hexa-metileno (1129g ; vendido sob a marca registrada HDT-90 por Rhone Poulenc, como uma solução não volátil a 90% em acetato de butilo: solvente hidrocarboneto C10 'Solvesso 100', 1:1) e acetato de butilo (1078g), sob uma atmosfera de mistura de azoto/oxigênio (96:4) a 70°C .

Aqueceu-se a mistura assim obtida a 90°C até todo o isocianato ter reagido como se verificou por espectrofotometria de infra-vermelhos (9 a 11 horas.)

Diluiu-se a mistura com éter metílico de di-propileno-glicol (Daowanol Dpm; 50g) (Dowanol é uma marca registrada) e evaporou-se o solvente a pressão reduzida. Arrefeceu-se o resíduo a 25°C e dissolveu-se em acetato de butilo seco (3kg). A esta solução adicionou-se, durante 30 minutos, uma mistura de 3-amino-propil-tri-etóxi-silano (1.181kg) e acetato de butilo (337g) Agitou-se a mistura a 25°C até todo o carbonilo ter reagido como verificado por espectrofotometria de infra-vermelhos (2 horas).

O produto final possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 40%.

Composição de revestimento transparente 14

Misturaram-se os componentes seguintes em conjunto:



- Dispersão de polímero 14	(60% em sólidos)	(110.4g)
Dispersão de Oligômero 3	(40% em sólidos)	(20.5g)
Estabilizador de UV		(15.8g)
Propionato de etóxi-etilo		(6.0g)
Acetato de butilo		(27.4g)
Acetato de etilo		(20.0g)
Urad E27		(0.6g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(0.2g)

Exemplo 15

Preparação da dispersão de polímero 15

Preparou-se esta dispersão exactamente como descrito para a dispersão de polímero 14 utilizando as quantidades dos componentes seguintes:

Tolueno	(439.7g)
Metacrilato de metilo	(297.1g)
Metacrilato de butilo	(16.5g)
Acrilato de butilo	(16.5g)
Estireno	(198.1g)
3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-	
-silano	(132.0g)
Tetra-mercapto-propionato de penta-	
eritritol	(33.0g)
Azobis-isobutiro-nitrilo	(33.0g)
"	(1.0g)
"	(1.0g)

Composição de revestimento transparente 15

Misturaram-se os componentes seguintes, em conjunto:

Dispersão de polímero 15	(60% em sólidos)	(100.0g)
Dispersão de Oligômero 3	(40% em sólidos)	(51.0g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(1.8g)
Xileno		(50.0g)

Exemplo 16

Preparação da dispersão de polímero 16



Preparou-se esta dispersão exactamente como descrito para a dispersão de polímero 14 utilizando as quantidades dos componentes seguintes:

Acetato de butilo	(659.8g)
"Solvesso" 100	(219.8g)
Metacrilato de metilo	(950.4g)
Metacrilato de butilo	(132.0g)
Acrilato de butilo	(132.0g)
3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano	(105.6g)
Tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol	(42.2g)
Azobis-isobutiro-nitrilo	(13.2g)
"	(2.0g)
"	(2.0g)

Composição de revestimento transparente 16

Misturaram-se os componentes seguintes, em conjunto:

Dispersão de Polímero 16	(60% em sólidos)	(100.0g)
Dispersão de Oligómero 3	(40% em sólidos)	(13.4g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(2.04g)
Acetato de butilo		(61.27g)

Exemplo 17

Preparação da dispersão de polímero 17

Preparou-se esta dispersão exactamente como descrito para a dispersão de polímero 14, utilizando as quantidades dos componentes seguintes:

Acetato de butilo	(659.8g)
"Solvesso" 100	(219.8g)
Metacrilato de metilo	(584.9g)
Acrilato de butilo	(301.5g)
3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano	(132.0g)
Tetra-tioglicolato de penta-eritritol	(30.2g)
Azobis-isobutiro-nitrilo	(39.6g)
"	(2.0g)



Exemplo 18

Preparação da dispersão de polímero 18

Preparou-se esta dispersão exactamente como descrito para a dispersão do polímero 14 mas substituiu-se o acrilato de butilo e o metacrilato de butilo por acrilato de etilo e incluiu-se uma alimentação de iniciador extra, a qual adicionou ao polímero durante 30 minutos, depois de se completar a alimentação do monómero. Utilizaram-se as quantidades dos componentes seguintes:

Acetato de butilo	(1102.5g)
"Solvesso" 100	(367.5g)
Metacrilato de metilo	(1622.25g)
Acrilato de etilo	(378.0g)
3-metacrilóxi-propil-tri-metóxi-silano	(249.75g)
Tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol	(72.0g)
Azobis-isobutiro-nitrilo	(20.25g)
Acetato de butilo	(22.5g) 2nd
"Solvesso" 100	(7.5g) init
Azobis-isobutiro-nitrilo	(6.75g))feed

Composição de revestimento transparente 18

Misturaram-se os componentes seguintes em conjunto:

Dispersão de polímero 18	(60% em sólidos)	(100.0g)
Dispersão de Oligómero 3	(40% em sólidos)	(18.65g)
Estabilizador UV		(14.32g)
Urad E27		(0.54g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(0.18g)
3-etóxi-propionato de etilo		(9.8g)
Acetato de butilo		(24.8g)
Acetato de etilo		(18.1g)

Exemplo 19

Composição de revestimento 19

Misturaram-se os componentes seguintes em conjunto:

Dispersão de Polímero 18	(62,9% em sólidos)	(100.0g)
Si-153		(2.76g)
Estabilizador UV		(13.3g)
Urad E27		(0.5g)
Di-azo-bi-ciclo-octano		(0.3g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(0.18g)
3-etóxi-propionato de etilo		(6.4g)
Acetato de butilo		(29.1g)
Acetato de etilo		(21.3g)

Exemplo 20

Preparação da dispersão de oligômero 4

Adicionou-se tri-acrilato de tri-metilo-propano (26.7g) em xileno (17.5g) , durante uma hora com agitação, a 3-amino-propil-tri-etóxi-silano (58.3g) em xileno (7,5g), sob ar seco e agitou-se a mistura à temperatura ambiente durante uma hora. Elevou-se depois a temperatura a 60° C e manteve-se durante duas horas.

Isto proporcionou um produto que possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 85.0%.

Composição de revestimento 20

Misturaram-se, em conjunto, os componentes seguintes:

Dispersão de Polímero 18	(61.9% em sólidos)	(100.0g)
Dispersão de Oligômero 4	(85% em sólidos)	(5.1g)
Estabilizador UV		(13.7g)
Urad E27		(0.5g)
Di-laureato de di-butil-estanho		(0.18g)
3-etóxi-propionato de etilo		(6.5g)
Acetato de butilo		(29.8g)
Acetato de etilo		(21.8g)

O quadro 5 mostra as propriedades das dispersões de polímero 13 a 20 e o quadro 6 as propriedades da composição de revestimento transparente.

QUADRO 5

Propriedades de Dispersão de Polímero 13 a 18

POLÍMERO No.	NÃO VOL (%)	FUNCIONALIDADE (% EM MOLES GRUPOS SI) NO POLÍMERO TOTAL	Tg (°C)
13	64.5	5.26	
14	60.0	5.07	55.0
15	60.0	9.64	55.0
16	60.0	3.58	55.0
17	60.0	4.90	19.0
18	61.9	4.79	55.0

QUADRO 6

Propriedades das Composições de Revestimento
Transparente 13 a 20

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE	NÃO VOL (%)
13	55.9
14	38.2
15	40.5
16	38.1
17	37.7
18	38.1
19	37.3
20	37.3

Exemplo 21

Um exemplo de um polímero linear funcional carbóxi-silano.

Preparação da dispersão de polímero 21

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (395,88g), acrilato de butilo (622,68g), ácido acrílico (181,44g) e per-2-etil-exanoato de butilo terciário (60,0g), durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (400,0g) e solvente hidrocarboneto aromático C9 comercialmente disponível de EXXON com 'Solvesso 100' (400,00g), aquecido ao refluxo.

Adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (2,0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se, depois, mais 4 adições em intervalos de 10 minutos à mistura aquecida ao refluxo. Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais duas horas e quarenta minutos.

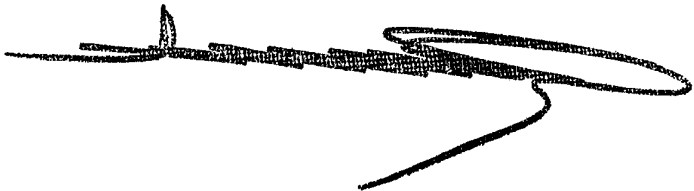
O produto de reacção proporcionou uma dispersão de polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 60,1%, uma Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 22,2% em moles de grupos carboxilo no polímero total e uma peso molecular aparente de 6706(PM), 2994(Mn).

A uma porção do produto de reacção arrefecida (80° C), (50,00g) adicionou-se glicidóxi-propil-ti-metóxi-silano (7,82g), com agitação. Arrefeceu-se depois a mistura e diluiu-se com uma mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solvesso 100' (1:1, 62,83g).

Composição de revestimento transparente 21

Preparou-se uma composição de revestimento transparente, por mistura, em conjunto, da dispersão de polímero 21 (120,15g) com a dispersão do oligômero 1 (85% de sólidos, 5,76g) e di-laureato de di-butil-estanho (0,17 g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 64,4%.

Exemplo 22



Um exemplo de um polímero em estrela funcional carbóxi-silano.

Preparação da dispersão de polímero 22

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (395.88g), acrilato de butilo (622.68g), ácido acrílico (181.44g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36.00g) e per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (60.0g) durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (400.0g) 'Solvesso 100' (400.00g) aquecida ao refluxo.

Adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (2.0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais 4 adições, a intervalos de 10 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais duas horas e quarenta minutos. O produto de reação proporcionou uma dispersão do polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 60.8%, uma Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 22.2%, em moles, de grupos carboxilo no polímero total e um peso molecular aparente de 6568(PM), 2819(Mn).

A uma porção do produto de reação arrefecida (80° C) (50.0g) adicionou-se, com agitação, glicidoxi-propil-tri-metóxi-silano (7.41g). Arrefeceu-se depois a mistura e diluiu-se com uma mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solvesso 100' (1:1, 64.14g).

Composição de revestimento transparente 22

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura em conjunto da dispersão de polímero 22 (121.53g) com a dispersão de oligômero 1 (85% em sólidos 5.83g) e di-laureato de di-butil-estanho (0.17g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 65.0%.

Exemplo 23



Um exemplo de um polímero linear funcional epóxi-silano.

Preparação da dispersão de polímero 23

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (322.24g), acrilato de butilo (537.39g), metacrilato de glicídilo (340,97g) e per-2-etil-hexanoato de butil terciário (70.04g), durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (400.00g) e 'Solvesso 100' (400.00 g) ao refluxo.

Adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (2.0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais 4 adições, em intervalos de 10 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a mistura ao refluxo durante mais duas horas e vinte e cinco minutos.

O produto de reacção proporcionou uma dispersão de polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 59.3%, um Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 24.45%, em moles, de grupos epóxi no polímero total, com um peso molecular aparente de 5217(PM), 2574(Mn).

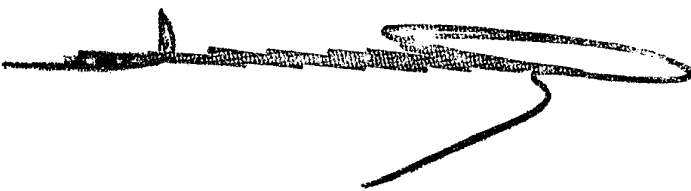
A uma porção do produto de reacção arrefecido (80° C) (50.00g) adicionou-se N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano (6.01g) com agitação, arrefeceu-se depois a mistura e diluiu-se com a mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solvesso 100' (1:1,58.50g).

Composição de revestimento transparente 23

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura, em conjunto, da dispersão de polímero 23 (114.51g) e dispersão de oligômero 1 (85% em sólidos, 5.68g) e di-laureato de di-butil-estanho (0.17g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 62.8%.

Exemplo 24

Um exemplo de um polímero em estrela



funcional epóxi-silano.

Preparação da dispersão de polímero 24

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (322.24g), acrilato de butilo (537.39g), metacrilato de glicídilo (340.97g) tetra-mercaptopropionato de penta-eritritol (36.0g) e per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (60.0g), durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (400.0g) e 'Solvesso 100' (400.00g) aquecido ao refluxo.

Adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (2.0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais 4 adições, em intervalos de 10 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais duas horas e 25 minutos.

O produto de reacção proporcionou uma dispersão de polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 59.3%, uma Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 24.45%, em moles, de grupos epóxi no polímero total e um peso molecular aparente de 5208 (PM) 2524(Mn).

A uma porção do produto de reacção arrefecida (80° C) (50.00g) adicionou-se N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano (6.07g) com agitação. Arrefeceu-se, depois, a mistura e diluiu-se com a mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solvesso 100' (1:1,59.59).

Composição de revestimento transparente 24

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por mistura, em conjunto, da dispersão de polímero 24 (115.66g) e dispersão de oligômero 1 (85% em sólidos, 5.74g) e di-laureato de di-butil-estanho (0.17g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 63.4%.

Exemplo 25

Um exemplo de um polímero linear



funcional isocianato-silano.

Preparação da dispersão de polímero 25

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (124.82g), acrilato de butilo (211.92g), 2-(3'-isopropenil-fenil)-2-isocianato-propano (253.26g), per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (35.0g), durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (200.0g) e 'Solnesso 100' (200.00g), aquecido ao refluxo.

Adicionou-se per-2-eti--hexanoato de butilo terciário (1.0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais 4 adições, em intervalos de 10 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas.

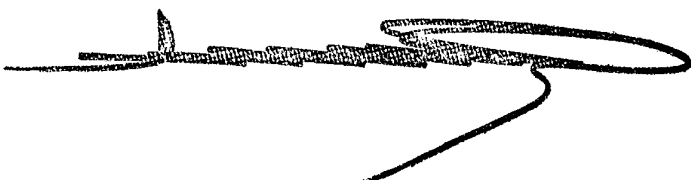
Fizeram-se mais três adições de per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (1.0g) à mistura e manteve-se a temperatura de refluxo durante mis 5 horas.

O produto de reacção proporcionou a dispersão de polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 59.7% uma Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 29.55%, em moles, de grupos isocianato no polímero total e um peso molecular aparente de 5448 (PM) 2205(Mn).

A uma porção do produto de reacção arrefecida (80° C) (50.00g) adicionou-se, com agitação, N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano (6.05g). Arrefeceu-se, depois, a mistura à temperatura ambiente e diluiu-se com a mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solnesso 100' (1:1, 59.23g).

Composição de revestimento transparente 25

Preparou-se uma composição de revestimento transparente por adição, gota a gota, da dispersão de oligômero 1 (85% em sólidos, 5.72g) à dispersão de polímero 25(115.28g), com agitação vigorosa e, em seguida, di-laureato de di-butil-estanho (0.17g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 63.2%.



Exemplo 26

Um exemplo de um polímero em estrela funcional isocianato silano.

Preparação da dispersão de polímero 26

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de metilo (134.82g), acrilato de butilo (211.92g), 2-(3'isopropenil-fenil)-2-isocianato-propano (253.26g), tetramercapto-propionato de penta-eritritol (18.0g), per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (35.0g), durante três horas com agitação, a uma mistura de acetato de butilo (200.0g) e 'Solnesso 100' (200.00g) aquecido ao refluxo.

Adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butil terciário (1.0g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais 4 adições, em intervalos de 10 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas.

Fizeram-se mais duas adições de per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (1.0g) à mistura e manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 4 horas.

O produto de reacção proporcionou uma dispersão de polímero possuindo um conteúdo em sólidos de 61.5%, uma Tg de 0° C, possuindo o próprio polímero uma funcionalidade de 29.55%, em moles, de grupos isocianato no polímero total e um peso molecular aparente de 5448 (PM) 2205 (Mn).

A uma porção do produto de reacção arrefecida (80° C) (50.00g) adicionou-se, com agitação, N-metil-3-amino-propil-tri-metóxi-silano (6.05g). Arrefeceu-se, depois, a mistura à temperatura ambiente e diluiu-se com a mistura de solventes de acetato de butilo e 'Solnesso 100' (1:1, 62.52g).

Composição de revestimento transparente 26



Preparou-se uma composição de revestimento transparente por adição, gota a gota, da dispersão de oligômero 1 (85% em sólidos, 5.89g) à dispersão de polímero 25 (118.75g), com agitação vigorosa e, em seguida, di-laureato de di-butil estanho (0.17g). O produto final possuía um conteúdo em não voláteis de 64.9%.

O quadro 7 apresenta as propriedades dos dispersões de polímero 21 a 26.

QUADRO 7

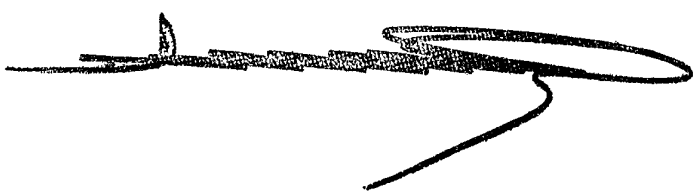
Propriedades das Dispersões de Polímero 21 a 26

POLÍMERO NÚMERO	NÃO VOL (%)	FUNCIONALIDADE (% EM MOLES)	
21		9.98 (Carboxilo)	10.17 (Silano)
22		9.94 (Carboxilo)	10.45 (Silano)
23		10.79 (Epóxi)	11.70 (Silano)
24		10.77 (Epóxi)	11.90 (Silano)
25		12.81 (Isocianato)	13.32 (Silano)
26		12.73 (Isocianato)	13.84 (Silano)

em que a Funcionalidade é expressa como a percentagem, em moles, de monômeros contendo grupos funcionais como uma percentagem dos monômeros totais (excluindo a parte central tiol) que forma o polímero total.

Medições de viscosidade

Mediram-se as viscosidades das dispersões de polímero de 1 a 5.7 a 12 e 21 a 26 utilizando um Brookfield Engineering Laboratories Incorporated LVT Visco-



meter com um número de rosca 2 a uma temperatura de 25° C.

Mediram-se as dispersões de polímero 1 a 5 e 7 a 12 como inicialmente preparados e, depois, diluíram-se com acetato de butilo até um conteúdo em não voláteis de 60% e 50% e mediu-se, de novo, a viscosidade.

Diluíram-se as dispersões de polímero 21 a 26 com acetato de butilo até um conteúdo em não voláteis de 50% e 40% e mediu-se as suas viscosidades como atrás.

Os quadro 8 a 9 adiante apresentam as viscosidades das dispersões de polímero.

QUADRO 8
Viscosidades das Dispersões de Polímero 1 a 12

DISP. DE POLÍMERO NÚMERO	TIPO DE POLÍMERO	VISCOSIDADE (POISE)		
		70% NV	60% NV	50%NV
1	Linear/Peso Molecular Baixo/ Tg Med/ Func. Si Méd	90.00	4.90	0.75
2	Estrela de 4 braços/ Baixo Peso Molecular/ Tg Med/ Func. Si Med.	26.4	2.50	0.50
3	Linear/Peso Molecular Médio/ Tg Med/ Func. Si Média	240.0	5.75	1.20
4	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Médio/ Tg Med./ Func. Si Média	78.0	5.75	0.95
5	Linear/Peso Molecular Eleva- do/Tg Med / Func. Si Média	792.0	17.90	2.7
7	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Elevado/ Tg Med/ Func. Si Média	300.0	13.25	1.5
8	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Médio/ Tg Med./ Func. Si Baixa	35.0	3.70	0.65
9	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Médio/ Tg Med./ Func. Si Elevada	38.0	4.80	0.70
10	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Médio / Tg Baixa Func. Si Media	7.2	1.20	0.35
11	Estrela de 4 braços/ Peso Molecular Médio/ Tg Eleva- da/ Func. Si Média	140.0	8.50	0.95
12	Estrela de 6 braços/ Peso Molecular Médio/ Tg Med./ Func. Si Elevada	54.0	4.60	0.75

em que

"Med" - média

"Func." - Funcionalidade

Pode verificar-se do quadro 8 que em cada caso o polímero em Estrela apresenta uma viscosidade mais baixa do que o polímero linear correspondente.

QUADRO 9

Viscosidades de Dispersões de Polímero 21 a 26

DISP. DE POLÍMERO NÚMERO	TIPO DE POLÍMERO	VISCOSIDADE (POISE)	
		50% NV	40% NV
21	Linear / Peso Molecular Média/ Tg Baixa/ Func. Si & Carboxi Med.	2.30	0.55
22	Estrela / Peso Molecular Médio/ Tg Baixo/ Func. Si & Carboxi Méd.	1.70	0.50
23	Linear/ Peso Molecular Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Epóxi Média	0.30	0.10
24	Estrela / Peso Molecular Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Epóxi Média	0.27	0.10
25	Linear / Peso Molecular Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Isocianato Média	0.51	0.12
26	Estrela / Peso Molecular Médio/ Tg Baixo / Func. Si & Isocianato Média	0.51	0.12

em que

"Func." - funcionalidade

Pode verificar-se do quadro 9 que os polímeros em estrela apresentam viscosidades inferiores ou equivalentes às dos seus polímeros lineares correspondentes.

Aplicação e ensaio das composições

Aplicação

Aplicaram-se as composições de revestimento transparente 1 a 12 e 21 a 26 sobre substratos de vidro utilizando um aspersor de bloco de 400 micra, à temperatura ambiente. Decorreu um período de 24 horas antes de se efectuar a avaliação das películas.

Ensaio

Dureza: mediu-se a dureza das películas de acordo com o ensaio British Standard BS 3900: Part ES-Pendulum Damping. Efectuou-se o ensaio depois de 24 horas, três dias e sete dias.

Resistência aos solventes

Friccionaram-se as películas com um trapo embebido em metil-etil-cetona. Registaram-se o número de fricções duplas que a película pode sustentar antes de se originar a deterioração. Efectuou-se o ensaio depois de 24 horas, três dias e sete dias.

Os quadros 10 e 11 adiante apresentam os resultados de avaliação da película.

QUADRO 10

Resultados de Avaliação de película para Composições 1 a 12

COMPO- SIÇÃO		DUREZA			RESISTÊNCIA AOS SOLVENTES		
		24	3	7	24	3	7
NÚMERO	TIPO	HORAS	DIAS	DIAS	HORAS	DIAS	DIAS
1	Linear/P.M.Baixa/Tg Mé- dia/ Func. Si Média	4	7	9	11	12	41
2	Estrela de 4 braços/P.M. Baixo/Tg Média/ Func. Si Média	7	6	4	15	100	94
3	Linear/P.M.Médio/Tg Mé- dia/ Func. Si Média	10	23	34	75	146	142
4	Estrela de 4 braços/P.M. Médio/Tg Média/ Func. Si Média	7	12	7	50	142	157
5	Linear/P.M.Elevado/Tg Média/Func.Si Média	19	39	54	21	170	620
6	Estrela de 4 braços/P.M. Elevado/Tg Média/ Func. Si Média	10	24	36	160	192	1000
7	Estrela de 4 braços/P.M Elevado/Tg Média/ Func. Si Média	7	15	26	40	100	530
8	Estrela de 4 braços/P.M. Médio/Tg Média/ Func. Si Baixa	3	22	5	25	45	69
9	Estrela de 4 braços/P.M. Médio/Tg Média/ Func. Si Elevada	6	7	10	37	67	610
10	Estrela de 4 braços/P.M. Médio/Tg Baixa/ Func. Si Média	7	6	5	9	16	210
11	Estrela de 4 braços/P.M. Médio/Tg Elevada/ Func. Si Média	7	15	15	12	22	209
12	Estrela de 6 braços/P.M. Médio/Tg Média/ Func. Si Elevada	8	10	13	60	80	370

Pode verificar-se pelo quadro 10 que as composições de revestimento com base em polímeros em estrela apresentam uma resistência superior aos solventes, depois de sete dias, do que as composições de revestimento correspondentes com base em polímeros lineares.

QUADRO 11

Resultados da Avaliação de Película para as Composições 21 a 26

COMPOSIÇÃO NÚMERO	TIPO	DUREZA			RESISTÊNCIA AOS SOLVENTES		
		24 HORAS	3 DIAS	7 DIAS	24 HORAS	3 DIAS	7 DIAS
21	Linear/P.M.Médio/ TgBaixa/Func. Si & Carboxi Elevada	8	12	18	35	57	68
22	Estrela/P.M.Mé- dio/Tg Baixa/Func. Si & Carbóxi Ele- vada	7	11	14	50	57	64
23	Linear/P.M.Médio/ Tg Baixa/Func. Si & Epóxi Elevada	9	14	27	38	100	220
24	Estrela/P.M.Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Epóxi Elevada	9	12	18	50	102	214
25	Linear/P.M.Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Isocianato Elevado	17	30	32	45	79	80
26	Estrela/P.M.Médio/ Tg Baixa/ Func. Si & Isocianato Ele- vada	23	44	44	75	95	112

em que

"P.M." - peso molecular

"Func." - funcionalidade

Pode verificar-se do quadro 11 que as composições de revestimento com base em polímero de



estrela apresentam resistência superior, mais rápido, aos solventes do que as composições de revestimento correspondentes com base em polímeros lineares.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de um copolímero compreendendo uma porção central a partir da qual radiam entre 3 e 8 braços, sendo a porção central o resíduo de um tiol trifuncional ou octafuncional e sendo cada braço um polímero de adição compreendendo unidades estruturais e unidades funcionais as quais contêm átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis, opcionalmente unidades funcionais adicionais, cada uma das quais contêm grupos de reticulação que são iguais ou diferentes e que são compatíveis uns com os outros e os átomos de silício contendo grupos hidrolisáveis e opcionalmente unidades funcionais auxiliares que contêm grupos humectantes, caracterizado por

a) se fazer co-reagir, de temperaturas moderadas a elevadas, um agente de transferência de cadeia tiol tri-funcional a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para formar unidades funcionais contendo átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis, opcionalmente monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para formar unidades funcionais adicionais possuindo grupos de reticulação que são iguais ou diferentes e que são compatíveis uns com os outros e com os átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis e opcionalmente monómeros etilenicamente insaturados contendo grupos humectantes ou

b) se fazer co-reagir, de temperaturas moderadas a temperaturas elevadas, um agente de transferência de cadeia tiol tri-funcional a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para formar unidades estruturais e unidades funcionais contendo grupos carbóxi, grupos epóxi



ou grupos isocianato e depois se fazer reagir o co-polímero contendo grupos carbóxi assim formado, pelo menos parcialmente com um epóxi-silano, se fazer reagir um co-polímero contendo grupos isocianato assim formado, pelo menos parcialmente, com um mercapto-silano ou amino-silano e por se fazer reagir um co-polímero contendo grupos epóxi assim formado, pelo menos parcialmente, com um mercapto-silano ou um amino-silano e

c) contendo grupos epóxi com ácido 4-amino ou 4-nitro-benzóico.

- 2ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o copolímero possuir um peso molecular médio aparente compreendido entre 3000 e 150000 inclusivê.

- 3ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de a porção central do copolímero ser o resíduo de um tio tri-tetra- ou hexa-funcional.

- 4ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de a porção central ser o resíduo de um tiol tetra- ou hexa-funcional.

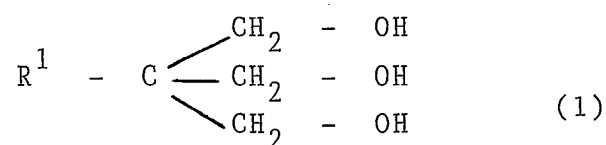
- 5ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de a porção central ser o resíduo de um éster tiol formado a partir de um álcool que pode ser desde trifuncional até octafuncional, e de um ácido tio-alca-nóico (C_2-C_6).

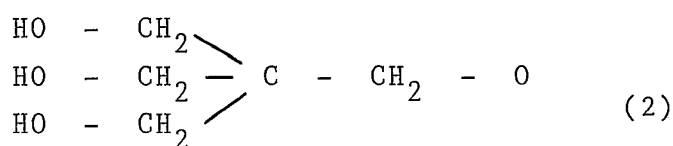
- 6ª -

Processo para a preparação de um

- copolímero de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de o álcool possuir a fórmula (1):



em que R^1 representa hidrogénio, alquilo (C_1-C_4), hidróxi-alquilo (C_1-C_4), ou um grupo de fórmula (2):



- 7ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com as reivindicações 5 ou 6, caracterizado pelo facto de o ácido alcanóico (C_2-C_6) ser o ácido 2-mercapto-acético ou o ácido 3-mercapto-acético.

- 8ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o copolímero possuir apenas unidades funcionais contendo átomos de silício.

- 9ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de o copolímero possuir unidades funcionais contendo átomos de silício e unidades funcionais adicionais contendo cada uma delas grupos de reticulação que são iguais ou diferentes e que são compatíveis entre si e com o grupo hidrolisáveis que contém o átomo de silício.

- 10ª -

Processo para a preparação de um copolímero de acordo com a reivindicação anterior, caracteriza-



- do pelo facto de a unidade funcional adicional conter o mesmo grupo de reticulação e por esse grupo ser carbóxi, epóxi, hidróxi ou isocianato.

- 11ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o copolímero possuir unidades funcionais auxiliares que contêm grupos humectantes.

- 12ª -

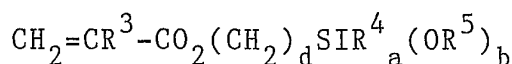
Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de a percentagem molar dos monómeros que contêm grupos silício variar entre 3 e 10% dos monómeros totais que constituem as ramificações.

- 13ª -

Processo de acordo com as reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo facto de a percentagem molar dos monómeros que contêm grupos silício variar entre 9 e 14% e por a percentagem molar das unidades funcionais adicionais variar entre 9 e 13% dos monómeros totais que constituem as ramificações.

- 14ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de os monómeros que contêm o grupo silício serem ésteres acrilato e metacrilato de fórmula (4).



(4)

em que

R³ representa hidrogénio ou metilo;
R⁴ representa alquilo (C₁-C₄)
R⁵ representa alquilo (C₁-C₄)

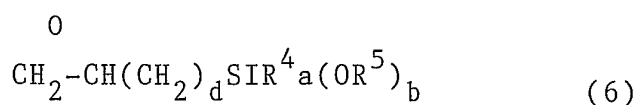
- a representa 0,1 ou 2
b representa (3 - a) e
d representa 2 ou 3.

-15ª -

Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de os ésteres serem 3-acrilóxi-etil-trimetóxi-silano, 3-acrilóxi-propil-trimetóxi-silano, 3-acrilóxi-propil-metil-metóxi-silano, 3-metacrilóxi-propil-trietóxi-silano ou 3-metacrilóxi-propil-metil-dietóxi-silano.

- 16ª -

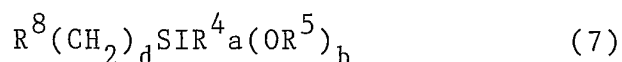
Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o grupo funcional adicional derivar de ácido acrílico ou metacrílico e por a unidade funcional que contém o grupo hidrolisáveis que contém os átomos de silício derivar de epóxi-silanos de fórmula (6):



em que R^4 , R^5 , a, b e d possuem as significações anteriormente definidas.

- 17ª -

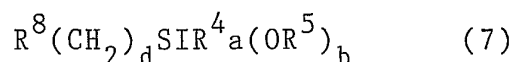
Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de o grupo funcional adicional derivar de metacrilato de glicídilo e a unidade funcional que contém o grupo hidrolisável que contém átomos de silício derivar de compostos de silanos de fórmula (7):



em que R^8 representa HS- ou $R^9\text{NH}$ - em que R^9 representa hidrogénio metilo, amino-etilo, amino-propilo ou carbamoilo, e R^4 , R^5 , a, b e d possuírem as significações anteriormente definidas.


- 18ª -

Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo facto de o segundo grupo funcional derivar de 2-(3'-isopropenil-fenil)-2-isocianato-propano e por a unidade funcional que contém o grupo hidrolisável que contém átomos de silício derivar de compostos de fórmula (7):



em que

R^8 representa R^9NH- em que R^9 , R^4 , R^5 , a , b e d possuem as significações anteriormente definidas.

- 19ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de as unidades estruturais derivarem de ésteres alquílicos (C_1-C_8) de ácidos metacrílicos, alcanoatos vinílicos (C_2-C_6) e estireno e seus análogos alquílicos (C_1-C_4).

- 20ª -

Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de as unidades estruturais derivarem de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de butilo e estireno.

- 21ª -

Processo para a preparação de uma composição de revestimento, caracterizado por se incorporar um copolímero quando preparado de acordo com qualquer das reivindicações anteriores e um diluente ou veículo líquido volátil.

- 22ª -

Processo para revestir um objecto, caracterizado por se aplicar à superfície desse objecto uma película de um copolímero quando preparado de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 20 e se permitir a recticulação

- da película polimérica.

A requerente reivindica as prioridades do pedidos de patente britânicos apresentados em 23 de Março de 1990, sob os nºs. 9006558.2 e 90006559.0

Lisboa, 22 de Março de 1991.

~~COPIA ORIGINAL DO DOCUMENTO DE PATENTE~~

A handwritten signature in black ink, consisting of a series of loops and a long horizontal stroke.

R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS POSSUINDO ÁTOMOS DE SILÍCIO SUPORTANDO GRUPOS HIDROLISÁVEIS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de copolímeros

a) que compreende nomeadamente fazer-se co-reagir, de temperaturas moderadas a elevadas, um agente de transferência de cadeia tiol tri-funcional a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para formar unidades funcionais contendo átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis, opcionalmente monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para formar unidades funcionais adicionais possuindo grupos de reticulação que são iguais ou diferentes e que são compatíveis uns com os outros e com os átomos de silício que suportam grupos hidrolisáveis e opcionalmente monómeros etilenicamente insaturados contendo grupos humectantes.