

P. 4. 4087.172

4.

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT

"PROCESSO PARA O ACABAMENTO BIOCIDA DE SUBSTRATOS ME
DIANTE A UTILIZAÇÃO DE DISPERSÕES DE PLÁSTICO AQUOSAS CATIÓNICAS BIOCIDAS"

Memória Descritiva

A presente invenção refere-se a dispersões de plástico aquosas biocidas catiónicas e à sua utilização como agentes de acabamento biocidas, de preferência, para a protecção de madeira, para tintas de dispersão e para argamassas de reboco artificiais.

Muitas espécies de madeira, entre as quais muitas de origem nacional, têm apenas um curto período de duração em condições naturais. Sobretudo no caso de estarem expostas à humidade, por exemplo, no caso da utilização em espaços ao ar livre ou dentro de espaços fechados húmidos e pouco arejados, o perigo da formação de colónias de microrganismos e da destruição da madeira não tratada, por acção de fungos e de microrganismos, é grande. Por consequência, não tem faltado a realização de ensaios para diminuir as possibilidades de ataque das madeiras utilizadas. Assim, foram e são ainda frequentemente utilizadas, como agentes de pro-

tecção de madeira, soluções ou misturas de agentes ligantes poliméricos com compostos fungicidas, frequentemente compostos derivados do fenol (por exemplo, Preventol), hidrocarbonetos poli-halogenados (por exemplo, HCH, PCP) ou compostos de estanho (óxido de tributil-estanho) em combinação com dissolventes orgânicos. Os inconvenientes destes sistemas são, entre outros, importantes inconvenientes toxicológicos relativamente às substâncias activas, frequente combustibilidade dos agentes de tratamento, assim como o seu intenso cheiro, que exclui ou limita a sua utilização, por exemplo, em habitações. Igualmente constituem inconvenientes o elevado preço do dissolvente e as consequências inconvenientes da sua libertação para a atmosfera ambiente na saúde humana e no meio ambiente. A isso associa-se ainda o facto de a actividade dos agentes de protecção da madeira até agora conhecidos, diminuir muitas vezes rapidamente porque as substâncias activas biocidas, não obstante a sua frequente insolubilidade na água, por exemplo, no caso da exposição às condições do tempo, serem lavadas de maneira relativamente rápida e, em seguida, poderem contaminar o meio ambiente em consequência da sua ~~indestrutibilidade~~ instabilidade biológica, na maior parte das vezes insuficiente.

Existem dificuldades semelhantes na conservação de tintas de dispersão e argamassas sintéticas com as substâncias activas biocidas usuais. Ao contrário da protecção da madeira, trata-se nestes dois últimos casos da protecção do próprio revestimento, porque os componentes do agente ligante, assim como o material polimérico propria-

4.

mente dito, por causa da sua composição, em especial no caso das condições ideais de desenvolvimento de microrganismos (elevada humidade do ar, calor e luz eventualmente suficiente) são muitas vezes utilizados como base de alimentação ou, pelo menos, como habitat de muitos organismos prejudiciais, tais como fungos de podridão e algas. Também neste caso os agentes conservantes até agora conhecidos não proporcionam uma protecção suficiente, especialmente, em espaços interiores húmidos (casas de banho).

A utilização de dispersões de plástico aniónicas como agentes ligantes para tintas e argamassas, assim como para o revestimento de madeiras é já conhecida. Os produtos deste tipo são favoráveis para o meio ambiente e satisfazem os requisitos dum revestimento da madeira de maneira muito boa também do ponto de vista estético. Constitui, no entanto, um inconveniente apenas o facto de a madeira não poder ser suficientemente protegida contra a podridão e o ataque por fungos. Uma adição eficaz das substâncias activas livres acima mencionadas, tais como compostos de fenol, hidrocarbonetos poli-halogenados, compostos de estanho, com os seus inconvenientes já mencionados é, no entanto apenas possível com grandes dificuldades. Por exemplo, elas não podem ser aconselhadas para utilizações interiores, em especial por razões de ordem toxicológica. Além disso, elas garantem também a protecção apenas durante curtos intervalos de tempo em virtude de serem lavadas, não obstante a sua insolubilidade em água.

A preparação e a utilização de dispersões de polímeros catiónicas é igualmente já conhecida. Assim, na memória descritiva da patente de invenção alemã DE-AS Nº 10 53 783 descreve-se pela primeira vez a preparação de compostos de amónio quaternários etilenicamente não saturados susceptíveis de polimerização e a sua utilização como monómeros na polimerização em emulsão, em solução ou em bloco. Estes monómeros funcionais do tipo de sal podem, por exemplo, ser co-polimerizados com ésteres de vinilo, estireno, ésteres acrílicos, olefinas e também com outros compostos não saturados. Se a polimerização se realizar em emulsão, podem utilizar-se compostos tensio-activos dos grupos dos agentes emulsionantes não iónicos, tais como ésteres de poliglicol de ácidos gordos, éteres de poliglicol de álcoois gordos e éteres de poliglicol de alquilfenol ou agentes tensio-activos catiónicos, tais como sais de aminas gordas ou compostos de alquilamónio quaternários.

Os produtos assim obtidos são descritos como substâncias auxiliares para a indústria têxtil, do couro e do papel, assim como para a preparação de películas, fibras, colas e vernizes. Pelo contrário, sobre as suas propriedades relativamente à sua possibilidade de utilização como agentes de protecção da madeira, nada se diz ou se menciona.

Na memória descritiva da patente de invenção alemã DE Nº 15 46 236, refere-se um processo para a preparação de papéis colados por tratamento de materiais de fibras ou de camadas de papel com dispersões catiónicas aquosas. Os polímeros em dispersão consistem em 20 - 60% em pe-

4.

so de estireno e/ou acrilonitrilo, 20 - 60% em peso de ésteres (met)acrílicos e 5 - 50% em peso de compostos etilénicamente não saturados com um átomo de azoto quaternário. A publicação não contém, todavia, quaisquer indicações sobre qualquer outra utilização das dispersões de polímeros catiónicos diferente da utilização no sector do papel.

É ainda também conhecida a utilização de agentes emulsionantes catiónicos como, por exemplo, aminas, amí-nóxidos ou compostos de alquilamónio quaternários na preparação de dispersões de plástico. Além da sua actividade como agentes estabilizadores na polimerização em emulsão, muitos compostos de amónio quaternários (por exemplo, cloreto de benzalcónio) possuem geralmente em si, propriedades de destruição de germes microrganismos como, por exemplo, leveduras, bactérias e fungos que originam bolores. Esta actividade geral de utilização destes produtos como agentes emulsionantes nas quantidades correntemente utilizadas não proporciona uma protecção duradoura da madeira ou de tintas de dispersão ou de argamassas, por exemplo, contra os fungos de coloração azul e de bolores, assim como contra algas, de modo que as dispersões catiónicas não foram utilizadas até agora como protecção com garantia completa de substratos contra o ataque por microrganismos.

A adição de agentes emulsionantes catiónicos às dispersões aniónicas conhecidas, também não é possível de se efectuar de qualquer maneira, porque as dispersões aniónicas em geral por razões de estabilidade da dispersão não são compatíveis, com aditivos de agentes emulsionantes ca-

tiônicos porque estes últimos provocam a coagulação das dispersões aniônicas.

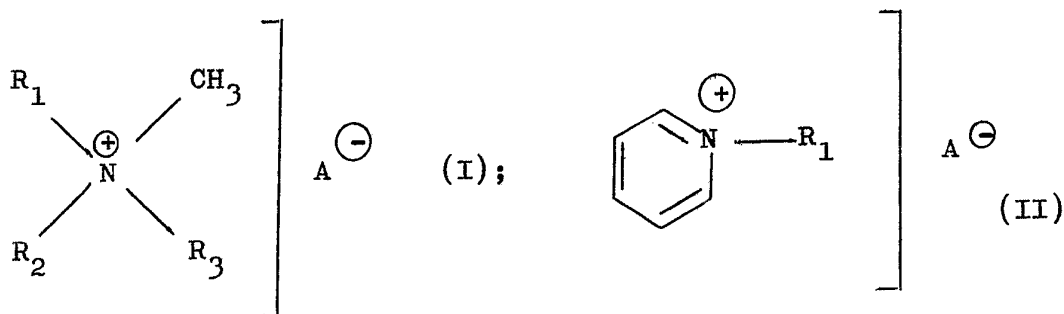
A presente invenção tem, portanto, como objectivo proporcionar dispersões de plástico aquosas biocidas evitando os inconvenientes antes descritos das dispersões conhecidas que podem satisfazer as exigências relativamente às dispersões de plástico aquosas biocidas relativamente à sua utilização simples e de falta de acção contra o meio ambiente para o tratamento da madeira tanto do ponto de vista estético como também do ponto de vista fungicida, bactericida e algicida. Além disso, as dispersões devem também poder utilizar-se para evitar o ataque de micróbios às tintas de dispersão, assim como sobre argamassas de resinas sintéticas ou argamassas de plástico.

A requerente descobriu agora surpreendentemente que as mencionadas dificuldades podem ser evitadas se se utilizarem dispersões catiónicas aquosas de partículas muito finas às quais se adicionaram, ou durante a preparação ou depois da sua preparação, compostos de amónio orgânicos quaternários biocidas cationicamente tensio-activos.

O objecto da presente invenção é, por consequência, a utilização de dispersões de plástico catiónicas aquosas de partículas muito finas como agentes de acabamento biocidas para substratos carregados com micróbios, de preferência, para a protecção da madeira, para tintas de dispersão, para argamassas sintéticas ou argamassas de resinas sintéticas e/ou para a preparação de agentes de protecção da madeira, de agentes de protecção de tintas de dispersão,

4.

de argamassas de plástico ou de argamassas de resinas sintéticas, caracterizado pelo facto de as dispersões conterem compostos de amónio orgânicos quaternários biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II)



em que

o símbolo R_1 representa um grupo alquilo ou alcenilo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$, de preferência, alquilo;

o símbolo R_2 representa um radical alquilo ou alcenilo $\text{C}_8\text{-C}_{18}$, de preferência, alquilo, arilo, aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{18}$, em que os anéis aromáticos podem ser eventualmente substituídos, de preferência, por átomos de cloro e/ou bromo;

o símbolo R_3 representa um radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, de preferência, metilo, ou o radical de fórmula geral $-(\text{CH}_2\text{-CHR}_4\text{O})_n\text{-R}_5$, na qual o símbolo n representa um número de 1 até 20 e os símbolos R_4 e R_5 que podem ser iguais ou diferentes representam um

4.

átomo de hidrogênio e/ou um radical alquilo C_1-C_4 , representando o símbolo R_4 , de preferência, um átomo de hidrogênio ou um radical metilo e representando o símbolo R_5 , de preferência, um átomo de hidrogênio; e

o símbolo A representa um anião de um ácido orgânico ou inorgânico.

Como anião A interessam, por exemplo, os aniões cloreto, brometo, acetato, propionato, benzoato ou um equivalente de sulfato.

De preferência, as dispersões catiónicas biocidas, de acordo com a presente invenção, possuem 0,1 até 20% em peso, em especial, 0,1 até 10% em peso e, de maneira especialmente preferida, 0,1 até 3% em peso, em relação ao polímero da dispersão, de um ou mais compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), em que as partículas do polímero da dispersão e dos componentes sólidos da dispersão possuem um diâmetro médio de partículas compreendido, de preferência, entre 0,02 e 0,5 μm , em especial, entre 0,05 e 0,2 μm , e de maneira muito especialmente preferida, entre 0,08 e 0,15 μm .

Os símbolos R_1 e R_2 , na fórmula geral (I), podem ser iguais ou diferentes. Os compostos tensio-ativos de fórmula geral (I), em que, pelo menos, um dos símbolos R_1 e R_2 representa um grupo alquilo $C_{10}-C_{12}$ ou os símbolos

4.

R_1 e R_2 representam, cada um, um radical alquilo $C_{10}-C_{12}$, possuem uma actividade biocida especial.

Os compostos activos de fórmula geral (I) e de fórmula geral (II) são, por exemplo, brometo de octil-trimetilamónio, cloreto de decil-trimetilamónio, cloreto de didecil-dimetilamónio, propionato de didecil-metil-hidroxiethylamónio, cloreto de lauril-trimetilamónio, cloreto de lauril-piridínio, cloreto de hexadecil-trimetilamónio, cloreto de estearil-trimetilamónio, cloreto de estearil-dimetilbenzilamónio.

Especialmente os compostos de didecil-dimetilamónio apresentam em dispersões catiónicas às quais elas foram adicionados ou já durante a polimerização em emulsão ou posteriormente depois da dispersão catiónica pronta, uma actividade especialmente boa como agentes de protecção da madeira contra o ataque por fungos que atacam a madeira e contra algas, em que sobretudo é importante a fraca possibilidade de lavagem do agente, o que é importante para uma protecção de longa duração.

Mediante a adição de compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) às dispersões catiónicas de plásticos, aumenta-se a actividade catiónica total destas últimas. Assim, nas dispersões biocidas a utilizar, de acordo com a presente invenção, a proporção de actividade catiónica dos compostos biocidas cationicamente tensio-activos, por exemplo, de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) é, em geral, 5 a 95%, de preferência,

15 a 50%, em relação à actividade catiónica total das dispersões prontas para utilização de acordo com a presente invenção.

A preparação das dispersões de plástico catiónicas biocidas de acordo com a presente invenção, à base das dispersões de partida catiónicas aquosas finamente divididas, realiza-se, de preferência, por polimerização em emulsão ou por copolimerização em emulsão corrente. A adição dos compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), pode realizar-se de várias maneiras e, na realidade :

1. Os compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) adicionam-se como agentes emulsio-
nantes na polimerização em emulsão de acordo com um processo por cargas descontínuas de adição doseada. Neste caso, de acordo com o perfil de propriedades da dispersão pretendidas (por exemplo, gama de tamanho de partículas, actividade catiónica) ou existentes previamente na solução aquosa total ou apenas parcialmente, em que, neste último caso, a parte restante é adicionada doseadamente em paralelo com a adição de monómero, de modo que a sua concentração total, considerada em relação à quantidade total de monómeros, está compreendida entre 0,1 e 20% em peso, de preferência, entre 0,1 e 10% em peso e, de maneira especial, entre 0,1 e

3% em peso. Conjuntamente, podem utilizar-se ainda outros agentes tensio-activos catiónicos em quantidades menores, assim como, eventualmente, também agentes emulsionantes não ionogénicos e/ou anfotéricos. Os co-monomeros catiónicos não são utilizados em conjunto se se utilizarem compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos da fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) como agentes emulsionantes.

Uma forma de realização preferida da presente invenção caracteriza-se pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas biocidas conterem polímeros em dispersão cujas macromoléculas contêm unidades de monómero polimerizadas (expressas como percentagem em peso em relação ao polímero) dos seguintes grupos de monómeros :

- a) 80 a 99% em peso de monómeros etilenicamente não saturados do grupo dos ésteres de vinilo, dos ésteres (met)-acrílicos, dos hidrocarbonetos aromáticos vinílicos, do cloreto de vinilo, de etileno, do (met)-acrilonitrilo, dos diésteres de ácido maleico e/ou do ácido fumárico; e
- b) 1 a 20% em peso de monómeros hidrofílicos etilenicamente não saturados com um ou mais grupos funcionais, tais como $-OH$, $-COOH$, $-CONR_1R_2$, em que os símbolos R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um grupo de fórmula

geral $-\text{CH}_2\text{OR}$, em que o símbolo R representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_8 .

2. Os compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, os compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), adicionam-se posteriormente a uma dispersão de plástico catiónica já pronta, até se obter um teor total de 0,1 a 20% em peso, de preferência, 0,1 a 10% em peso e, de maneira especial, 0,1 a 3% em peso, expressos em relação ao teor de sólidos da dispersão.

Os compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) que, na maior parte das vezes, se encontram não só sob a forma de soluções aquosas concentradas, mas também eventualmente sob a forma de solução em dissolventes que contêm grupos hidroxilo, diluem-se de preferência com água antes da sua homogeneização na dispersão aquosa, para facilitar o seu processamento. A actividade catiónica da dispersão de partida utilizada pode ser diminuída pelos seguintes factores, nomeadamente :

- a) A pré-existência de agentes emulsionantes catiónicos e/ou de colóides catiónicos de protecção, que foram utilizados na polimerização em emulsão e, de preferência, grupos amino e/ou grupos amónio portadores de cargas catiónicas. Mas, na polimerização em emulsão, também é possível já terem sido utilizados compostos biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência,

4.

compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), numa quantidade compreendida, de preferência, entre 0,1 e 10% em peso em relação à quantidade total de monómeros, como agente emulsionante, em que, na dispersão resultante, as propriedades biocidas destes compostos se mantêm.

Como agentes catiónicos usuais, utilizam-se, por exemplo, aminas gordas superiores primárias, secundárias e terciárias e/ou os seus sais, aminas gordas oxietiladas ou alquilaminas terciárias e compostos de alquilamónio quaternários à base de aminas gordas.

Como colóides catiónicos de protecção usuais, utilizam-se, eventualmente, por exemplo, polímeros contendo grupos amino ou grupos amónio, por exemplo, álcool polivinílico catiónico, polissacáridos catiónicos (por exemplo, amido catiónico, quitosano) e polielelectrólitos catiónicos (por exemplo, policloreto de dialil-dimetilamónio). Estes agentes emulsionantes e colóides de protecção que servem como agentes estabilizadores da dispersão podem utilizar-se sozinhos ou em combinação, em que, com a finalidade de se obter a finura da dispersão necessária, não devem ultrapassar a proporção dos agentes emulsionantes catiónicos já existentes. Além disso, na polimerização em emulsão, podem co-utilizar-se também compostos tensio-activos não iónicos e/ou anfotéricos. De preferência, as dispersões catiónicas de partida podem conter eventual-

4.

mente, por exemplo, 0 até 2,5% de colóides de proteção catiónicos, 0,1 até 5% em peso de um agente emulsionante catiónico e de 0 até 2% em peso de outros compostos tensio-activos, expressos respectivamente em relação à proporção de polímero existente na dispersão.

- b) As unidades de co-monómeros catiónicos existentes no caso da polimerização em dispersão, obtêm-se como no caso da polimerização em emulsão correntemente com co-utilização de co-monómeros catiónicos. Os co-monómeros catiónicos apropriados são, de preferência, compostos co-polimerizáveis α , β -etilenicamente não saturados que contêm grupos de aminas primárias, secundárias ou terciárias, como, por exemplo, metacrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de dimetilamino-neopentilo, metacrilato de dimetilaminopropilo, metacrilato de terc.-butilaminoetilo, etc., os seus sais orgânicos ou inorgânicos e/ou compostos de alquilamónio como, por exemplo, cloreto de metacrilato de trimetilamónioetilo, cloreto de acrilato de β -acetamidodietilaminoetilo, cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamónio, cloreto de dialil-dimetilamónio, etc. Para a estabilização da dispersão, bastam, em geral, de preferência, entre 0,1 até 20% em peso, em especial, 0,1 até 10% em peso, expressos em relação à quantidade total de monómero, de co-monómeros catiónicos, em que, nestes últimos, a proporção de compos-

tos quaternizados não deve ser ultrapassada, se na preparação das dispersões se renunciar à utilização de agentes emulsionantes e/ou de colóides de protecção. Para se obterem, no entanto, as dispersões finalmente divididas vantajosamente utilizadas na técnica, para a preparação de co-polímeros da dispersão que contém unidades de monómeros catiónicos por polimerização em emulsão, utilizam-se de preferência, agentes emulsionantes não iónicos e eventualmente colóides de protecção e, na realidade, numa concentração compreendida, de preferência, entre 0,01 e 10% em peso de agente emulsionante, em especial, 0,01 até 5% em peso, expressos em relação à quantidade total de monómero. Nestes casos, a proporção de co-monómeros catiónicos com grupos amino pode ser maior do que a dos compostos quaternizados e a concentração total de co-monómeros catiónicos pode estar compreendida, de preferência, entre 0,1 e 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros.

Uma forma de realização preferida da presente invenção caracteriza-se pelo facto de as dispersões de plástico cationicamente biocidas conterem polímeros em dispersão que foram preparados em ausência de compostos cationicamente tensio-activos ou de agentes emulsionantes catiónicos, em especial, de compostos biocidas de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), por polimerização em emulsão e as suas macromoléculas

4.

conterem unidades de monómero polimerizadas (calculadas em percentagem em peso em relação ao polímero) dos seguintes grupos de monómeros :

- a) 80 a 99% em peso de monómeros etilenicamente não saturados do grupo de ésteres de vinilo, ésteres de ácido (met)-acrílico, hidrocarbonetos aromáticos vinílicos, cloreto de vinilo, etileno, (met)-acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico e/ou de ácido fumárico;
- b) 0 a 19,5% em peso de monómeros hidrófilicos etilenicamente não saturados com um ou mais grupos funcionais, como -OH, -COOH, ou um grupo de fórmula geral $-\text{CONR}_1\text{R}_2$, na qual os símbolos R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e representam um átomo de hidrogénio ou um grupo de fórmula geral $-\text{CH}_2\text{OR}$, na qual o símbolo R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C_1-C_8 ; e
- c) 0,5 a 20% em peso de monómeros etilenicamente não saturados que contêm grupos amino e/ou amónio, dos quais pelo menos 5% contêm um grupo amónio quaternário.

As dispersões catiónicas que foram preparadas eventualmente por polimerização em emulsão com co-monómeros catiónicos com utilização adicional de agentes emulsionantes catiónicos não são abrangidos pela pre-

sente invenção e, portanto, ficam fora do âmbito do presente pedido de patente.

Na preparação das dispersões, a utilizar de acordo com a presente invenção, por polimerização em emulsão, como componentes monoméricos não catiónicos, utilizam-se de preferência compostos etilenicamente não saturados, copolimerizáveis, como se podem empregar também para a preparação de dispersões de agentes ligantes vulgares como, por exemplo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos C_1-C_{18} , por exemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, versatato de vinilo, laurato de vinilo, estearato de vinilo; ésteres de ácido (met)-acrílico de álcoois C_1-C_8 , por exemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de octilo, acrilato de etilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etil-hexilo; hidrocarbonetos vinílicos, tais como estireno, viniltolueno; cloreto de vinilo, etileno, (met)-acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico e/ou de ácido fumárico. Os monómeros podem ser utilizados não só sozinhos mas também em mistura. De preferência, utilizam-se os monómeros que originam polímeros em dispersão, estáveis e resistentes à saponificação. Em geral, na escolha dos monómeros e das suas proporções de mistura, atende-se as propriedades pretendidas para a técnica de utilização da dispersão, em que, para a regulação, se podem utilizar os critérios de escolha usualmente conhecidos pelos técnicos na matéria. Em especial, a temperatura mínima de formação da película (TMF) das dispersões de plástico deve ser inferior

4.

ao intervalo ou, no máximo, estar compreendida dentro do intervalo das temperaturas de utilização previstas, isto é, de preferência, entre 0° e 80°C, em especial, entre 0° e 40°C. Se se utilizarem os polímeros com regulação mais dura, então, para se atingir a TMF necessária, adicionam-se agentes auxiliares de formação da película ou também agentes plastificantes. Se não se deseja fazer essas adições, então o valor da TMF da dispersão catiónica deve estar compreendido, de preferência, no intervalo compreendido entre 0° e 25°C.

As seguintes combinações de monómeros são apropriadas não só em combinação com monómeros catiónicos, mas também em combinação com agentes emulsionantes catiónicos e, eventualmente, com colóides de protecção, por exemplo, nas proporções em peso a seguir indicadas para a preparação de dispersões aquosas catiónicas de acordo com a presente invenção :

acrilato de butilo/acrilato de metilo	10-90 partes em peso/ /90-10 partes em peso
acrilato de butilo/estireno	10-90 partes em peso/ /90-10 partes em peso
acrilato de octilo/metacrilato de metilo	5-80 partes em peso/ /95-20 partes em peso
acrilato de octilo/estireno	5-80 partes em peso/ /95-20 partes em peso

acetato de vinilo/acrilato de butilo 40-80 partes em peso/
/60-20 partes em peso

acetato de vinilo/versatato de vinilo 50-80 partes em peso/
/50-20 partes em peso.

Relativamente ao conjunto das propriedades das dispersões de polímeros catiónicas, a utilizar de acordo com a presente invenção, pode em muitos casos ser vantajoso, na copolimerização em emulsão, utilizar ainda outros co-monómeros e, na realidade, por exemplo, compostos hidrofílicos não saturados com um ou mais grupos funcionais, como o grupo $-OH$, $-COOH$, ou um grupo de fórmula geral $-CONR_1R_2$ na qual os símbolos R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e representam um átomo de hidrogénio ou um grupo de fórmula geral $-CH_2OR$, na qual o símbolo R representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_3 . Os co-monómeros deste tipo são eventualmente utilizados em quantidades compreendidas, de preferência, entre 1 e 20% em peso e em especial, entre 1 e 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros.

Os compostos preferidos deste grupo são, por exemplo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de poli-hidroxipropilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de poli-hidroxipropilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, assim como os semi-ésteres dos três últimos compostos, metacrilamida, acrilamida, N-metilolmetacrilamida, N-metilolacrilamida, vinilpir-

rolidona.

No caso de se fazer a utilização de ácidos carboxílicos não saturados, é importante que a sua proporção não ultrapasse 5% em peso e, de preferência, esteja compreendida dentro do intervalo de 0 a 2% em peso, em relação ao peso total de todos os monómeros. Além disso, o potencial zeta da dispersão resultante em nenhum caso pode ser negativo.

Para a obtenção da finura de partículas pretendida da dispersão (dimensão média das partículas, de preferência, compreendida entre 0,02 e 0,5 μm , de maneira especialmente preferida, entre 0,05 e 0,2 μm e, de maneira muito especial, entre 0,08 e 0,15 μm) na polimerização em emulsão, utilizam-se, de preferência, agentes emulsionantes tensio-activos catiónicos e/ou não iónicos e/ou anfotéricos numa quantidade compreendida entre 0,1 e 20% em peso, de preferência, entre 0,1 e 10% em peso e, de maneira muito especial, entre 1 e 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros. Verificou-se surpreendentemente que as quantidades destes agentes emulsionantes necessárias nas dispersões catiónicas de acordo com a presente invenção não influenciam desvantajosamente a resistência à água das camadas de acabamentos, de primários e impregnações.

Como agentes emulsionantes, utilizam-se, de preferência, agentes tensio-activos não iónicos correntes, por exemplo, do grupo dos produtos da reacção de ácidos carboxílicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, alifáticoaromáticos, aromáticos, álcoois, fenóis, aminas

com epóxidos como, por exemplo, óxido de etileno, assim como copolímeros em bloco de diferentes epóxidos como, por exemplo, óxido de etileno e óxido de propileno. Outros agentes emulsionantes preferidos são, por exemplo, as aminas gordas primárias, secundárias e terciárias, em combinação com ácidos orgânicos ou inorgânicos, assim como, além disso, compostos de alquilamónio quaternários tensio-activos. Além disso, também podem ser vantajosos, em muitos casos, agentes tensio-activos anfotéricos com a estrutura Zwitteriônica, por exemplo, do tipo da betaina como, por exemplo, alquilamidopropilbetaina. Os mencionados agentes emulsionantes podem utilizar-se não só sozinhos mas também em combinação com os outros, de acordo com a maneira usual. Também podem encontrar-se presentes agentes emulsionantes aniônicos em quantidade limitada na polimerização em emulsão. No entanto, de preferência, não se utilizam agentes emulsionantes aniônicos. Na sua utilização, o seu teor pode eventualmente ser apenas o necessário para que a estabilidade da dispersão não sofra perturbações e as partículas da dispersão não devam ser carregadas com um potencial zeta negativo.

Eventualmente, na preparação das dispersões catiónicas, também se podem utilizar colóides de protecção conhecidos e, na realidade, os preferidos são à base de compostos orgânicos de elevado peso molecular que são solúveis em água ou dispersáveis em água e que essencialmente não possuem qualquer actividade nos limites das superfícies ou pelo menos não apresentam uma actividade grande e possuem uma excelente capacidade de dispersão. Os colóides de

4.

protecção preferidos são os que têm estrutura não ionogénica ou catiónica como, por exemplo, éteres de celulose, álcoois polivinílicos, polissacáridos, polivinilpirrolidona, em que estes compostos podem ser de preferência substituídos por grupos amino ou por grupos amónio quaternário. Estes últimos grupos podem ser utilizados, por exemplo, por substituição por meio de reagentes cationizantes como, por exemplo, cloreto de glicidiltrimetilamónio e inseridos na macromolécula que lhes serve de base. Os álcoois polivinílicos catiónicos podem, por exemplo, ser obtidos por saponificação de correspondentes copolímeros de acetato de vinilo que contêm grupos amino e/ou grupos amónio. As quantidades de colóides de protecção utilizadas dependem das propriedades de dispersão pretendidas, em especial, da finura das partículas da dispersão. Maiores quantidades de colóide de protecção contrariam em geral, a finura pretendida para as partículas da dispersão. De preferência, portanto, eventualmente utilizam-se na polimerização em emulsão principalmente quantidades de colóide de protecção compreendidas entre 0 e 5% em peso, em especial, entre 0,1 e 2% em peso, calculadas em relação à quantidade total de monómeros.

Para o início da polimerização ou da copolimerização, podem utilizar-se todos os sistemas usuais na polimerização em emulsão, de preferência, sistemas de iniciação de cadeias de radicais, de preferência, solúveis em água, que podem ser de natureza aniónica. Os iniciadores preferidos são por exemplo, dicloridrato de 2,2'-azo-bis-(2-amidino-propano), dicloridrato de 2,2'-azo-bis-(N,N'-dimetileno-iso-

butiramidina), ácido 4,4'-azo-bis-(4-cianovalérico), H_2O_2 , hidroperóxido de t-butilo, persulfatos como persulfato de amônio, persulfato de sódio, persulfato de potássio, sistemas redox como H_2O_2 e ácido ascórbico, peróxidos e sais de metais polivalentes, hidroperóxido de t-butilo e rongalite, em que os sistemas redox podem utilizar-se vantajosamente para a diminuição do teor residual de monómeros na fase que se segue à polimerização e ainda irradiação com radiações de elevada energia, assim como os foto-iniciadores usuais.

Para o controlo do peso molecular, podem também utilizar-se os agentes de regulação usuais na técnica de polimerização em emulsão como por exemplo, mercaptanos ou hidrocarbonetos halogenados, para diminuir o peso molecular, mas também, eventualmente, até 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros, de compostos várias vezes etilenicamente não saturados ou polifuncionais e susceptíveis de reticulação como, por exemplo, divinilbenzeno, dimetacrilato de etilenoglicol, diacrilato de etilenoglicol, metacrilato de butanodiol, diacrilato de butanodiol, cianurato de triálilo, melamina, metacrilato de isocianato de etilo, para fazer aumentar o peso molecular.

As dispersões aquosas catiónicas de plástico finamente divididas para utilização de acordo com a presente invenção como agentes de acabamento biocidas ou agentes ligantes de primários ou de impregnação são primeiramente levadas até um teor de acordo com a presente invenção em compostos cationicamente tensio-activos biocidas, de preferên-

4.

cia, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), em geral, por mistura de diluições aquosas destes compostos biocidas, se estes não forem já utilizados como agentes emulsionantes na quantidade necessária para se obter a actividade biocida de acordo com a presente invenção e depois regula-se o teor de sólidos da dispersão, de preferência, de maneira a estar compreendido entre 3 e 40% em peso, em especial entre 5 e 20% em peso, calculados em relação à dispersão. Nestes intervalos de concentração de sólidos preferidos, as dispersões biocidas catiónicas possuem uma pequena viscosidade e uma elevada capacidade de penetração em substratos porosos, assim como uma boa capacidade de formação de película e uma boa capacidade de ligação adesiva; não originam praticamente espuma prejudicial e podem processar-se de maneira muito vantajosa. As dispersões possuem uma estabilidade muito boa e também uma constância na sua distribuição de dimensões de partículas.

A actividade catiónica das dispersões catiónicas aumenta, em geral, com o aumento do teor de compostos cationicamente tensio-activos. A medição de actividade catiónica pode realizar-se de acordo com a maneira de proceder conhecida, por exemplo, por titulação (veja-se W. Schempp e H. T. Trau, "Wochenblatt fur Papierfabrikation", 19, 1981, páginas 726 - 732 ou J. P. Fischer e K. Lohr, Organic Coatings Science Technology, volume 8, páginas 227 - 249, Marcel Dekker, Inc., Abril de 1986).

As dispersões catiónicas de partida possuem,

4.

em geral, uma actividade catiónica compreendida entre 1,5 e 600 micromoldes por grama de sólidos, de preferência, entre 1,5 e 150 micromoldes/grama de sólidos. Depois de realizada a adição dos componentes biocidas cationicamente tensio-activos, de preferência, compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II), em que a adição já se fez como agente emulsionante da polimerização em emulsão e/ou se realizou posteriormente por mistura na dispersão catiónica pronta, pode realizar-se em quantidades de acordo com a presente invenção, as dispersões catiónicas biocidas a utilizar de acordo com a presente invenção, possuem, em geral, uma actividade catiónica total compreendida dentro do intervalo de 1,5 a 600 umole/grama de sólidos, de preferência, entre 10 e 300 umole/grama de sólidos. De preferência, 5 a 95% da actividade catiónica total das dispersões catiónicas biocidas, de acordo com a presente invenção, deve-se aos compostos catiónicos biocidas, de preferência, a compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II). Verificou-se ainda que quantidades comparáveis de compostos biocidas de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) presentes nas dispersões catiónicas biocidas de acordo com a presente invenção podem originar uma actividade biocida mais intensa e efectiva se forem misturados posteriormente a uma dispersão catiónica já preparada, em vez de serem utilizadas já na polimerização em emulsão como agentes emulsionantes de dispersão. Para a actividade biocida das dispersões catiónicas, de acordo com a presente invenção, é essencial além do valor da proporção da actividade proporcionada

4.

pelo biocida catiónico, por exemplo, de fórmula geral (I) ou de fórmula geral (II), também o respectivo espectro de actividade biocida específica dos compostos de fórmula geral (I) e/ou (II) ~~utilizados sózinhos ou~~ proporção destes compostos em mistura com substâncias activas biocidas cationicamente tensio-activas.

Como é conhecido, os diferentes biocidas, por exemplo, de fórmula geral (I) ou de fórmula geral (II), podem ter uma acção fungicida mais intensa ou uma ~~acção~~ algicida mais intensa ou uma acção bactericida mais intensa do que outros compostos biocidas de fórmula geral (I) ou de fórmula geral (II).

Nas dispersões catiónicas biocidas, preparadas de acordo com a presente invenção, que se utilizam de preferência, para a preparação de revestimentos ou de primários ou de argamassas fungicidas e algicidas, a actividade catiónica total deve, de preferência, estar compreendida no intervalo entre 10 e 75 micromoles/grama de sólidos, em que, de preferência, 50 a 95% desta actividade catiónica total deve ser proporcionada pelos compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II).

Nas dispersões catiónicas biocidas cuja dispersão de partida foi preparada por polimerização em emulsão na ausência de agentes emulsionantes catiónicos biocidas, especialmente, os de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) e estes últimos foram posteriormente misturados com a dispersão catiónica de partida depois de pronta, a actividade catiónica total da dispersão, de acordo com a

4.

presente invenção, pode, de preferência, estar compreendida entre cerca de 5 e 300 micromoles/grama de sólidos, em especial, entre 15 e 150 micromoles/grama de sólidos acima do valor da actividade catiónica da dispersão catiónica de partida.

Nas dispersões catiónicas biocidas utilizáveis de acordo com a presente invenção, mantêm-se todas as propriedades vantajosas essenciais que são conhecidas das dispersões catiónicas de plásticos, por exemplo, a sua facilidade de preparação e manipulação sem problemas, a sua incombustibilidade, a sua inocuidade como venenos e a sua ausência de acção poluente do meio ambiente. A actividade biocida dos compostos de fórmula geral (I) e/ou de fórmula geral (II) não é praticamente influenciada pela presença dos componentes dos polímeros em dispersão e estes últimos não a atenuam por causa da sua boa compatibilidade com as substâncias biocidas, não interferindo com a sua capacidade de lavagem e prolongando dessa forma a sua duração de acção. Como as dispersões aquosas biocidas de acordo com a presente invenção não contêm, de preferência, outros dissolventes elas são também especialmente apropriadas para utilização em espaços fechados, por causa da sua inocuidade toxicológica e da sua neutralidade de cheiro.

A presente invenção é esclarecida mais completamente por meio dos seguintes exemplos.

Exemplo 1

Num reactor de dois litros com dispositivo de agitação, colocam-se 1179,7 gramas de água desmineralizada (água E), 4,88 gramas de cloreto de laurilpiridínio (CLP) (0,7% em peso em relação à quantidade total de monómeros) assim como 10% de uma mistura constituída por 439,8 gramas de acrilato de butilo (AB), 243,8 gramas de metacrilato de metilo (NAM) e 9,75 gramas de metacrilato de hidroxietilo (MAHE) e aquece-se a 80°C. Depois da adição de 1,95 gramas de ácido 4,4'-azo-bis-(4-cianovalérico) (AAV) como iniciador, pré-polimeriza-se durante quinze minutos. Em seguida, adiciona-se doseadamente o resto da mistura de monómeros durante duas horas. Depois da adição de 0,49 grama de AAV, deixa-se reagir a 80°C durante mais uma hora e arrefece-se a dispersão até à temperatura ambiente. Obtém-se uma dispersão biocida catiónica de acordo com a presente invenção, de partículas finas com uma actividade catiónica de 12 micro-moles/grama de matéria sólida (MS), medida a um pH 7, com um diâmetro médio de partículas de 0,268 µm e um teor de matéria sólida igual a 29,5% em peso. O valor do pH da dispersão é igual a 3,1.

Exemplo 2

Repete-se o exemplo 1, com a modificação de se juntar mais 9,75 grama de cloreto de metacrilamidopropiltrimetilamónio (MAPTMA) no vaso reaccional no início e, em vez de 4,88 gramas de CLP, como agente emulsionante,

se ter utilizado 4,88 gramas de éter de álcool isotridecílico e de poliglicol (com 15 unidades de óxido de etileno). Obtém-se uma dispersão catiónica de partículas finas, com um diâmetro médio de partícula igual a 0,186 μm , uma actividade catiónica de 8 micromoles/grama de matéria sólida medida a um pH 7 e um teor de sólidos igual a 29,3% em peso. À dispersão de partida catiónica assim obtida, adiciona-se em seguida 1% em peso, em relação ao teor de matéria sólida da dispersão, de cloreto de estearildimetilbenzilamónio e mistura-se bem, depois do que a dispersão biocida catiónica assim obtida, de acordo com a presente invenção, possui uma actividade catiónica igual a 31 micromoles/grama de matéria sólida, medida a um pH 7. O valor do pH da dispersão é igual a 3,2.

Exemplo 3

Repete-se o exemplo 1, com a diferença de, em vez de 4,88 gramas de CPL, se ter utilizado como agente emulsionante 4,88 gramas de cloreto de estearildimetilbenzilamónio (CEDMBA). As características físico-químicas da dispersão resultante e da dispersão biocida, de acordo com a presente invenção, são essencialmente idênticas às da do exemplo 1. O valor do pH da dispersão é igual a 3,2. A actividade catiónica é igual a 17 micromoles/grama de matéria sólida.

4.

Exemplo 4

Repete-se o exemplo 1, com a diferença de, em vez de 4,88 gramas de CPL, se ter utilizado como agente emulsionante 4,88 gramas de cloreto de didecildimetilamônio (CDDDMA). Os valores das propriedades físico-químicas da dispersão resultante e da dispersão biocida, de acordo com a presente invenção, são essencialmente idênticos aos das do exemplo 1. A actividade catiónica é igual a 35 micromoles/grama de matéria sólida. O valor do pH da dispersão é igual a 3,1.

Exemplo 5

Repete-se o exemplo 2, com a diferença de, à dispersão catiónica de partida obtida, em vez de 1% em peso de estearildimetilbenzilamônio, se adicionar 1% em peso, calculado em relação ao teor de matéria sólida da dispersão, de cloreto de didecildimetilamônio (CDDDMA) e se misturar bem. As propriedades físico-químicas da dispersão resultante e da dispersão biocida, de acordo com a presente invenção, são essencialmente idênticas às da do exemplo 2. O valor do pH da dispersão é igual a 3,1. A actividade catiónica é igual a 36 micromoles/grama de matéria sólida.

Exemplo 6

Repete-se o exemplo 2, com a diferença de, em vez de se adicionar 1% em peso de CEDMBA à dispersão catiónica de partida obtida, se adicionar 1% em peso, calculado

em relação ao teor de matéria sólida da dispersão, de cloreto de laurilpiridínio (CLP) e se misturar bem. Os valores das propriedades físico-químicas da dispersão resultante e da dispersão biocida de acordo com a presente invenção são essencialmente idênticos aos das dispersões do exemplo 2. A actividade catiónica é igual a 22 micromoles/grama de matéria sólida. O valor do pH da dispersão é igual a 3,1.

Exemplo de Comparação 1

Como comparação, prepara-se uma dispersão aniónica de polímeros finamente dividida, preparada de acordo com a memória descritiva da patente alemã DE Nº 25 31 895, exemplo 1, com 34,6% em peso de matéria sólida, com um diâmetro médio de partículas de 0,047 μm e um teor de substância activa biocida catiónica que se utiliza nos ensaios comparativos em seguida descritos. Regula-se a dispersão para um pH 8 com amónia aquosa.

Ensaaios de Utilização

Pode fazer-se uma avaliação das dispersões preparadas de acordo com a presente invenção relativamente à sua actividade biocida aplicando uma demão de base de amostras de argamassa de fachadas corrente secas à base de dispersão de plástico, assim como amostras de tinta corrente seca aplicada numa base de dispersão de plástico em comparação com respectivamente uma das dispersões biocidas preparadas de acordo com a presente invenção dos exemplo 1

4.

a 6, e comparando com a dispersão do exemplo de comparação 1 não de acordo com a presente invenção; colocam-se as amostras depois de secas em meio de cultura de agar-agar infectado com microrganismos e observa-se a sua actividade biocida, em especial, contra fungos e algas. Pormenorizadamente, pode proceder-se como se descreve em seguida.

Revestem-se rodela de papel de filtro com o diâmetro de 5,5 centímetros com uma composição de argamassa para fachadas (argamassa de reboco), que se prepara de acordo com a receita 1 de argamassa para fachadas indicada mais adiante, sem a co-utilização de agentes conservantes, com a espessura de cerca de 3 milímetros e seca-se a amostra de ensaio assim revestida durante catorze dias, à temperatura ambiente ao ar.

De maneira análoga à que se descreveu para a preparação de amostras de argamassa para fachadas, revestem-se rodela de papel de filtro com o diâmetro de 5,5 centímetros com uma tinta de dispersão que se preparou de acordo com a seguinte receita de tinta de dispersão 1, sem a co-utilização de agentes conservantes, de maneira a obter-se uma espessura de cerca de 0,3 milímetro e seca-se a amostra revestida assim obtida, à temperatura ambiente, ao ar, durante catorze dias.

As amostras de argamassa para fachadas ou de demãos de tinta secas são, em seguida, tratadas com uma dispersão dos exemplos 1 a 6 e com a dispersão não de acordo com a presente invenção do exemplo de comparação 1, diluídas com água na proporção de 1 : 1 e secam-se de novo

4.

as amostras à temperatura ambiente e ao ar, durante catorze dias. Com as amostras assim tratadas e secas, realizam-se os ensaios de inibição biológica abaixo descritos em meio de cultura de agar-agar correspondentemente infectado com micróbios.

Receita 1 de Argamassa para Fachadas

Argamassa branca [®] para fachadas (argamassa de reboco) à base de dispersão de plástico para utilização no interior e no exterior.

<u>Componentes</u>	<u>Partes em peso</u>
Dispersão aquosa de copolímeros à base de acetato de vinilo de ácido versático 70/30, com 50% em peso de teor de sólidos	180,0
Amônia concentrada (aquosa, a 25% em peso)	0,5
Solução aquosa a 2% em peso de metil-hidroxi-etil-celulose (Tylose MH 6000 K)	30,0
Solução aquosa a 10% em peso de polifosfato (Calgon W)	2,0
Agente anti-espumificante (Nopco 8034)	2,0
Pó de dióxido de titânio (Kronos RMCX)	45,0
Carbonato de cálcio que consiste em	
Omya Durcal, 40 µm de dimensões de grânulos	150,0
Omya Durcal, 130 µm, de dimensões de grânulos	170,0
Omya Granicalcium, 0,35 - 0,7 mm de dimensões de grânulos	100,0
Omya Granicalcium, 1 - 2 mm de dimensões de grânulos	300,0
Benzina para ensaios	12,5
Acetato de butil-diglicol	3,0
Ftalato de dibutilo	3,0

4.

* Misturam-se os componentes da receita simultaneamente pela ordem de sequência habitual, de maneira a obter-se uma composição de argamassa para fachadas, pronta para utilização e aplica-se imediatamente sobre as rodela de papel de filtro para a preparação das amostras necessárias.

Receita 1 da Tinta de Dispersão

Tinta de dispersão aquosa [®] para utilização exterior e interior

<u>Componentes</u>	<u>Partes em peso</u>
Dispersão aquosa de copolímeros à base de acetato de vinilo/éster de vinilo do ácido versático 70/30, com 50% em peso de teor de sólidos	340,0
Amônia concentrada (aquosa a 25% em peso)	1,0
Solução aquosa a 2% em peso de metil-hidroxi-etil-celulose (Tylose MH 2000 K)	85,0
Solução aquosa a 10% em peso de polifosfato (Calgon N)	7,0
Agente anti-espumificante (Nopco 8034)	3,5
Pó de dióxido de titânio (Kronos RNCK)	135,0
Carbonato de cálcio que consiste em	
Omya Durcal, 5 µm de dimensões dos grânulos	114,0
Omya Calibrite SL	170,0
Silicato de alumínio (China Clay B)	40,0
Silicato de magnésio (Micro-talco A.T.1)	17,0
Água	63,0
Benzina para ensaios	12,0
Acetato de butil-diglicol	5,0
Ftalato de dibutilo	5,0

* Misturam-se os componentes da receita pela sequência habitual, de maneira a obter-se uma tinta de dispersão pronta a ser utilizada e, para a preparação das amostras necessárias, aplica-se imediatamente sobre as rodelas de papel de filtro.

Ensaio biológico de inibição

Esterilizam-se por meio de radiação ultravioleta e de maneira a ficarem isentas de microrganismos, as amostras de ensaio previamente revestidas com primário e secas e colocam-se em pratos de Petri sobre um meio nutritivo de agar-agar que foi previamente inoculado com fungos (*Aspergillus niger*) com algas (*Chlorella pyrenoidosa*).

As amostras inoculadas com fungos são colocadas numa estufa de desenvolvimento a 29°C e a 70% de humidade relativa durante oito dias e, em seguida, avalia-se o desenvolvimento dos fungos de acordo com a seguinte escala de classificação de 1 a 4 :

- 1 = amostra não recoberta; ausência de zona de inibição em agar-agar
- 2 = amostra ligeiramente recoberta (menos do que 10%)
- 3 = amostra nitidamente recoberta (menos do que 30%)
- 4 = amostra fortemente recoberta (mais do que 30%).

As amostras inoculadas com algas são deixadas durante 14 dias à temperatura ambiente (20°C) sobre uma mesa de laboratório sob iluminação artificial (para activação da fotossíntese) e, em seguida, avalia-se o desenvolvimento das algas de acordo com a seguinte escala de classificação de 0 a 4.

- 0 = amostras não recobertas
- 1 = amostras ligeiramente recobertas
- 2 = amostras nitidamente recobertas
- 3 = amostras fortemente recobertas
- 4 = amostras muito fortemente recobertas

Num outro ensaio, as amostras de ensaio recobertas com primário e secas acima descritas foram primeiramente molhadas em água corrente durante 24 horas, em seguida novamente secas, esterilizadas com luz ultravioleta até ficarem isentas de microrganismos e colocadas em pratos de Petri contendo meio nutritivo de agar-agar que foi previamente inoculado com fungos (*Aspergillus niger*) ou com algas (*Chlorella pyrenoidosa*). O desenvolvimento dos microrganismos e a subsequente classificação das amostras nos pratos de Petri faz-se de maneira análoga à que se descreveu anteriormente no caso das amostras não submetidas à acção da água.

Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 1. É digno de se assinalar de maneira especial o facto de as amostras conservadas de acordo com a presente invenção

4.

não perderem praticamente a sua acção de inibição de fungos por exposição à água e, além disso, em comparação com as amostras que foram recobertas com primário constituído pelas dispersões correntes de acordo com o exemplo de comparação 1, possuírem um comportamento de inibição inesperadamente bom.

Tabela 1:

Ensaio de inibição biológico em amostras de argamassa para fachadas e revestidas de tinta de dispersão conservadas de acordo com a presente invenção

Amostras de argamassa para fachadas das (F)
e amostras recobertas com tintas de dispersão (D) à base de dispersões dos exemplos 1 a 6 e do exemplo de comparação 1

Classificação das amostras infectadas e submetidas a desenvolvimento dos microrganismos
(Fungos: 1 = ausência de desenvolvimento, 4 = forte desenvolvimento);

Algas: 0 = ausência de desenvolvimento 4 = forte desenvolvimento)
a) Amostras de ensaio não sujeitas à acção de água
b) Amostras de ensaio sujeitas à acção de água

	Fungos		Algas	
	a)	b)	a)	b)
Exemplo 1 (F)	2	1	0	0
Exemplo 1 (D)	2	1	0	0
Exemplo 2 (F)			0	3
Exemplo 2 (D)			0	3
Exemplo 3 (F)	1	1	0	3
Exemplo 3 (D)	1	1	0	3
Exemplo 4 (F)	1	1	0	2
Exemplo 4 (D)	1	1	0	2
Exemplo 5 (F)			0	1
Exemplo 5 (D)			0	1
Exemplo 6 (F)	3	4	0	2
Exemplo 6 (D)	3	4	0	2
Exemplo de comparação 1 (F)	4	4	0	4
Exemplo de comparação 1 (D)	4	4	0	4

Y.

4

R e i v i n d i c a ç õ e s

1.- Processo para o acabamento biocida de substratos em que há o risco da presença de micróbios mediante revestimento, aplicação de primários, aplicação de cintas ou reforço destes substratos com uma dispersão de plástico, caracterizado pelo facto de se tratar os substratos com dispersões de plástico catiónicas, biocidas, aquosas, finamente divididas que contêm compostos orgânicos de amónio quaternário cationicamente tensioactivos biocidas, ou com composições que contêm estas dispersões.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se tratar madeira, tintas de dispersão e massas de resinas artificiais ou massas de plástico.

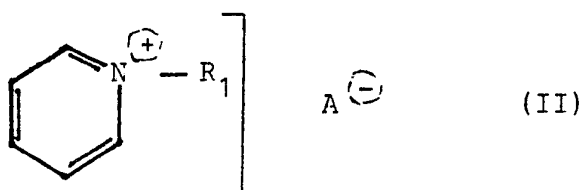
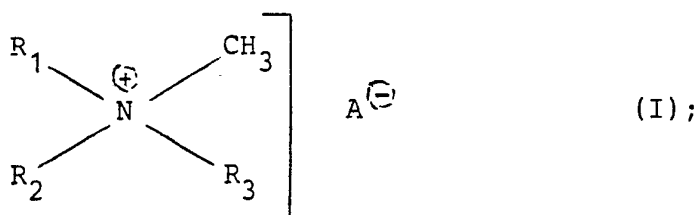
3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e/ou 2, caracterizado pelo facto de se tratar os substratos com composições

4.

biocidas de protecção da madeira, tintas de dispersão ou massas de plástico ou massas de resinas sintéticas, que se prepararam com utilização de dispersões de plástico catiónicas biocidas.

4.- Processo para o acabamento biocida de substratos que estão em risco da presença de micróbios de acordo com uma ou várias reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de os substratos serem submetidos a acabamento fungicida, bactericida e/ou algicida.

5.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas conterem compostos de amónio orgânicos quaternários cationicamente tensioactivos biocidas de fórmula geral (I) e/ou (II)



em que

o símbolo R_1 representa um radical alquilo ou alcenilo $C_8 - C_{18}$,

o símbolo R_2 representa um radical alquilo ou alcenilo $C_8 - C_{18}$,



arilo, aralquilo $C_7 - C_{18}$, em que os anéis aromáticos podem adicionalmente ser substituídos de preferência por átomos de cloro e/ou de bromo,

o símbolo R_3 representa um radical alquilo $C_1 - C_4$, de preferência metilo, ou um grupo de fórmula geral $-(CH_2-CHR_4O)_n-R_5$, na qual o símbolo n representa um número de 1 - 20 e os símbolos R_4 e R_5 que podem ser iguais ou diferentes representam átomos de hidrogênio e/ou grupos alquilo $C_1 - C_4$, representando o símbolo R_4 de preferência um átomo de hidrogênio ou um radical metilo e representando o símbolo R_5 de preferência um átomo de hidrogênio, e o símbolo A representa um anião de um ácido orgânico ou inorgânico.

6.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de, como agentes de acabamento para a protecção da madeira, para tintas de dispersão, para massas de plástico ou para massas de resinas sintéticas, se empregarem as dispersões de plástico catiónicas biocidas como tais e/ou como componentes de composições de protecção da madeira, tintas de dispersão, massas de plástico ou massas de resinas sintéticas.

7.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas biocidas conterem 0,1 a 20% em peso, de preferência 0,1 a 10 % em peso e, em especial, 0,1 a 3 % em pe-

4.

so, em relação ao polímero da dispersão, de um ou vários compostos de amónio quaternários cationicamente tensioactivos biocidas, de preferência compostos de fórmula geral (I) e/ou (II).

8.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de o diâmetro médio das partículas do polímero em dispersão presente nas dispersões estar compreendido entre 0,02 e 0,5 μm , de preferência entre 0,05 e 0,2 μm e, em especial, entre 0,08 e 0,15 μm .

9.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de o teor de sólidos das dispersões de plástico catiónicas biocidas estar compreendido entre 3 e 40 % em peso, de preferência entre 5 e 20 % em peso, em relação à dispersão.

10.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas biocidas possuírem uma actividade catiónica de 1,5 a 600 $\mu\text{moles/grama}$ de sólido, de preferência 10 a 300 $\mu\text{moles/grama}$ de sólido, medida a pH 7.

11.- Processo de acabamento biocida de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo facto de 5 a 95 % da actividade catiónica total recair em compostos de amónio orgânicos quaternários

cationicamente tensioactivos biocidas, de preferência compostos biocidas de fórmula geral (I) e/ou (II).

12.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas biocidas conterem polímeros em dispersão cujas macromoléculas contêm unidades monoméricas copolimerizadas dos seguintes grupos de monómeros (calculadas em % em peso em relação ao polímero):

a) 80 - 99 % de monómeros etilenicamente insaturados do grupo formado por ésteres de vinilo, ésteres acrílicos e/ou metacrílicos, hidrocarbonetos aromáticos vinílicos, cloreto de vinilo, etileno, acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo, diésteres de ácido maleico e/ou de ácido fumárico, e

b) 1 - 20 % em peso de monómeros hidrofílicos etilenicamente insaturados contendo um ou vários grupos funcionais tais como grupos de fórmulas $-OH$, $-COOH$, $-CONR_1R_2$, em que os símbolos R_1 e R_2 podem ser iguais ou diferentes e representam, cada um, um átomo de hidrogénio ou um grupo de fórmula geral $-CH_2OR$ na qual o símbolo R representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo $C_1 - C_8$.

13.- Processo de acabamento biocida de acordo com uma ou várias das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo facto de as dispersões de plástico catiónicas biocidas conterem polímeros dispersos que foram preparados na ausência de compostos biocidas ca-

4.

tionicamente tensioactivos, em especial de compostos biocidas de fórmulas gerais (I) e (II), em que as fórmulas gerais (I) e (II) têm as significações mencionadas na reivindicação 5, por polimerização em emulsão e cujas macromoléculas contêm unidades monoméricas (calculadas em % em peso em relação ao polímero) dos seguintes grupos de monómeros:

- a) 80 - 99,5 % em peso de monómeros etilenicamente insaturados do grupo formado por ésteres de vinilo, ésteres acrílicos e/ou ésteres metacrílicos, hidrocarbonetos aromáticos vinílicos, cloreto de vinilo, etileno, acrilonitrilo e/ou metacrilonitrilo, diésteres de ácido maleico e/ou fumárico,
- b) 0 - 19,5 % em peso de monómeros etilenicamente insaturados hidrofílicos com um ou vários grupos funcionais de fórmulas -OH, -COOH, -CONR₁R₂, em que os símbolos R₁ e R₂ são iguais ou diferentes e representam átomos de hidrogénio ou grupos de fórmula geral -CH₂OR na qual o símbolo R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo C₁ - C₉, e
- c) 0,5 - 20 % em peso de monómeros etilenicamente insaturados contendo grupos amino e/ou amónio, dos quais contêm pelo menos 5 % de um grupo amónio quaternário,

Lisboa, 6 de Abril de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Magalhães



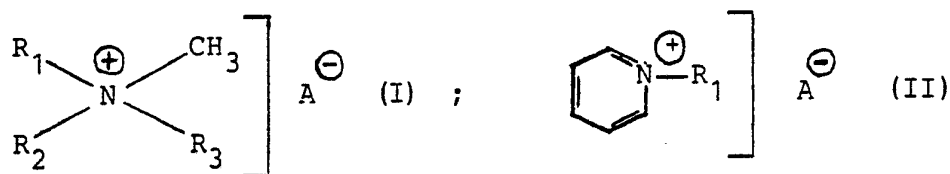
R E S U M O

"Processo para o acabamento biocida de substratos mediante a utilização de dispersões de plástico aquosas catiónicas biocidas"

A invenção refere-se à utilização de dispersões de plástico catiónicas aquosas biocidas finamente divididas como agentes de acabamento biocidas para substratos em que há o risco da presença de micróbios, de preferência para acabamentos fungicidas, bactericidas e/ou algicidas. As dispersões de plástico utilizadas são dispersões de plástico catiónicas biocidas que podem ser obtidas mediante polimerização em emulsão de monómeros apropriados e contêm os compostos de amónio orgânicos quaternários cationicamente tensioactivos biocidas, de preferência compostos de amónio tetra-substituídos de fórmula geral (I) e/ou compostos de alquilpiridínio ou de alcenilpiridínio de fórmula geral (II), em especial numa quantidade compreendida entre 0,1 e 20 % em peso. O diâmetro médio das partículas de polímero nas dispersões de plástico catiónicas biocidas está de preferência compreendido entre 0,02 e 0,5 μm , obtendo-se uma actividade catiónica de 1,5 a 600 μmoles por grama de sólido, medida a pH 7, e o teor de sólidos das dispersões está de preferência compreendido entre 3 e 40 % em peso. A utili-

4.

zação das dispersões catiónicas biocidas realiza-se, de preferência, sob a forma de agente de acabamento para a protecção da madeira, para tintas de dispersão e para massas de plástico e massas de resinas sintéticas, em que os acabamentos biocidas obtidos podem apresentar durações de actividade biológica surpreendentemente longas.



Lisboa, 6 de Abril de 1988
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Magalhães