República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Industria e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1102456-9 A2

* B R P I 1 1 0 2 4 5 6 A 2 *

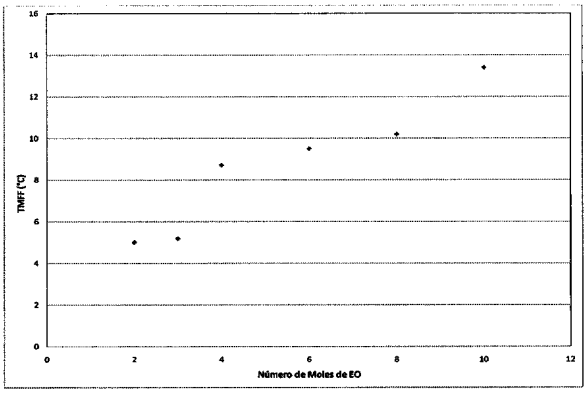
(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006
(22) Data de Depósito: 26/05/2011 *(51) Int.Cl.:*
(43) Data da Publicação: 15/10/2013 **C09D 7/12**
(RPI 2232)

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE AGENTES DE COALESCÊNCIA

(73) Titular(es): Oxiteno S/A Industria e Comércio

(72) Inventor(es): André Luis Conde Da Silva, Flávio Fumio Nakashima, Fábio Rosa, Gilberto Alberto Silva, Juliane Pereira Santos, Nadia Andrade Armelin

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções seqüenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções seqüenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção seqüencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções seqüenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).



"COMPOSIÇÃO DE AGENTES DE COALESCÊNCIA"

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se à aplicação de misturas de monoésteres e diésteres como coalescentes. Em particular, a invenção refere-se a composições de agentes de coalescência. Os monoésteres e diésteres compreendidos na presente invenção foram obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação de ácidos graxos com monoetilenoglicol ou polietilenoglicol. Os ácidos graxos usados na presente invenção possuem de 4 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados, lineares ou ramificados.

Antecedentes da Invenção

Coalescentes são normalmente usados em formulações de tintas, vernizes e adesivos à base de água. Os coalescentes agem como solvente e/ou plastificantes para a fase polimérica presente nas formulações de tintas, vernizes e adesivos, diminuindo a sua Tg e favorecendo a formação de filmes contínuos e homogêneos em diversas condições de temperatura e umidade. Os agentes de coalescência precisam ser estáveis na presença de água, compatíveis com os ingredientes das formulações de tintas, vernizes e adesivos. Principalmente, os coalescentes não podem desestabilizar as partículas de polímero presentes nas formulações de tintas, vernizes e adesivos. Os coalescentes também precisam ser suficientemente voláteis para serem eliminados durante a secagem dos filmes, preferencialmente após a evaporação da água.

O poder de plastificação de um coalescente, ou seja, a sua capacidade de diminuir a Tg de um polímero, depende dos parâmetros de solubilidade do coalescente e do polímero. O parâmetro de solubilidade está relacionado com a energia coesiva presente nos solventes e solutos. Segundo o modelo de Hansen, a energia coesiva é constituída pela soma das contribuições provenientes de interações apolares ou dispersivas (Delta D), interações polares (Delta P) e ligações de hidrogênio (Delta H). Normalmente, a solubilidade de um soluto em um determinado solvente é maximizada quando os parâmetros de

solubilidade são iguais ou próximos. Esse raciocínio segue a regra geral de que semelhante dissolve semelhante. O grau de semelhança entre os parâmetros de solubilidade do solvente e do soluto é fornecido pelo raio de interação, que considera as diferenças entre as contribuições das interações dispersivas, polares e ligações de hidrogênio do soluto e do solvente. Se o raio de interação da combinação soluto-solvente for menor que o raio da esfera de solubilidade do soluto, provavelmente, o solvente dissolverá o soluto. Normalmente, coalescentes insolúveis em água que apresentam parâmetros de solubilidade compatíveis com o do polímero a ser plastificado são mais efetivos para diminuir a TMFF que os coalescentes solúveis em água.

Atualmente, existe uma demanda crescente por coalescentes que atendam às legislações ambientais que controlam a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC: *Volatile Organic Compounds*) para atmosfera. De acordo com a Legislação Européia Diretiva 2004/42/CE coalescentes com ponto de ebulição menor que 250°C são considerados compostos orgânicos voláteis. A Norma do Green Seal recomenda o uso de coalescentes com ponto de ebulição maior que 280°C. Outras características valorizadas para coalescentes pelos fabricantes de tintas, adesivos e vernizes e consumidor final são: coalescente com baixo odor, HAP free, proveniente de matéria-prima de fonte renovável, com elevado índice de vegetalização e com baixa emissão de CO_2 durante o processo produtivo. A Tabela 1 abaixo apresenta os teores de VOC recomendados pela Legislação Européia Diretiva 2004/42/CE para tintas e vernizes.

Tabela 1- Teores de VOC recomendados pela Legislação Européia Diretiva 2004/42/CE.

Subcategoria de Produto	**Limite de VOC (g/L) 01/01/07**	**Limite de VOC (g/L) 01/01/10**
Tintas mate para paredes e tetos interiores	75	30
Tintas brilhantes para paredes e tetos interiores	150	100
Tintas para paredes exteriores de	75	40

substrato mineral		
Tintas para remates e painéis interiores/exteriores de madeira, metal e plástico	150	130
Vernizes e lasures para remates interiores/exteriores incluindo lasures opacas	150	130
Lasures com poder de enchimento mínimo para interiores e exteriores	150	130
Primários	50	30
Primários fixadores	50	30
Produtos de revestimento de alto desempenho monocomponente	140	140
Produtos de desempenho reativos de alto desempenho bicomponente para utilizações finais específicas, nomeadamente em pisos	140	140
Produtos de revestimento multicolor	150	100
Produtos de revestimento de efeito decorativo	300	200

Várias moléculas com funcionalidade álcool e/ou éster são usadas como coalescentes. O butilglicol e o 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato (Texanol da Eastman Kodak) são as moléculas mais usadas como coalescente. O Butilglicol em função de seu ponto de ebulição, 169-173°C, é considerado VOC pela Legislação Européia. O Texanol, ponto de ebulição em torno de 254°C, não é considerado VOC pela Legislação Européia. Entretanto, o Texanol não atende a Norma do Green Seal que recomenda que produtos para construção civil sejam formulados com coalescentes que tenham ponto de ebulição maior que 280°C.

A literatura de patentes contempla vários trabalhos que mencionam a aplicações de ésteres como coalescentes.

O pedido de patente norte-americano US2010/0130645A1, de titularidade da Elementis Specialties, intitulada "*VOC-Free Coalescing Agent*", descreve o uso de monoésteres de ácidos graxos etoxilados e/ou propoxilados

como coalescentes. Os monoésteres dessa invenção possuem fórmula estrutural de $R_1COO[(EO)_x(PO)_y]_zH$. O grupo R contém 6 a 22 carbonos sendo linear e saturado, x e y podem variar de 0-5 e z varia de 1-5.

Os principais ésteres são:

- Monoésteres obtidos a partir de ácidos graxos e etilenoglicol ou propilenoglicol

- Ésteres obtidos a partir de ácidos graxos e óxido de eteno e/ou óxido de propeno

- Formulações contendo no mínimo 70% de monolaurato de propilenoglicol

Resultados de avaliação de desempenho mostraram que o monolaurato de propileno, ponto de ebulição > 265°C, diminui a TMFF (temperatura mínima de formação de filme) de látex Rhoplex® ML200™, TMFF de 6°C, com a mesma eficiência que o coalescente Texanol.

A patente norte-americana US 4,489,188, de titularidade da Eastman Kodak Company, intitulada "*Coalescent- Containing Coating Composition*", descreve o uso de monoésteres obtidos a partir de esterificação de ácidos derivados do ácido benzóico e éteres derivados do etilenoglicol e/ou propileno glicol. Os ésteres dessa invenção se mostraram mais eficiente para diminuir a TMFF de diversos látexes Estireno-Acrílico que o Texanol.

O pedido de patente norte-americano US20070/0093579, de titularidade da Curators of the University of Missouri, intitulado "*Water Born Film Forming Compositions*", descreve o uso de ésteres de ácidos graxos derivados de óleos vegetais e metanol ou derivados glicólicos. Os ácidos graxos usados nas reações de esterificação são provenientes de óleos de milho, girassol, soja e linhaça. Os ésteres obtidos possuem cadeias hidrocarbônicas com pelo menos duas insaturações. Ésteres glicólicos de ácidos graxos presentes no óleo de soja diminuíram a TMFF de látex UCAR 430 da mesma maneira que o Texanol.

O pedido de patente de publicação internacional WO2008054992,

de titularidade da Velsicol Chemical Corporation, intitulado "*Aqueous Film Forming Compositions Containing Reduced Levels of Volatile Organic Compounds*", descreve o uso de misturas de monoésteres e diésteres de ácido benzóico e derivados do etileno glicol ou propileno glicol como coalescentes. Filmes de tintas provenientes de formulações contendo misturas de dibenzoato de dietilenoglicol, dibenzoato de dipropilenoglicol e monobenzoatos apresentaram maior resistência à abrasão úmida que filmes provenientes de formulações de tintas contendo Texanol.

O pedido de patente norte-americano US2009/0198002 A1, de titularidade da Rhodia INC, intitulado "*Low VOC Coalescing Agents*", descreve o uso de diésteres derivados dos ácidos adípico, glutárico e succínico e alcoóis com cadeia hidrocarbônica de 4-8 carbonos, dentre eles alcoóis presentes no óleo fúsel. Diésteres obtidos a partir de diácidos e éteres glicólicos também estão compreendidos nesta invenção. Diésteres derivados de ácido glutárico e succínico e butanol ou pentanol foram mais eficientes em diminuir a TMFF que o Texanol.

A partir dos exemplos mencionados acima é possível notar que uso de ésteres como coalescentes é extensivamente explorado, dentre esses ésteres destacam-se: monoésteres de ácidos etoxilados e propoxilados, ésteres metílicos e glicólicos derivados de ácidos graxos de óleos vegetais, monoésteres de derivados de ácido benzóico e glicóis, mistura de monoésteres e diésteres de ácido benzóico glicóis e diésteres provenientes de diácidos. Entretanto, misturas de monoésteres e diésteres provenientes de etoxilação de ácidos graxos e/ou esterificação de glicóis e ácidos graxos não foram idealizados até o momento.

Sendo assim, fica evidente que o campo dessa invenção, uso de misturas de monoésteres de diésteres como coalescentes, ainda pode ser desenvolvido.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se à aplicação de misturas de monoésteres e diésteres como coalescentes. Os monoésteres e diésteres

compreendidos na presente invenção foram obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com monoetilenoglicol ou polietilenoglicol. Os ácidos graxos usados na presente invenção possuem de 4 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados, lineares ou ramificados.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção descreve a aplicação de agentes de coalescência e/ou plastificantes compreendidos por monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com derivados de etilenoglicol, e/ou transesterificação. A composição mássica aproximada das misturas de monoésteres e diésteres é de aproximadamente de 90 a 10% de monoésteres e 10 a 90% de diésteres.

Nesta invenção, o termo "coalescentes" referem-se a solventes capazes de reduzir a TMFF (Temperatura Mínima de Formação de Filme), ou seja, atuando como uma plastificante para a fase polimérica.

Os coalescentes mencionados nesta invenção podem ser usados em formulações de tintas, adesivos e vernizes contendo látexes ou dispersões de polímeros.

Esses coalescentes são apropriados preferencialmente para dispersões de polímero em água e formulações contendo essas dispersões.

Coalescentes compreendidos por misturas de monoésteres e diésteres apresentam ponto de ebulição maior que 250°C atendendo assim a Legislação Européia Diretiva 2004/42/CE. Preferencialmente os coalescentes obtidos na presente invenção atendem a recomendação da Norma do Green Seal no que versa o uso de coalescentes com ponto de ebulição maior que 280°C.

O poder dos coalescentes de plastificar as partículas de polímero, ou seja, diminuir a Tg úmida dos polímeros, foi monitorado através de ensaios de TMFF de filmes de látexes contendo concentrações dos coalescentes.

A resistência à abrasão úmida dos filmes de tintas contendo coalescentes foi monitorada através de testes de lavabilidade.

Dessa forma, é objetivo da presente invenção prover uma composição de agentes de coalescência, compreendendo:

(i) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres; e,

(ii) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com derivados de etilenoglicol, e/ou transesterificação,

em cuja composição os monoésteres estão presentes numa quantidade de 90 a 10% em massa e os diésteres estão presentes numa quantidade de 10 a 90% em massa.

Numa realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, as moléculas de monoésteres $RCOO(EO)_nH$ possuem valores de n, número de moles de EO, entre 1,0-10.

Numa outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os diésteres contêm de 1,0 a 10 moles de EO.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os ácidos graxos possuem de 4 a 22 carbonos, podendo ser saturados ou insaturados, lineares ou ramificados.

Numa realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os coalescentes são obtidos a partir de um processo otimizado para produzir misturas de monoésteres e diésteres descritas na Tabela 1 acima.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os coalescentes possuem um ponto de ebulição maior que 250°C.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os coalescentes podem ser usados em formulações destinadas para aplicações que requerem a formação de um filme na superfície de um substrato.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os coalescentes podem ser usados em formulações de

tintas, adesivos e vernizes contendo látexes ou dispersões de polímeros. Preferencialmente, os látexes são selecionados dentre: estireno-acrilato de butila, estireno-acrilato de butila-ácido acrílico, estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico, estireno-butadieno, estireno-butadiento-ácido acrílico, estireno-butadiento-ácido metacrílico, acrilonitrila-butadieno, acrilonitrila-butadiento-ácido acrílico, acrilonitrila-butadiento-ácido metacrílico, poliacrilatos, poliacrilatos-ácido acrílico, poliacrilatos-ácido metacrílico, poliacrilatos-ácidos carboxílicos de uma forma geral e acetato de polivinila.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, os látexes podem ser aplicados em construção civil, tintas arquitetônicas, tintas industriais, pinturas originais, repintura automotiva, tintas e vernizes para embalagens gerais.

Em uma outra realização preferencial da composição de acordo com a presente invenção, a concentração da mistura de monoésteres e diésteres em formulações de tintas, adesivos, vernizes e látexes, pode variar entre 0,1-50 % em relação ao teor de polímero presente nas formulações ou látexes.

A invenção será agora descrita com base em exemplos, os quais são meramente ilustrativos e não devem ser entendidos como limitações.

Exemplo 1

Resultados de TMFF de látex Estireno-Acrílico contendo os coalescentes da presente invenção.

A Figura 1 em anexo apresenta os resultados de TMFF de látex Estireno-Acrílico, TMFF em torno de 18°C, contendo 3 % de misturas de monoésteres e diésteres obtidas a partir da etoxilação direta de ácidos graxos contendo 8 e 10 carbonos. O número de moles de EO empregado na etoxilação do ácido C8C10 variou de 2 a 10.

Exemplo 2

TMFF de látex Estireno-Acrílico contendo coalescente compreendido na presente invenção e Texanol.

O efeito da concentração de mistura de monoésteres e diésteres e Texanol na TMFF de látex Estireno-Acrílico é mostrado na Figura 2 em anexo. A mistura de monoésteres e diésteres empregada para gerar os resultados de TMFF da Figura 2 é proveniente de etoxilação de ácido C8C10. A relação de monoésteres e diésteres presente nessa mistura é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição aproximada de mistura de monoésteres e diésteres obtida através de HPLC. A concentração de cada componente foi estimada considerando sua respectiva área no cromatograma.

Componentes	Concentração em Massa (%)
Monoésteres	60
Diésteres	40

De acordo com a Figura 2, a mistura de ésteres e diésteres e Texanol possuem poder de plastificação próximos para concentrações de coalescente entre 1-2%.

Exemplo 3

Ponto de ebulição e teor de voláteis do coalescente compreendido na presente invenção.

O ponto de ebulição da mistura de ésteres e diésteres proveniente de etoxilação de ácidos caprílico e cáprico, empregada para gerar os resultados de TMFF da Figura 2, é maior que 280°C. Segundo a ASTM D 2369-10, o teor de voláteis do coalescente mencionado na Figura 2 fica em torno de 1,5 %. O teor de voláteis do Texanol fica em torno de 6 %.

Exemplo 4

Resultados de DSC de filmes de látex Estireno-Acrílico contendo 2% em massa da mistura de ésteres e diésteres compreendida na presente invenção e Texanol.

Os resultados de DSC obtidos para os filmes de látex Estireno-Acrílico contendo 2 % de coalescente, secos durante 7 dias em temperatura de 25±2°C, são apresentados na Figura 3 em anexo. As temperaturas de transição vítrea (Tg) obtidas sugerem que os filmes de látexes secos retêm um pouco de

coalescente.

Exemplo 5

Resultados de lavabilidade de filmes de tintas contendo mistura de ésteres e diésteres compreendida na presente invenção e Texanol.

Tabela 3- Formulação de Tinta Fosca.

Itens	Componentes	Massa (g)
1	Água Potável	20,00
2	Nitrito de Sódio	0,05
3	Tetrapirofosfato de sódio	0,02
4	Hidroxietilcelulose	0,25
5	Monoetanolamina	0,05
6	Ultrasperse PA 44	0,35
7	Ultrol L 10	0,35
8	Anti-espumante	0,10
9	Bactericida	0,15
10	Fungicida	0,15
11	Dióxido de Titânio	15,00
12	Caulim	4,00
13	Carbonato de Cálcio natural	5,00
14	Carbonato de Cálcio precipitado	8,00
15	Agalmatolito	4,00
16	Látex Estireno-Acrílico (TMFF ~18 °C)	20,00
17	Anti-espumante	0,15
18	Agente de Coalescência (descrito na Tabela 3)	1,20
19	MEA	0,15
20	Primal RM-5	1,20
21	Primal TT 935	0,40
22	Água Potável	19,43
	Massa Total de Tinta com Coalescente	100,00

Os resultados de lavabilidade obtidos para tintas foscas descritas na Tabela 3 contendo Texanol e a mistura de ésteres e diésteres, como coalescentes, estão apresentados na Figura 4 em anexo.

Os resultados de lavabilidade sugerem que os filmes de tinta fosca contendo a composição de agentes de coalescência da presente invenção são mais resistentes à abrasão úmida que os filmes de tinta fosca contendo Texanol.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de agentes de coalescência, caracterizada por compreender:

(i) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres; e,

(ii) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com derivados de etilenoglicol, e/ou transesterificação,

em cuja composição os monoésteres estão presentes numa quantidade de 90 a 10% em massa e os diésteres estão presentes numa quantidade de 10 a 90% em massa.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as moléculas de monoésteres $RCOO(EO)_nH$ possuem valores de n, número de moles de EO, entre 1,0-10.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os diésteres contêm de 1,0 a 10 moles de EO.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os ácidos graxos possuem de 4 a 22 carbonos, podendo ser saturados ou insaturados, lineares ou ramificados.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os coalescentes são obtidos a partir de um processo otimizado para produzir misturas de monoésteres e diésteres descritas na Tabela 1.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os coalescentes mencionados possuem um ponto de ebulição maior que 250°C.

7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os coalescentes podem ser usados em formulações destinadas para aplicações que requerem a formação de um filme na superfície de um substrato.

8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 6, caracterizada pelo fato de que os coalescentes podem ser usados em formulações de tintas, adesivos e vernizes contendo látexes ou dispersões de polímeros.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que os látexes são selecionados dentre: estireno-acrilato de butila, estireno-acrilato de butila-ácido acrílico, estireno-acrilato de butila-ácido metacrílico, estireno-butadieno, estireno-butadiento-ácido acrílico, estireno-butadiento-ácido metacrílico, acrilonitrila-butadieno, acrilonitrila-butadiento-ácido acrílico, acrilonitrila-butadiento-ácido metacrílico, poliacrilatos, poliacrilatos-ácido acrílico, poliacrilatos-ácido metacrílico, poliacrilatos-ácidos carboxílicos de uma forma geral e acetato de polivinila.

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 8 ou 9, caracterizada pelo fato de que os látexes podem ser aplicados em construção civil, tintas arquitetônicas, tintas industriais, pinturas originais, repintura automotiva, tintas e vernizes para embalagens gerais.

11. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a concentração da mistura de monoésteres e diésteres em formulações de tintas, adesivos, vernizes e látexes, pode variar entre 0,1-50 % em relação ao teor de polímero presente nas formulações ou látexes.

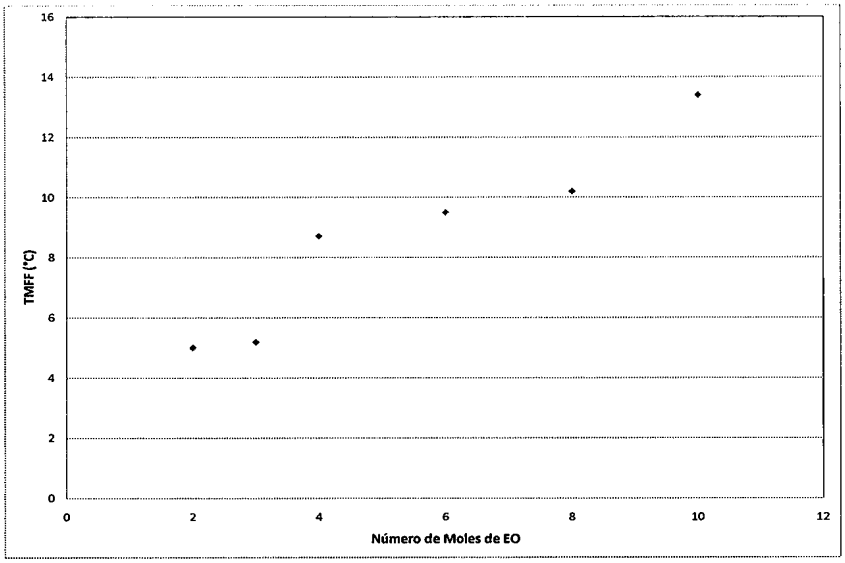


Figura 1

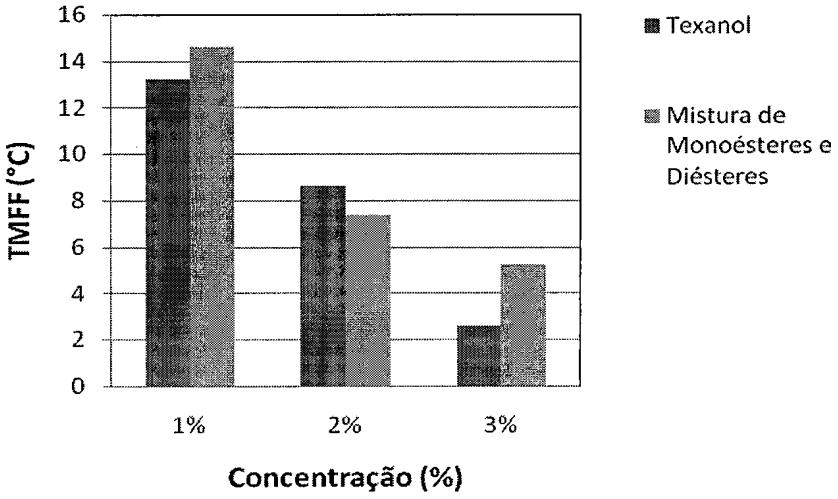


Figura 2

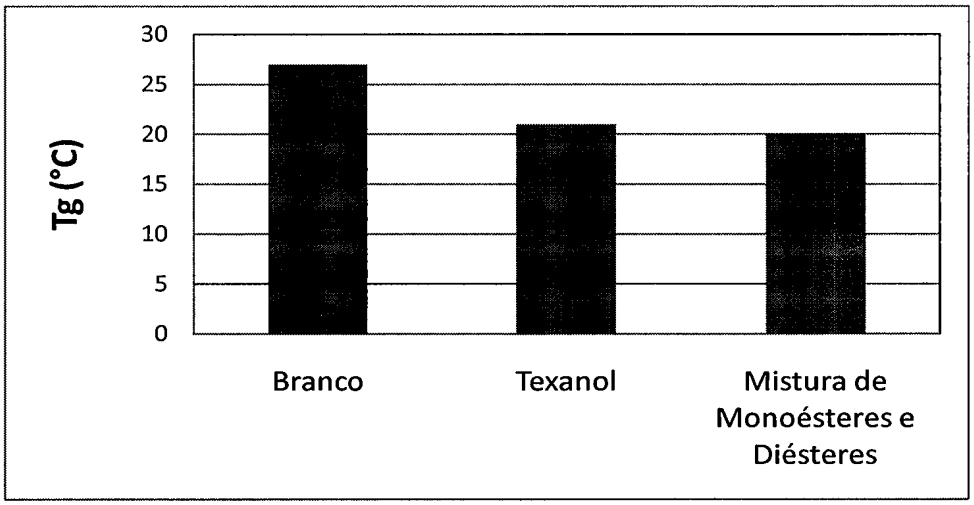


Figura 3

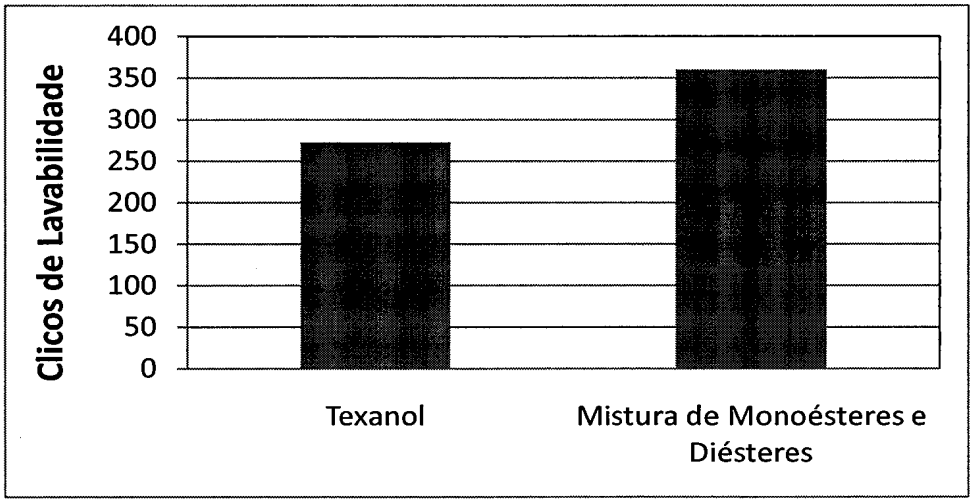


Figura 4

RESUMO

"COMPOSIÇÃO DE AGENTES DE COALESCÊNCIA"

A presente invenção refere-se à aplicação de misturas de monoésteres e diésteres como coalescentes. Os monoésteres e diésteres compreendidos na presente invenção foram obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com monoetilenoglicol ou polietilenoglicol. Os ácidos graxos usados na presente invenção possuem de 4 a 22 carbonos e podem ser saturados ou insaturados, lineares ou ramificados.

Em particular, a invenção refere-se a uma composição de agentes de coalescência, que compreende: (i) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres; e, (ii) misturas de monoésteres ($RCOO(EO)_nH$) e diésteres obtidos a partir de etoxilação de ácidos graxos, e/ou esterificação direta de ácidos graxos com derivados de etilenoglicol, e/ou transesterificação, em cuja composição os monoésteres estão presentes numa quantidade de 90 a 10% em massa e os diésteres estão presentes numa quantidade de 10 a 90% em massa.