



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

(11) BR 102015019246-0 B1



(22) Data do Depósito: 11/08/2015

(45) Data de Concessão: 22/02/2022

(54) Título: COMPOSIÇÃO AQUOSA, E, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA

(51) Int.Cl.: C09D 143/02; C09D 133/08.

(30) Prioridade Unionista: 25/08/2014 US 62/041,260.

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

(72) Inventor(es): ZHENWEN FU; ANN R. HERMES; WENQIN WANG.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO AQUOSA, E, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA A presente invenção porê composições aquosas utilizáveis como composições de revestimento de VOC zero tendo uma% de concentração em volume de pigmento opacificante (% OPVC) de 2 a 25 e compreendendo (i) uma composição de opacificador de um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero, um compósito de pigmento opacificante polímero ou suas misturas, com o pigmento opacificante, encapsulado em e/ou como um compósito com, pelo menos, um polímero mole tendo uma temperatura de transição vítreia medida (Tg medida) de 5°C ou menos, e (ii) um polímero aglutinante duro tendo uma Tg medida de, pelo menos, 30°C e um tamanho médio ponderal de partícula de 120 nm ou menos, em que a razão do tamanho médio ponderal de partícula da composição de opacificador para o do polímero aglutinante duro é de 2:1 a 12:1 e a razão em volume do pigmento opacificante para os sólidos de polímero mole na composição de opacificador é de 2:5 a 1:1.

“COMPOSIÇÃO AQUOSA, E, MÉTODO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA”

[001] A presente invenção refere-se a composições aquosas tendo teor orgânico volátil (VOC) muito baixo (<25 g/l) ou zero para uso na obtenção de composições de revestimento para aplicação direta a metal (DTM) que fornecem revestimentos com boa resistência de bloco e dureza e brilho razoável. Mais particularmente, ela refere-se às composições aquosas tendo uma % de concentração em volume de pigmento opacificante (% de OPVC) de 25 ou menos, ou, preferivelmente, 20 ou menos, compreendendo uma composição de opacificador na forma de partículas selecionadas dentre um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero, um compósito de pigmento opacificante polímero e suas misturas, o pigmento opacificante sendo, preferivelmente, TiO₂, encapsulado em e/ou como um compósito com, pelo menos, um polímero mole tendo uma temperatura de transição vítreia medida (Tg medida) de 5°C ou menos, ou, preferivelmente, 0°C ou menos, e, ainda compreendendo, pelo menos uma composição de polímero aglutinante duro tendo uma Tg de, pelo menos, 30°C, ou, preferivelmente, pelo menos 50°C, em que o polímero aglutinante duro tem um tamanho médio ponderal de partícula de 150 nm ou menos, ou, 120 nm ou menos, ou, preferivelmente, 100 nm ou abaixo, e, ainda, em que a razão do tamanho médio ponderal de partícula da composição de opacificador para a do polímero aglutinante duro é de, pelo menos, 2:1 e até 12:1, ou, 10:1 ou menos, ou, preferivelmente, pelo menos 3:1.

[002] Revestimentos diretos em metal têm requerido, historicamente, polímeros tendo uma temperatura de transição vítreia elevada (Tg) para assegurar dureza e resistência de bloco de revestimentos feitos a partir dos mesmos. No entanto, os revestimentos resultantes tipicamente requerem níveis coalescentes elevados, assim resultando em um teor elevado de VOC. Devido a seu a VOC elevado, grande parte do solvente permanece aprisionada

dentro do revestimento durante os estágios iniciais de formação da película, levando as películas de revestimento, pelo menos inicialmente, a uma ter uma baixa dureza e baixa resistência de bloco.

[003] Publicação de patente US 2010/0298483 A1 para Allen et al. descreve pigmentos opacificantes tendo um diâmetro de partícula médio de 0,005 a 5 mícrons (5 a 5000 nm) que são, pelo menos parcialmente encapsulados em um polímero, como um copolímero de emulsão aquosa, bem como composições de polímero utilizáveis em revestimentos ou plástico contendo o pigmento encapsulado e um aglutinante que pode ser o polímero encapsulando o pigmento, um polímero separado, ou ambos. O polímero encapsulante pode ser um polímero de múltiplos estágios contendo uma fase reticulada, em que todas as fases têm uma Tg de menos do que ou igual a 5°C. A publicação descreve pigmentos que exibem boa eficiência ao encobrimento; no entanto, a publicação não descreve teores de compostos orgânicos voláteis ou quaisquer composições que têm um VOC baixo para qualquer finalidade. A publicação deixa de prever composições mostrando boa dureza e resistência de bloco durante e após a formação da película.

[004] Os presentes inventores procuraram resolver o problema de prover composições aquosas de VOC zero ou muito baixo (<25 g/l) que fornecem revestimentos tendo dureza elevada e boa resistência de bloco.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[005] 1. De acordo com a presente invenção, as composições aquosas tendo uma% de concentração em volume de pigmento opacificante (% de OPVC) de 2 a 25, ou, preferivelmente, 20 ou menos, compreendendo (i) pelo menos uma composição de opacificador na forma de partículas selecionadas dentre um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero, um compósito de pigmento opacificante polímero e suas misturas, o pigmento opacificante, preferivelmente compreendendo dióxido de titânio (TiO_2), encapsulado em e/ou como um compósito com,

pelo menos, um polímero mole tendo uma temperatura de transição vítreia medida (Tg medida) de 5°C ou menos, como de -60°C a 5°C, ou, preferivelmente, 0°C ou menos, e (ii) um polímero aglutinante duro tendo uma Tg medida de, pelo menos, 30°C, ou, preferivelmente, pelo menos 50°C, em que o polímero aglutinante duro tem um tamanho médio ponderal de partícula de 40 a 150 nm, ou, 120 nm ou menos, ou, preferivelmente, 50 nm ou mais, ou, preferivelmente, 100 nm ou abaixo, ainda em que, a razão do tamanho médio ponderal de partícula da composição de opacificador para a do polímero aglutinante duro é de, pelo menos, 2:1 e até 12:1, ou, 10:1 ou menos, ou, preferivelmente, pelo menos 3:1, e, ainda mais em que a razão do volume do pigmento opacificante para os sólidos de polímero mole no total (i) composição de opacificador é de 2:5 a 1:12, ou, preferivelmente, 1:3 a 1:9.

[006] 2. De acordo com a presente invenção em 1, acima, o (i) pelo menos uma composição de opacificador tem um tamanho médio ponderal de partícula de 220 nm a 1500 nm, ou, preferivelmente, 260 nm ou mais.

[007] 3. De acordo com a presente invenção em qualquer um de 1 ou 2, acima, o polímero mole na (i) composição de opacificador e o (ii) polímero aglutinante duro são, cada, copolímeros em emulsão.

[008] 4. De acordo com a presente invenção em qualquer um de 1, 2 ou 3, acima, o polímero mole na (i) composição de opacificador compreende menos do que 20% em peso de qualquer polímero tendo uma Tg medida de acima 5°C, por exemplo, tendo uma Tg medida de 5 a 60°C.

[009] 5. De acordo com a presente invenção em qualquer um de 1, 2, 3, ou 4, acima, o pigmento opacificante na (i) composição de opacificador tem um índice de refração [nD (20°C)] que é de, pelo menos, 1,8, preferivelmente, pelo menos 1,9.

[0010] 6. De acordo com a presente invenção em 5, acima, a (i) composição de opacificador preferivelmente compreende como um pigmento opacificante dióxido de titânio (TiO_2).

[0011] 7. De acordo com a presente invenção, métodos de obtenção da composição aquosa de 1, acima, compreende prover uma composição aquosa de, pelo menos, um pigmento opacificante tendo um tamanho médio ponderal de partícula de, pelo menos, 150 nm a 1200 nm, ou 200 nm ou mais, ou, preferivelmente, 230 nm ou mais, (i) formar uma composição de opacificador por um dentre 1) copolimerização em emulsão aquosa de uma mistura de monômeros para formar polímero mole na presença da composição aquosa do, pelo menos, um pigmento opacificante para formar um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero mole, 2) combinar uma composição aquosa de um grupo de ácido de fósforo contendo polímero mole com a composição aquosa de, pelo menos, um pigmento opacificante para formar um compósito de pigmento opacificante polímero, ou 3) sua combinação; e (ii) combinar a composição de opacificador com um polímero aglutinante duro para formar uma composição aquosa tendo uma% de concentração em volume de pigmento opacificante de 2 a 25, ou, preferivelmente, 20 ou menos.

[0012] 8. De acordo com os métodos de 7, acima, em que o polímero aglutinante duro e o polímero mole da composição de opacificador são, cada, copolímeros em emulsão.

[0013] 9. De acordo com os métodos de qualquer um de 7 ou 8, acima, em que o pigmento opacificante tem um índice de refração [nD (20°C)] que é de, pelo menos, 1,8, ou, preferivelmente, pelo menos 1,9.

[0014] 10. De acordo com os métodos de 9, acima, em que o pigmento opacificante é dióxido de titânio (TiO_2).

[0015] Todas as faixas, incluindo proporções, propriedades de matéria e tamanhos de partícula de todos os tipos, são inclusivas e combináveis. Por exemplo, um tamanho médio ponderal de partícula do polímero aglutinante duro de 40 a 150 nm, ou, 120 nm ou menos, ou, preferivelmente, 50 nm ou mais, ou, preferivelmente, 100 nm ou abaixo, inclui faixas de 40 a 150 nm, de

40 a 120 nm, de 40 a 100 nm, de 40 a 50 nm, de 50 a 150 nm, de 50 a 120 nm, de 100 a 120 nm, de 100 a 150 nm, de 120 a 150 nm, ou, preferivelmente, de 50 a 100 nm.

[0016] Salvo indicado em contrário, todas as unidades de temperatura referem-se à temperatura ambiente (~20-25°C) e todas as unidades de pressão referem-se à pressão padrão.

[0017] Todas as frases compreendendo parênteses denotam uma ou tanto a inclusão da matéria entre parênteses como a sua ausência. Por exemplo, a frase "(met)acrilato" inclui, na alternativa, acrilato e metacrilato.

[0018] Como usado aqui, o termo "acrílico", refere-se a qualquer polímero que é o produto de copolimerização de mais de 50% em peso, com base no peso total de monômeros usados para obter o polímero, de monômeros acrílicos ou metacrílicos, incluindo monômeros acrílicos de função ácido, éster, amida, amina ou álcool. Tais polímeros podem compreender copolímeros com monômeros de vinila como estireno e ésteres de vinila. Como usado aqui, o termo "estireno acrílico" ou "acrílico vinílico" refere-se a um copolímero que é a copolimerização de mais do que 75% em peso, com base no peso total dos monômeros usados para obter o copolímero, respectivamente, de monômeros acrílicos e estireno ou monômeros acrílicos e vinílico.

[0019] Como usado aqui, o termo "aquoso" significa água ou uma mistura de água e uma porção menor (não mais do que 50% em peso, com base no peso total da água e qualquer solvente) de um ou mais solventes miscíveis em água.

[0020] Como usado aqui, o termo "ASTM" refere-se a publicações de ASTM International, West Conshohocken, PA.

[0021] Como usado aqui, o termo "compósito de pigmento opacificante polímero" inclui pelo menos uma partícula de pigmento opacificante tendo uma pluralidade de partículas de polímero em emulsão

adsorvidas sobre a superfície da partícula de pigmento opacificante. Estas partículas podem ser formadas por mistura de partículas de pigmento opacificante e adsorção das partículas de polímero em emulsão.

[0022] Como usado aqui, o termo "pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero" significa que, como determinado por uma micrografia eletrônica de varredura, pelo menos 50% da área da superfície da partícula de pigmento está em contato com a composição de polímero mole; preferivelmente acima de 75%, mais preferivelmente acima de 90%, e o mais preferivelmente 100% da área da superfície da partícula está em contato com a composição de polímero mole.

[0023] Como usado aqui, o termo "% de concentração em volume de pigmento opacificante" ou % OPVC refere-se à quantidade calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{OPVC}(\%) = \frac{\text{Volume de pigmento(s) opacificante(s)}}{\text{Volume seco total de revestimento}} \times 100$$

[0024] Como usado aqui, o termo "% de concentração em volume do pigmento" ou % PVC refere-se à quantidade calculada pela seguinte fórmula:

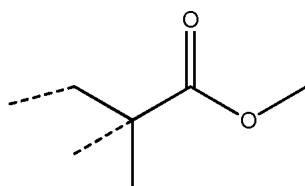
$$\text{PVC}(\%) = \frac{\text{Volume pigmento(s) opacificante(s)} + \text{volume carga(s)} + \text{volume de extensores}}{\text{Volume seco total de revestimento}} \times 100$$

[0025] Como usado aqui, salvo indicado em contrário, o termo "temperatura de transição vítreia medida" ou "Tg medida" refere-se à temperatura de transição vítreia de um material como determinado por Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) na faixa entre -90°C a 150°C, enquanto aquecendo a uma taxa de 20°C/min em um DSCQ2000 (TA Instrument, New Castle, DE), com cada análito de amostra sendo secado durante a noite em um forno a 60°C antes da medição então aquecido (em rampa) até 150°C e equilibrado a 150°C durante 5 min, resfriado a -90 °C e elevando em rampa a 150°C novamente a uma taxa de aquecimento de 20

°C/min. A Tg medida foi tomada como o ponto de inflexão da segunda varredura de aquecimento de -90 °C a 150°C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. A Tg medida é o ponto de inflexão da curva de fluxo de calor versus temperatura ou o valor máximo sobre o gráfico de seu derivado. Como usado aqui, a Tg medida de uma composição de copolímero em emulsão de dois ou mais copolímeros em emulsão, como dois polímeros moles, é a média ponderada das Tgs de todos tais copolímeros em emulsão compondo a composição de polímero dada, isto é, composição de polímero encapsulante ou aglutinante. Por exemplo, a Tg de uma composição de polímero mole compreendendo 80% em peso de um copolímero em emulsão tendo uma Tg de 0°C e 20% em peso de um copolímero em emulsão tendo uma Tg de 20°C é definida como sendo de 4°C.

[0026] Como usado aqui, o termo "sólidos" ou "sólidos totais" em um dado material ou composição refere-se a toda a matéria neste material ou composição que é não volátil em condições de pressão atmosférica e temperatura ambiente. Água, amônia e solventes voláteis não são considerados solventes.

[0027] Como usado aqui, o termo "unidade estrutural" do monômero nomeado, refere-se ao restante do monômero após polimerização. Por exemplo, uma unidade estrutural de metacrilato de metila é como ilustrada onde as linhas pontilhadas representam os pontos de fixação da unidade estrutural ao esqueleto do polímero:



[0028] Como usado aqui, salvo indicado em contrário, o termo "tamanho médio ponderal de partícula" para qualquer polímero, copolímero, pigmento, extensor ou carga refere-se a um tamanho de partícula medido por dispersão de luz usando um analisador de tamanho de partícula BI-90+

(Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY) e tomando a média ponderal da distribuição de tamanho de partícula. Como usado aqui, o tamanho médio ponderal de partícula de qualquer composição de dois ou mais materiais diferentes, por exemplo, composições de pigmento opacificante com dois ou mais pigmentos opacificantes, como dióxido de titânio e óxidos de zircônio, é a média ponderada dos tamanhos de partícula médios ponderais de cada material, por exemplo, cada pigmento opacificante, compondo a composição dada. Por exemplo, o tamanho médio ponderal de partícula de uma composição de pigmento opacificante compreendendo 80% em peso de um TiO_2 tendo um tamanho médio ponderal de partícula de 270 nm e 20% em peso de óxido de zircônio tendo um tamanho médio ponderal de partícula de 135 nm é definido como sendo 243 nm.

[0029] Como usado aqui, a frase "% em peso" refere-se à porcentagem em peso.

[0030] A razão em volume de pigmento opacificante para os sólidos de polímero mole no pigmento opacificante encapsulado ou compósito de pigmento opacificante polímero é determinada como a seguir:

$$\frac{(\text{Peso de pigmento opacificante}) / (\text{densidade de pigmento opacificante})}{((\text{peso de polímero mole na composição opacificante}) / (\text{densidade de polímero mole}))}$$

[0031] A presente invenção fornece composições aquosas utilizáveis para a obtenção de composições de revestimento de VOC zero que fornecem revestimentos tendo uma melhor resistência de bloco e maior dureza Konig do que as tintas convencionais tendo um VOC bem maior. Na presente invenção, os polímeros encapsulando os pigmentos são moles, como determinado por Tg medida, enquanto o aglutinante de deposição é duro, como determinado por Tg medida. Além disso, o polímero aglutinante duro de deposição tem um tamanho de partícula relativamente pequeno comparado com a partícula de pigmento opacificante encapsulado. As composições da

presente invenção também fornecem revestimentos de brilho maior do que composições da mesma combinação de pigmento opacificante, polímero mole e polímero duro nas mesmas quantidades, exceto com a ausência do pigmento opacificante em forma encapsulada ou compósita. Por exemplo, revestimentos feitos a partir de uma composição aquosa de VOC zero compreendendo uma composição de opacificador em que a razão em volume de sólidos totais de pigmento opacificante para polímero mole 1:3 tem demonstrado boas propriedades de revestimento sem qualquer coalescência em uma formulação de PVC a 18%. Os revestimentos resultantes mostraram melhor resistência de bloco e dureza Konig maior do que as tintas regulares de VOC maior.

[0032] Os polímeros utilizáveis como polímeros moles ou polímero aglutinante duro podem ser qualquer um tendo a Tg medida desejada. Tais polímeros são formados por métodos de polimerização convencionais conhecidos dos versados, incluindo polimerização em emulsão aquosa de acrílico, estireno, ou polímeros de vinila na presença de um iniciador ou catalisador redox, e um ou mais tensoativos ou emulsificadores; polimerização em solvente conhecida de isocianatos e compostos de hidrogênio ativos para obter poliuretanos; polimerização em volume conhecida de lactonas, lactamas, ou poliácidos, com polióis e ou poliaminas para obter poliésteres ou poliamidas. Polímeros apropriados também são comercialmente disponíveis, incluindo organopolissiloxanos que são geralmente polímeros moles.

[0033] Copolímeros em emulsão acrílicos apropriados como o polímero aglutinante duro ou os polímeros moles da presente invenção são bem conhecidos na arte. Como é mostrado na arte, a mistura de monômeros é selecionada para dar uma Tg calculada desejada que será aproximadamente a mesma que a Tg medida. Os copolímeros moles em emulsão compreendem o produto de copolimerização de emulsão de uma mistura de monômeros compreendendo monômero mole vinílico ou acrílico, como qualquer um ou

mais dentre acrilato de butila, acrilato de etila, acrilato de etilhexila, e (met)acrilatos graxos, como metacrilato de laurila. Polímeros aglutinantes duros em emulsão compreendem o produto de copolimerização em emulsão de uma mistura de monômeros compreendendo monômero de vinila ou acrílico duro, como qualquer um ou mais dentre estireno, metacrilato de metila, metacrilato de etila e (met)acrilonitrila.

[0034] Copolímeros em emulsão podem ser estabilizados por inclusão, na mistura de monômeros, de 0,1 a 5% em peso, com base no peso de todos os monômeros usados para obter o copolímero em emulsão, de, pelo menos, um monômero de ácido carboxílico polimerizável de adição, como ácido metacrílico.

[0035] O polímero mole na composição de opacificador (i) da presente invenção é preferivelmente um copolímero em emulsão, como um polímero acrílico, um estireno-acrílico, ou um acrílico de vinila.

[0036] Preferivelmente, o polímero mole inclui unidades estruturais de estireno ou um metacrilato como metacrilato de metila ou metacrilato de etila; e um acrilato como acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-propilheptila, ou 2-acrilato de etilhexila.

[0037] A mistura de monômero mole que é polimerizada para formar o polímero mole da presente invenção preferivelmente compreende ou a) um monômero de acrilato e um monômero de metacrilato ou um monômero de estireno, ou uma combinação dos mesmos; b) um monômero de metacrilato, um monômero de acrilato, e um monômero de acetato de vinila; ou c) um monômero de acetato de vinila e um monômero de etileno.

[0038] Tamanhos de partículas de polímero em emulsão podem ser diminuídos por uso de mais emulsificador ou tensoativo, por aumento da taxa de cisalhamento do meio de polimerização, ou ambos, como é mostrado na arte.

[0039] Polímeros moles apropriados para uso de acordo com as

composições de opacificadores (i) da presente invenção têm uma Tg medida abaixo de 5°C ou, preferivelmente, abaixo de 0°C e podem encapsular ou adsorver sobre uma superfície de pigmento opacificante. O tamanho médio ponderal de partícula do polímero mole pode estar na faixa de 60 a 240 nm, ou, preferivelmente, 70 a 150 nm. Se o tamanho de partícula do polímero mole for muito pequeno, o resultado seria uma camada muito fina de polímero mole no pigmento opacificante e, assim, distribuição ineficiente de partículas de pigmento opacificante encapsuladas e compósitas nas composições da presente invenção. Se for muito grande, não pode ser obtida uma cobertura eficiente de pigmento opacificante, o que, assim, limita a eficiência de encobrimento de composições e limita sua flexibilidade de formulação.

[0040] Copolímeros aglutinantes duros (ii) da presente invenção têm tamanhos médios ponderais baixos de partícula de 150 nm ou abaixo, ou, preferivelmente, de 40 a 120 nm, como de 50 a 100 nm, e têm uma Tg medida de 30°C ou maior ou, preferivelmente, 50 °C ou maior.

[0041] Pigmentos opacificantes apropriados para uso na obtenção das composições de opacificadores (i) da presente invenção compreendem partículas tendo um tamanho médio ponderal de partícula, preferivelmente, de 150 nm a 500 nm, ou, o mais preferivelmente, de 200 nm a 350 nm. Os tamanhos de partícula médios ponderais de tais pigmentos opacificantes podem ser medidos como definido aqui ou diâmetros médios de tais partículas de pigmento opacificante são dados por fornecedores de partículas de pigmento. Partículas de TiO₂ apropriadas têm um tamanho médio ponderal de partícula em torno de 270 nm.

[0042] Pigmentos opacificantes apropriados de acordo com as composições de opacificadores (i) da presente invenção têm um índice de refração [nD (20°C)] que é de, pelo menos, 1,8, preferivelmente, pelo menos 1,9, ou mais preferivelmente, pelo menos 2,0. Os índices de refração para

vários materiais são listados em CRC Handbook of Chemistry and Physics, 80a. edição, D. R.Lide, editor, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1999, páginas 4-139 a 4-146.

[0043] Partículas de pigmento opacificante apropriadas para uso na obtenção das composições de opacificadores (i) da presente invenção incluem óxido de zinco, óxidos de antimônio, óxido de zircônio, óxido de cromo, óxidos de ferro, óxido de chumbo, sulfeto de zinco, litopona, e formas de dióxido de titânio, como anatase e rutílio. Preferivelmente, as partículas de pigmento são selecionadas dentre dióxido de titânio e óxido de chumbo. Mais preferivelmente, as partículas de pigmento são selecionadas dentre dióxido de titânio tipo rutílio e dióxido de titânio tipo anatase. O mais preferivelmente, as partículas de pigmento são dióxido de titânio de tipo rutílio. Uma composição de opacificador contendo duas formas diferentes de um material, como dióxido de titânio tipo rutílio e anatase, é considerada como tendo dois pigmentos diferentes.

[0044] As composições de opacificadores da presente invenção podem compreender um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero mole, um compósito de pigmento opacificante de polímero mole, ou sua mistura.

[0045] Preferivelmente, nas composições de opacificadores (i) da presente invenção, os pigmentos opacificantes, como partículas de TiO₂, são completamente encapsulados com o polímero mole da presente invenção ou são cobertos por adsorção de polímero mole da presente invenção no mesmo, de modo que eles têm uma espessura de envoltório na faixa de 30 nm, mais preferivelmente de 50 nm, a 200 nm, mais preferivelmente a 160 nm.

[0046] Métodos de obtenção das composições de opacificadores (i) da presente invenção são conhecidos do versado na arte. Descrições de compósitos de pigmento opacificante polímero e métodos para a sua obtenção podem ser encontrados, por exemplo, em US 5.509.960; US 6.080.802; US

7.265.166; e US 7.081.488. Exemplos de compósitos de pigmento opacificante polímero comercialmente disponíveis incluem pré-polímeros compósitos EVOQUE™ (The Dow Chemical Company, Midland, MI). Exemplos de pigmentos opacificantes pelo menos parcialmente encapsulados em polímeros são descritos, por exemplo, na publicação de patente US 2003/0018103A1. Exemplos de pigmento opacificante encapsulado em polímero ou partículas de TiO₂ são descritos na patente US 4.421.660; publicação de patente US 2010/0298483, para Allen et al., em EP2161304 (A1) e em EP1802662 (B1).

[0047] Um processo geral preferido para partículas de pigmento opacificante completamente encapsulantes em um polímero comprehende (a) formar uma mistura de i) uma dispersão aquosa de partículas de pigmento opacificante, por exemplo, TiO₂, e um polímero anfotérico, como um tendo ácido sulfúrico e grupos funcionais amina; ii) um tensoativo aniónico; e iii) estireno sulfonato de sódio; (b) adicionar à mistura em (a) um sistema de iniciador redox; então (c) adicionar uma dispersão aquosa de um ou mais monômeros etilicamente insaturados, como um monômero de vinila ou acrílico que, quando polimerizado, irá formar um polímero mole tendo a Tg medida desejada; e (d) polimerizar o um ou mais monômeros em (c) para formar uma dispersão aquosa de partículas de pigmento opacificante encapsuladas em polímero mole.

[0048] Pode ser ainda desejável incluir qualquer um dos seguintes depois de (d): (e) adicionar à dispersão em (d) uma segunda dispersão aquosa de um ou mais monômeros, que preferivelmente comprehende um metacrilato ou um monômero de estireno, ou uma combinação dos mesmos, e um monômero acrilato; e (f) polimerizar o um ou mais monômeros de (e) para formar uma dispersão aquosa de um segundo polímero que encapsula, pelo menos parcialmente, o primeiro polímero.

[0049] O polímero anfotérico na dispersão de pigmento opacificante

aquoso de (a) (i) no processo acima, é um dispersante polimérico para as partículas de pigmento opacificante que contém funcionalidade amina e funcionalidade ácido.

[0050] Preferivelmente, o polímero anfotérico é preparado a partir da copolimerização de um monômero funcional de amina etenicamente insaturado e um monômero funcional de ácido de enxofre etenicamente insaturado. Exemplos de monômeros funcionais amina etenicamente insaturados apropriados incluem metacrilato de dimetilaminoetila, acrilato de dimetilaminoetila, metacrilamida de dimetilaminopropila, dimetilaminopropil acrilamida, metacrilato de i-butilaminoetila e metacrilato de i-butilaminoetila, preferivelmente, metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMA). Exemplos de monômeros funcionais de ácido de enxofre etenicamente insaturados apropriados incluem metacrilato de sulfoetila, acrilato de sulfoetila, metacrilato de sulfopropila, acrilato de sulfopropila, estireno ácido sulfônico, ácido vinil sulfônico, ácido 2-metacrilamido-2-metil propanossulfônico, e ácido 2-acrilamido-2-metil propanossulfônico, e sais dos mesmos, preferivelmente, ácido 2-acrilamido-2-metil propanossulfônico ou metacrilato de sulfoetila.

[0051] Tensoativos aniônicos apropriados incluem dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDS), dodecil sulfossuccinato de alila ou lauret sulfato de sódio.

[0052] Como usado aqui, o termo "monômero funcional de ácido de enxofre" se destina a incluir qualquer monômero que contenha, pelo menos, um grupo vinila de radical livre polimerizável, e pelo menos uma porção de ácido de enxofre. Como usado aqui, o termo "porção de ácido de enxofre" se destina a incluir qualquer um dos seguintes resíduos: -S(O)₂(OH), -OS(O)₂(OH), -OS(O)(OH), -S(O)(OH). Também são incluídos na definição do termo "porção de ácido de enxofre" os sais dos resíduos acima. Como usado aqui, o termo "primeiro polímero funcional de ácido de enxofre solúvel em

"água" significa que o primeiro polímero funcional de ácido de enxofre é solúvel em água a 25°C a um pH menor do que ou igual a 5 a uma extensão de, pelo menos, 5% em peso. O primeiro polímero funcional de ácido de enxofre pode ser qualquer um dentre um polímero com, pelo menos, três porções de ácido de enxofre.

[0053] Como usado aqui, o termo "sistema de iniciador redox" refere-se a uma combinação de um agente redutor, um agente oxidante, e um catalisador de íon de metal. Exemplos de agentes oxidantes apropriados incluem persulfatos como persulfatos de amônio e de metal alcalino; hidroperóxidos, como hidroperóxido de i-butila e hidroperóxido de cumeno; peróxidos como peróxido de benzoíla, peróxido de caprilila, e peróxido de di-i-butila; perésteres como peracetato de i-butila, perftalato de i-butila, e perbenzoato de i-butila; percarbonatos; e perfosfatos. Exemplos de agentes redutores apropriados incluem ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido málico, ácido glicólico, ácido oxálico, ácido láctico, e ácido tioglicólico; um hidrossulfito de metal alcalino como hidrossulfito de sódio; um hipossulfito como hipossulfito de potássio; ou um metabissulfito como metabissulfito de potássio; e formaldeído sulfoxilato de sódio. Aceleradores apropriados incluem sais de sulfato e haleto de cobalto, ferro, níquel, e cobre, usados em quantidades pequenas. Um exemplo de um sistema iniciador redox preferido é hidroperóxido de i-butila/ácido isoascórbico/Fe⁺².

[0054] Preferivelmente, o acelerador é adicionado antes da adição dos agentes oxidantes e redutores. É ainda preferido que os agentes oxidantes e redutores sejam adicionados com o passar do tempo para manter um nível relativamente uniforme de fluxo de radical durante a adição de monômeros.

[0055] Em qualquer caso onde uma dispersão de pigmento aquoso é formada, a dispersão é preparada com vantagem lentamente adicionando, com trituração concomitante, o pigmento opacificante em uma dispersão aquosa do polímero dispersante de pigmento. O teor de sólidos preferido da dispersão

aquosa de pigmento opacificante está na faixa de 70 a 80% em peso, com base no peso de pigmento opacificante, dispersante de polímero, e água.

[0056] Em uma variante do processo acima para formar um pigmento opacificante encapsulado em polímero, apropriado como a composição de opacificador (i) da presente invenção, a partícula de pigmento opacificante tem um diâmetro médio ponderal de partícula de 0,005 a 5 micrões e é dispersa em um meio aquoso com 0,1% a 25% em peso, com base no peso da referida partícula de pigmento, polímero funcional de ácido de enxofre solúvel em água. O polímero mole é formado por polimerização em emulsão de uma mistura de monômero apropriada na presença da partícula de pigmento disperso e, preferivelmente, um tensoativo aniónico, para dar de 10% a 200%, em peso, com base no peso de referida partícula do pigmento, de um polímero mole que encapsula, pelo menos parcialmente, a partícula do pigmento disperso. O polímero funcional de ácido de enxofre é, preferivelmente, anfotérico e é preparado a partir da copolimerização de um monômero funcional de amina etilicamente insaturado e um monômero funcional de ácido de enxofre etilicamente insaturado, como o listado acima.

[0057] Ainda outro processo para a obtenção de um pigmento opacificante encapsulado em polímero apropriado como a composição de opacificador (i) da presente invenção compreende misturar de 1% em peso a 90% em peso, preferivelmente, de 10 a 75% em peso, ou, mais preferivelmente, de 20 a 60% em peso, com base nos sólidos totais de pigmento opacificante mais polímero mole, de um ou mais pigmentos opacificantes, com um ou mais polímeros moles na forma de um copolímero em emulsão na presença de 0 a 3,0% em peso, preferivelmente, 1,0% em peso ou menos, com base em sólidos totais, de um agente passivador, por exemplo, um metal ou composto multivalente, sal ou hidróxido, como Ca(OH)₂, para formar uma mistura úmida tendo um teor de sólidos totais de 60% em peso ou

mais, seguido por secagem da mistura úmida para formar partículas de pigmento opacificante encapsuladas em polímero granular. Em tais métodos, nenhuma água adicionada está presente além da água do(s) copolímero(s) em emulsão, assim permitindo a produção de partículas de pigmento opacificante encapsuladas em polímero fluidizável após um tempo curto de secagem. A mistura úmida pode ser secada rapidamente em temperatura ambiente ou elevada, preferivelmente, em um secador de leito fluido ou em um misturador de cimento.

[0058] Em um processo apropriado para formar o compósito de pigmento opacificante polímero da presente invenção, um polímero mole que já tenha sido formado por polimerização em emulsão é misturado com uma dispersão de pigmento aquoso em que o pigmento é estabilizado contra homocoagulação, como com um tensoativo aniónico ou um dispersante de pigmento aniónico, por exemplo, um ácido poliacrílico ou dispersante de sal, e, ainda em que, o polímero mole e a dispersão do pigmento tem a mesma carga de superfície e o polímero mole tem um densidade de carga iônica maior ou potencial zeta do que a dispersão de pigmento, assim o polímero mole adsorve sobre o pigmento. Em tal processo para obter o compósito de pigmento opacificante polímero da presente invenção, o potencial zeta do polímero mole no meio aquoso está na faixa de -20 mV, ou, preferivelmente, pelo menos -40 mV, e é maior em valor absoluto (isto é, mais negativo) do que o potencial zeta do pigmento opacificante, por exemplo, partículas de dióxido de titânio no meio aquoso.

[0059] Onde o compósito de pigmento opacificante polímero comprehende um polímero mole que contém, ele mesmo, um ou mais '*fosf*', o polímero aglutinante duro é livre de resíduos de polimerização de ácidos fortes, como monômeros de ácido de enxofre ou monômeros de ácido de fósforo.

[0060] Como usado aqui, o termo "potencial zeta" significa o valor

em mV medido por eletroforese, em que o movimento de partículas individuais de uma dada dispersão de pigmento, dispersão em polímero ou polímero em emulsão sob a influência de um campo elétrico externo é observado, ou diretamente, por um microscópio de luz, ou indiretamente. As velocidades ou mobilidades de partículas medidas são então usadas para calcular o potencial zeta. Como as medições devem ser feitas em concentrações baixas (por exemplo, a 0,1% p/p ou menos), as amostras com frequência devem ser substancialmente diluídas com um diluente apropriado, como uma solução de referência padrão, ou uma alíquota da própria fase continua da amostra ("soro") obtida por filtração, centrifugação, ou outro método. Ver, por exemplo, R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science* (Academic Press, 1981).

[0061] Preferivelmente, o valor absoluto do potencial zeta das partículas de polímero mole é de, pelo menos, cerca de 20 mV e mais preferivelmente pelo menos cerca de 40 mV, enquanto o valor absoluto do potencial zeta das partículas de pigmento opacificante é de, pelo menos, cerca de 5 mV e mais preferivelmente pelo menos cerca de 20 mV.

[0062] Preferivelmente, o potencial zeta ou densidade de carga do pigmento opacificante na dispersão de pigmento aquoso utilizável para a obtenção de um compósito de pigmento opacificante polímero de acordo com a presente invenção é ajustado com uma combinação de um ou mais estabilizadores coloidais não iônicos, como álcool polivinílico ou hidroxietil celulose, para limitar a carga de superfície do pigmento, e um ou mais dispersantes ou tensoativos aniónicos, como necessário, para desenvolver o potencial zeta ou densidade de carga da dispersão do pigmento. Por exemplo, na dispersão de pigmento aquoso, a razão de sólidos de estabilizadores coloidais não iônicos, em peso, para dispersante aniónico total ou sólidos tensoativos, em peso, pode estar na faixa de 1:10 a 20:1, como necessário para ajustar a densidade de carga de acordo.

[0063] Polímeros moles apropriados tendo um potencial zeta suficiente ou densidade de carga para adsorver sobre um pigmento opacificante para a obtenção dos compósitos de pigmento opacificante polímero, de acordo com a presente invenção, podem ser formados a partir de uma mistura de monômeros incluindo de 0,5 a 5% em peso, com base no peso total dos monômeros usados para obter o polímero mole, de, pelo menos, um dentre um monômero de ácido de fósforo, monômero contendo grupo de éster total de ácido de fósforo, monômero contendo grupos poliácidos de cadeia lateral, por exemplo, um éster de ácido poliacrílico de um (met)acrilato de hidroxialquila, ou misturas dos mesmos.

[0064] Monômeros de ácido de fósforo apropriados incluem monômeros funcionais de di-hidrogeno fosfato, como di-hidrogeno fosfato ésteres de um álcool em que o álcool também contém uma grupo vinila ou olefínico polimerizável, como fosfato de alila, mono- ou difosfato de bis(hidróxi-metil)fumarato ou itaconato, derivados de ésteres de ácido (met)acrílico, como, por exemplo, fosfatos de (met)acrilatos de hidroxialquila incluindo (met)acrilato de 2-hidroxietila, (met)acrilatos de 3-hidroxipropila, e outros. Outros monômeros de ácido de fósforo apropriados são monômeros funcionais de fosfato, como descritos em WO 99/25780 A1, e incluem ácido vinil fosfônico, ácido alil fosfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano fosfônico, fosfonoestireno, ácido 2-metilacrilamido-2-metilpropanofosfônico. Outros monômeros de ácido de fósforo apropriados são monômeros de (met)acrilato de (hidróxi) fosfinil alquila 1,2-etilenicamente insaturados, como descritos na Patente US número 4.733.005, e incluem metacrilato de (hidróxi)fosfinilmetila. Outros monômeros de ácido de fósforo apropriados são monômeros de di-hidrogeno fosfato, que incluem (met)acrilato de 2-fosfoetila, (met) acrilato de 2-fosfopropila, (met)acrilato de 3-fosfopropila, e (met)acrilato de 3-fosfo-2-hidroxipropila.

[0065] Preferivelmente, na obtenção do compósito de pigmento

opacificante polímero, o polímero mole é formado por polimerização em emulsão de uma mistura de monômeros, compreendendo de 0,5 a 5% em peso, com base no peso total de monômeros usados para obter o polímero mole de, pelo menos, um monômero funcional de ácido de fósforo, como o di-hidrogeno fosfato éster de um álcool em que o álcool contém um grupo vinila ou olefínico polimerizável; exemplos incluem fosfato de alila, alquil glicol éter fosfato, metacrilato de hidroxietila fosfato, mono ou di- fosfato de fumarato ou itaconato de bis(hidroxietila). Mais preferivelmente, o monômero de ácido de fósforo é o di-hidrogeno fosfato éster de metacrilato de 2-hidroxietila.

[0066] Nos métodos de obtenção dos compósitos de pigmento opacificante polímero da presente invenção, a dispersão de pigmento aquoso pode ainda compreender até 5% em peso, com base nos sólidos totais de dispersão de pigmento, de um agente de copulação como um alcoxissilano funcional de amino.

[0067] A composição da presente invenção é utilizável como um revestimento, um adesivo, ou um vedante para um substrato apropriado ou primeira demão, incluindo metal, plástico, concreto, madeira, asfalto, pêlos, papel, couro, borracha, espuma ou têxteis.

[0068] EXEMPLOS: Os seguintes exemplos são para fins ilustrativos apenas e não são destinados para limitar o escopo da invenção.

[0069] Abreviações (exceto como notado de outra forma abaixo): SDS = dodecilbenzeno sulfonato de sódio (23% em peso); BA = acrilato de butila; SSS = estireno sulfonato de sódio; EHA = acrilato de etil-hexila; MMA = metacrilato de metila; BHP = hidroperóxido de i-butila; MAA = ácido metacrílico glacial; EDTA = ácido tetraacético de etileno diamina; ALMA = metacrilato de alila; IAA= ácido isoascórbico; DI = deionizado; PEM = metacrilato de fosfoetila (65% em peso ativo); AAEM = metacrilato de acetoacetoxietila; AA = ácido acrílico; AN = acrilonitrila; P-ácido =

contendo grupo de ácido de fósforo.

[0070] Os polímeros moles 1 e 2 apresentados na Tabela 1, abaixo, e os polímeros duros apresentados na Tabela 2, abaixo, foram usados para obter os compósitos de pigmento opacificante polímero de acordo com a presente invenção. Os polímeros moles 3 e 4 apresentados na Tabela 1, abaixo, são comparativos. O polímero 1B apresentado na Tabela 3, abaixo, é um polímero de acrílico mole/duro em dois estágios.

Tabela 1: Polímeros moles para a obtenção de compósitos de pigmento opacificante polímero

Exemplo	Composição	Solids	pH	PS (nm)	Tg (°C)
Polímero mole 1	63 EHA/33,8 MMA/3,2 PEM	42,8%	9,46	74,8	-20
Polímero mole 2	63 EHA/33,8 MMA/3,2 PEM	42,9%	9,53	108,8	-21
Polímero mole 3	63 EHA/35 MMA/2,0 AA	42,5%	9,36	71,5	-19
Polímero mole 4	63 EHA/35 MMA/2,0 AA	42,9%	9,39	111,6	-19

Tabela 2 – Polímeros duros

Exemplo	Composição	Solids	pH	PS (nm)	Tg (°C)
Polímero duro 1¹	Estireno/EHA/MMA/MAA	45%	7.5	80	35
Polímero duro 2²	Estireno/EHA/AN/MAA	41.5%	7.6	80	52

1: Polímero em emulsão aquosa de estireno-acrílico com 5% em peso ou menos de teor de meros de ácido copolimerizado;

2: Polímero em emulsão aquosa de estireno-acrílico com 5% em peso ou menos de teor de meros de ácido copolimerizado.

Tabela 3: Polímero aglutinante comparativo de dois estágios mole/duro

Exemplo	Composição	%T,S,	pH	PS (nm)
Polímero 1B¹	Estireno/EHA/MMA/AAEM/PEM	50-51%	8,50–9,50	120-150

1: Polímero em emulsão aquosa acrílico de dois estágios com 60% estágio de polimerização compreendendo estireno/EHA/MMA/AAEM/PEM (Tg calculada = 11°C), e 40% estágio de polimerização compreendendo estireno/ EHA/MMA/AAEM/PEM (Tg calculada =35°C). As Tgs dos polímeros são calculadas de modo que, para calcular a Tg de um copolímero de monômeros M1 e M2, a Tg calculada = w (M1) X Tg(M1) + w(M2) X Tg(M2) em que a Tg calculada é a temperatura de transição vítreia calculada para o copolímero, w(M1) é a fração em peso de monômero M1 no copolímero, w(M2) é a fração em peso de monômero M2 no copolímero, Tg(M1) é a temperatura de transição vítreia do homopolímero de M1, Tg(M2) é a temperatura de transição vítreia do homopolímero de M2, todas as temperaturas sendo expressas em Kelvin e então convertidas após o cálculo para °C.

[0071] Exemplo de síntese de polímero mole 1: A 1350 g de água deionizada (DI) sob uma atmosfera de nitrogênio a 87°C foram adicionados

35,5 g de tensoativo aniônico A (31% em peso de alquil éter sulfato C12-14 etoxilado ativo (EO) com, sal de sódio, CAS-NO. 68891-38-3; de BASF como no Exemplo 1 de publicação EP EP2426166 A2), 45 g de água DI, 60,5 g de mistura de monômero 1, 6,5 g de persulfato de amônio dissolvido em 50 g de água DI para formar uma mistura de reação. A mistura de monômero restante 1, mostrado na Tabela, abaixo, foi adicionada durante 110 minutos junto com uma solução de 2,8 g de persulfato de amônio dissolvido em 75 g de água DI. No final da polimerização, 19,8 g de 30% de uma solução de hidróxido de amônio, 0,01 g de FeSO₄ em 10 g de água DI, 0,02 g de EDTA em 1,5 g de água DI, 2,1 de t-butil hidroperóxido dissolvido em 40 g de água DI, e 1,5 g de ácido isoascórbico dissolvido em 40 g de água DI foram adicionados. Um adicional de 34,2 g de 30% de hidróxido de amônio foi adicionado para aumentar o pH para 9.46. O polímero mole resultante 1 tem um teor de sólidos de 42,3% e um tamanho de partícula de 75 nm.

Tabela: Mistura de monômero 1

ingrediente	gramas
Água DI	450,00
Tensoativo aniônico A (31% active)	36,50
Acrilato de 2-etil hexila	1071,00
Metacrilato de metila	574,60
Metacrilato de fosfoetila	34

[0072] Exemplo de síntese de polímero mole 2: Foi preparado como no exemplo de síntese de polímero mole 1, exceto a quantidade de Fes 32 adicionada na mistura de reação foi 3,6 g. Mistura de monômeros 2 é mostrada na Tabela, abaixo. O polímero resultante tem um teor de sólidos e um tamanho de partícula, como mostrado na Tabela 1, acima.

Tabela: Mistura de monômero 2

Ingrediente	gramas
Água DI	450,00
Tensoativo aniônico A (31% active)	68,4
Acrilato de 2-etil hexila	1071,00
Metacrilato de metila	574,60
Metacrilato de fosfoetila	34

[0073] Exemplo de síntese de polímero mole 3: A 1350 g de água deionizada (DI) sob uma atmosfera de nitrogênio a 87 °C, foram adicionados

35,5 g de tensoativo aniônico A (31% ativo), 45 g de água DI, 60,5 g de mistura de monômero 3, 6,5 g de persulfato de amônio dissolvido em 50 g de água DI para formar uma mistura de reação. A mistura de monômeros restantes 3, mostrada na Tabela, abaixo, foi adicionada durante 110 minutos junto com uma solução de 2,8 g de persulfato de amônio dissolvido em 75 g de água DI. No final da polimerização, 19,8 g de 30% de uma solução de hidróxido de amônio, 0,01 g de FeSO₄ em 10 g de água DI, 0,02 g de EDTA em 1,5 g de água DI, 2,1 de t-butil hidroperóxido dissolvido em 40 g de água DI, e 1,5 g de ácido isoascórbico dissolvido em 40 g de água DI foram adicionados. Um adicional de 15 g de 30% de hidróxido de amônio foi adicionado para aumentar o pH para 9,36. O polímero resultante tem um teor de sólidos e um tamanho de partícula como mostrado na Tabela 1, acima.

Tabela: Mistura de monômeros 3

Ingrediente	gramas
Água DI	450,00
Tensoativo aniônico A (31% ativos)	36,50
Acrilato de 2-etil hexila	1071,00
Metacrilato de metila	595
Ácido acrílico	34

[0074] Exemplo de síntese de polímero mole 4: O polímero mole 4 foi preparado em um modo similar para o polímero mole 3, exceto que a quantidade de Fes 32 adicionado na mistura de reação foi de 3,6 g. A mistura de monômero 4 é mostrado na Tabela, abaixo. O polímero resultante tem um teor de sólidos e um tamanho de partícula como mostrado na Tabela 1, acima.

Tabela: Mistura de monômero 4

Ingrediente	gramas
Água DI	450,00
Tensoativo aniônico A (31% ativos)	68,40
Acrilato de 2-etil hexila	1071,00
Metacrilato de metila	595
Ácido acrílico	34

[0075] Como mostrado nas Tabelas 4 e 5, abaixo, os polímeros indicados como descritos nas Tabelas, acima, são formulados em formulações de revestimento inventivo e comparativo deixando os ingredientes se depositar no polímero aglutinante indicado. Para obter a formulação de

revestimento na Tabela 4, abaixo, um agitador de topo IKA RW 16 básico (IKA Works, Inc., Wilmington, NC) foi usado. O polímero aglutinante, água e desespumador BYK-028 foram combinados usando o agitador de topo. Uma suspensão de dióxido de titânio de tipo rutílio TiPureTM R-746 (DuPont, Wilmington, DE) foi adicionada à mistura em emulsão de polímero enquanto agitando usando o agitador de topo e agitando durante 10 min. O nitrito de sódio coalescente (15% p/p em água), modificador de reologia ACRYSOL™ RM -2020NPR, e modificador de reologia ACRYSOL™ RM -8W foram adicionados em sequência sob agitação. Para a obtenção da formulação de revestimento na Tabela 5, abaixo, o polímero aglutinante, água e desespumante foram combinados sob agitação usando um agitador de topo IKA RW 16 básico e suspensão de dióxido de titânio de tipo rutílio TiO₂ (TiPureTM R-746, DuPont) na quantidade necessária para dar a% de OPVC indicada na Tabela 5, foi adicionado na mistura em emulsão de polímero enquanto agitando usando o agitador de topo e agitando durante 10 min. O polímero duro, nitrito de sódio (15% p/p em água), modificador de reologia ACRYSOL™ RM -2020NPR, e modificador de reologia ACRYSOL™ RM -8W foram subsequentemente adicionados sob agitação. Nas formulações de revestimento da Tabela 5, uma pluralidade das partículas de polímero mole indicadas foi adsorvida sobre uma partícula de TiO₂ para obter um compósito de pigmento opacificante polímero.

Tabela 4: Formulação de revestimento para o exemplo de aglutinante de polímero comparativo 19C

Nome do Material	Peso (0,45 kg)
Polímero 1B (polímero aglutinante de dois estágios mole-duro)	50,12
Aqua-amônia 15% p/p	0,25
Desespumante BYK-028 ¹ (Mistura de polissiloxano e sólidos hidrofóbicos em poliglicol)	0,10
TiPure™, 2 R-746 Suspensão de dióxido de titânio de tipo rutílio (76,5 p/p% em água)	26,99
Texanol™, ³ álcool de éster (2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol mono(2-metilpropanoato)	0,76
Dowanol™, ⁴ DPM (monometil éter de dipropileno glicol)	2,28
Nitrito de sódio (15% p/p em água)	0,89
Modificador de reologia ACRYSOL™ ⁴ , polímeros RM -2020NPR de	0,75

Nome do Material		Peso (0,45 kg)
uretano óxido de etileno hidrofobicamente modificados (HEUR)		
Modificador de reologia ACRYSOL™ 4 RM -8W, polímeros de uretano óxido de etileno hidrofobicamente modificados (HEUR)		0,16
Água		17,71
Total		100
Total% de OPVC		18
Sólidos em volume		35
Sólidos em peso		46
Excl, água VOC genérico	95	/l

BYK-Chemie GmbH, Alemanha 2. Suspensão de dióxido de titânia de tipo rutílio (tamanho médio ponderal de partícula 285 nm, DuPont, Wilmington, DE); 3. Eastman Chemicals, Kingsport TN; 4. The Dow Chemical Company, Midland, MI.

Tabela 5 – Formulações de revestimento

Exemplo Material ou Propriedade	1	2	3C	4C	5	6	7C	8C
% de OPVC	18	18	18	18	18	18	18	18
% Sólidos volume	35	35	35	35	35	35	35	35
% Sólidos em peso	47	47	47	47	47	47	47	47
VOC Genérico (g/l) (Excl, Água)	0	0	0	0	0	0	0	0
Polímero mole 1	35,76				35,71			
Polímero mole 2		35,68				35,65		
Polímero mole 3			36,01				35,87	
Polímero mole 4				35,68				35,56
TiO₂	26,67	26,68	26,67	26,68	26,64	26,66	26,58	26,59
Polímero duro 1	23,49	23,49	23,49	23,49				
Polímero duro 2					25,61	25,62	25,54	25,55
Desespumante	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Nitrito de sódio (15% p/p em água)	0,88	0,88	0,88	0,88	0,93	0,88	0,98	0,90
Modificador de reologia Acrysol™ RM-2020 NPR	0,71	0,71	0,70	0,71	0,79	0,80	0,79	0,79
Modificador de reologia Acrysol™ RM-8W	0,20	0,20	0,20	0,20	0,27	0,24	0,44	0,49
Água	12,20	12,27	11,96	12,27	9,95	10,05	9,73	10,02
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

[0076] As composições aquosas de revestimento resultantes foram feitas em revestimentos em painéis de alumínio pré-tratados com cromato usando um aplicador de película de látex de politetrafluoroetileno de 254 micrôn, e deixadas secar a uma temperatura ambiente controlada (CTR) tendo uma temperatura fixada de 22°C, 50% de umidade relativa (RH) e uma pressão de 1 atm (pressão atmosférica). Os revestimentos resultantes foram

testados como a seguir:

Métodos de teste:

[0077] Brilho: Brilho no ângulo indicado foi medido usando medidor de brilho micro-TRI- de BYK Gardner (BYK-Gardner GmbH, Alemanha) após 1 dia (24 h) de secagem do revestimento indicado no CTR. Cada valor relatado aqui é a média de três medições em posições diferentes do mesmo revestimento na mesma data.

[0078] Dureza: Dureza de pêndulo (König) foi medida nos revestimentos indicados de acordo com ASTM D4366-95 (1995) usando um aparelho de teste de dureza de pêndulo TQC SP0500 (TQC-USA Inc., Metamora, Michigan). As películas foram secadas em um CTR durante 1 dia e 7 dias antes das medições de dureza de pêndulo. Os resultados foram dados em segundos. Um número maior significa dureza de pêndulo maior.

[0079] Resistência de bloco: Ela foi medida após secagem de 1 dia ou 7 dias na temperatura ambiente controlada (CTR), pares de quadrados de 3,81 cm foram cortados de cada revestimento, colocados face-a-face e testados em um de dois modos: a) durante a noite em temperatura ambiente em CTR e b) $\frac{1}{2}$ h em um forno a 50°C. Em cada teste, um tampão #8 e peso de 1 quilograma foram colocados no topo dos quadrados. As classificações são com base na facilidade de separar os quadrados de cada outro e o dano sobre a superfície revestida após a separação. As classificações na faixa de 0 a 10 com 0 sendo as piores, onde os quadrados não podem ser separados sem danificar completamente a película; e 10 sendo as melhores, onde os quadrados podem ser separados sem qualquer força depois do peso de 1 kg ser removido. Um valor de resistência de bloco de 6 ou superior é aceitável.

[0080] Temperatura de formação de película mínima (MFPT): A MFPT de um material dado foi determinada usando um instrumento Rhopoint MFPT (Rhopoint Instruments, UK). Um aplicador de película brilhante de cubo de 2,54 cm (uma polegada) com um tamanho de espaço de 381 microns

(15 mils) foi usado para espalhar as películas sobre fita Scotch™ (3M, Minneapolis, MN) colocadas sobre uma placa de gradiente de temperatura. A MFFT visual foi determinada como a temperatura menor em que não se tem uma fissuração visual e/ou aparência pulverulenta da película. A MFFT mecânica foi determinada como a temperatura em que a fissuração contínua da película começa quando lentamente puxando a fita perpendicularmente na placa a partir da ponta de temperatura elevada

Tabela 6A: Desempenho do revestimento

Exemplo	Formulação	% de OPVC	VOC	MFFT (visual / mecânica) (°C)
19C	Polímero 1B	2 estágios mole-duro	18	94 <0 / 5,7
1	Polímero duro 1	P-ácido	18	0 <0 / 7
2	Polímero duro 1	P-ácido	18	0 <0 / 7,6
3C	Polímero duro 1	Não P-ácido	18	0 <0 / 8,2
4C	Polímero duro 1	Não P-ácido	18	0 <0 / 5,6

Tabela 6B: Desempenho de revestimento

Exemplo	Dureza König, dia 1	Dureza König, dia 7	Bloco RT, dia 1	Bloco quente, dia 1	Bloco RT, dia 7	Bloco quente, dia 7	Brilho 20°	Brilho 60°
19C	10,0	18,6	3	2	8	3	69	84
1	11,4	15,6	6	3	8	4	53	80
2	12,9	17,0	6	2	8	3	58	80
3C	14,3	16,9	7	3	8	3	37	72
4C	14,3	17,7	7	2	8	3	31	69

[0081] Como mostrado nas tabelas 6A e 6B, acima, um aglutinante de dois estágios com estágios de polímero mole e duro foi escolhido para Exemplo Comparativo 19C. No entanto, este polímero (polímero 1B) requer um nível relativamente elevado de coalescência para ser formulado, em torno de 100 g/L. Os inventores foram capazes de obter um desempenho similar ou melhor a VOC zero. Ambos exemplos inventivos 1 e 2 contendo compósitos de pigmento opacificante polímero com polímeros aglutinantes duros mostraram resistência de bloco em temperatura ambiente inicial dramaticamente melhorada (1 dia após revestimento) e uma melhora de 14% (Exemplo 1) a 29% (Exemplo 2) em dureza König de 1 dia (inicial). Exemplos 3C e 4C contêm a mesma quantidade de polímero mole, pigmento opacificante, e polímero duro como nos Exemplos 1 e 2, mas os polímeros

moles não absorveram sobre as partículas de TiO₂ para formar compósito. As tintas resultantes têm um brilho muito menor comparado com os Exemplos 1 e 2 que contêm compósitos de pigmento opacificante polímero. A composição comparativa continha a mesma quantidade de pigmento opacificante como as composições inventivas e a mesma quantidade global de um polímero tendo um estágio mole e um estágio duro (polímero SHE).

Tabela 6C: Desempenho de revestimento

Exemplo	Polímero		% de OPVC	VOC	MFFT (visual / mecânico) (°C)
19C	Polímero 1B	2-estágios	18	94	<0 / 5,7
5	Polímero duro2	P-ácido	18	0	<0 / 2,0
6	Polímero duro2	P-ácido	18	0	<0 / 2,6
7C	Polímero duro2	Não P-ácido	18	0	<0 / 1,0
8C	Polímero duro2	Não P-ácido	18	0	<0 / <0

Tabela 6D: Desempenho de revestimento

Exemplo	Dureza König, dia 1	Dureza König, dia 7	Bloco RT, dia 1	Bloco quente, dia 1	Bloco RT, dia 7	Bloco quente, dia 7	Brilho 20°	Brilho 60°
19C	10,0	18,6	3	2	8	3	69	84
5	15,8	20,0	8	7	9	8	39	71
6	17,2	21,4	9	7	9	8	31	66
7C	17,2	21,5	8	7	9	8	14	54
8C	15,7	20,0	9	5	9	8	16	55

[0082] Como mostrado nas tabelas 6C e 6D, acima, ambos exemplos inventivos 5 e 6 contendo compósitos de pigmento opacificante polímero com polímeros aglutinantes duros mostraram uma resistência de bloco em temperatura ambiente inicial e quente dramaticamente melhorada (1 dia após o revestimento) e melhorias de 58% (Exemplo 5) a 72% (Exemplo 6) em dureza König (inicial) de 1 dia. Exemplos 7C e 8C contêm a mesma quantidade de polímero mole, pigmento opacificante, e polímero duro como Exemplos 5 e 6, mas os polímeros moles não absorvem nas partículas de TiO₂ para formar compósitos. As tintas resultantes têm brilho bem menor comparadas com os Exemplos Inventivos 5 e 6 que contêm compósitos de pigmento opacificante polímero. As composições comparativas continham a mesma quantidade de mesma quantidade de pigmento opacificante como as composições inventivas (Exemplos 5-6). As composições inventivas

continham um polímero aglutinante duro preferido tendo uma Tg medida de 52°C.

Exemplo de síntese 5: Preparação de partículas de TiO₂ encapsuladas em polímero

[0083] A um frasco de fundo redondo de quatro gargalos, de 5 litros equipado com agitador com pá, entrada de N₂, condensador de refluxo, manta de aquecimento, e termopar, foram carregados 1972,5 g de uma suspensão de polímero anfotérico de TiO₂ (tamanho de partícula médio ponderal de 285 nm) (essencialmente preparada como descrito na publicação de patente US 2010/0298483A1, Exemplo 1; 73% em peso de sólidos). A mistura foi aquecida a 50°C enquanto purgada com N₂, e ao frasco foi sequencialmente adicionada cada solução de SDS (15 g) misturada em água DI (36,5 g), uma solução de SSS (12 g em 45,5 g de água DI), uma solução aquosa de 0,15% em peso de uma solução aquosa de sulfato de ferro (II) (25,5 g), e uma solução aquosa de EDTA a 1% em peso (0,98 g). Coalimentação #1 (15 g de BHP dissolvido em 204 g de água DI) e coalimentação #2 (8,4 g de IAA dissolvido em 204g de água DI) foram alimentadas no frasco a uma taxa de 2 g/min. Dois minutos após o início das adições de coalimentação, uma emulsão de monômero (ME, preparada por mistura de água DI (237,8 g), SDS (27,8 g), EHA (594,8 g), MMA (456,8 g), e MAA (10,5 g)) foi alimentada no reator a uma taxa de 17,7 g/min e deixada temperatura do frasco em exoterma a 68°C. Depois da adição de ME estar completa, o vaso de emulsão do monômero foi enxaguado com 54,8 g de água deionizada no frasco. As adições de coalimentação foram continuadas por mais 25 min até conclusão. Quando o frasco foi então resfriado a 45 °C, aqua-amônia (14,3 g, 28% p/p) foi adicionada. Após resfriamento em temperatura ambiente, os conteúdos foram filtrados para remover qualquer gel. A dispersão filtrada foi verificada como tendo um teor de sólidos de 60,1% e 27 ppm de gel seco.

[0084] Os pigmentos opacificantes encapsulados em polímero 9-11,

mostrados na Tabela 7, abaixo, foram sintetizados usando o método como descrito no Exemplo de síntese 5 acima. A razão de EHA versus MMA e razão de TiO₂ para monômero foram variadas de acordo com a Tabela 7.

Tabela 7: Pigmentos opacificantes encapsulados em polímero

Exemplo	Composição de envoltório polímero mole	Razão volume TiO ₂ p/ envoltório polímero mole	Tg ¹ (°C)	Tamanho partícula ² (nm)	%T, S,	pH
9	56 2-EHA/43 MMA/1 MAA	1:3	-2,7	454	60,1	8,8
10	63 2-EHA/36 MMA/1 MAA	1:3	-15,8	459	60,1	8,8
11	56 2-EHA/43 MMA/1 MAA	1:2	-1,7	409	61,4	8,6
12	63 2-EHA/36 MMA/1 MAA	1:2	-15,5	414	61,2	8,6

1. Tg medida; 2. Tamanhos de partícula foram determinados usando o tamanho de partícula médio ponderal de TiO₂ (285 nm) e a razão em volume de TiO₂ para encapsulante de polímero mole, assumindo que todas as partículas são esféricas e assumindo espessura de envoltório uniforme.

Exemplo de síntese 6: Preparação de polímeros moles de controle

[0085] A um frasco de fundo redondo de quatro gargalos, de 5 L, equipado com agitador com pá, entrada de N₂-, condensador de refluxo, manta de aquecimento, e termopar, foram carregados 400 g de água DI. O conteúdo do frasco foi aquecido a 50°C enquanto purgado com N₂, e para o frasco foram sequencialmente adicionados uma solução de bicarbonato de sódio (3,3 g em 25 g de água DI), 91,5 g de uma emulsão pré-formada em polímero de teor de sólidos a 44,5% com um tamanho de partícula a 100 nm, e uma solução aquosa de 0,15% de uma solução de sulfato de ferro (II) (38 g). A coalimentação #1 (22,6 g de BHP dissolvido em 215 g de água DI) e a coalimentação #2 (12,7 g de IAA dissolvido em 2354 g de água DI) foram alimentadas no frasco a uma taxa de 1,6 g/min. Dois minutos após o início da adição de solução de coalimentação, uma emulsão de monômero (ME, preparada por mistura de água DI (250 g), SDS (63,7 g 23% de solução), EHA (912,1 g), MMA (700,4 g), e MAA (16,3 g)) foi alimentada no reator a uma taxa de 8,8 g/min. 10 minutos após o início de emulsão de monômero alimentado, a taxa de alimentação foi aumentada a 17,7 g/min, a temperatura do frasco foi deixada em exoterma a 68°C. Depois da adição de ME estar completa, o vaso de emulsão do monômero foi enxaguado com 30 g de água deionizada no frasco. As adições de coalimentação foram continuadas por

mais 25 min até conclusão e o frasco deixado resfriar. Quando o frasco foi resfriado a 30°C, 4,6 g aqua-amônia (28% p/p) foi adicionada em gotas. Após resfriamento em temperatura ambiente, os conteúdos foram filtrados para remover qualquer gel. A dispersão filtrada foi verificada ter um tamanho de partícula de 319 nm, teor de sólidos de 55,4%, pH de 8,58, e 10 ppm de gel seco.

[0086] Os polímeros de controle 2C e 3C, mostrados na Tabela 8, abaixo, foram sintetizados usando os métodos descritos em Exemplo de síntese 6 acima. As razões EHA versus MMA foram variadas de acordo com a Tabela 8.

Tabela 8: Polímeros moles de controle

Exemplo	Composição	Tg(°C)	Tamanho de partícula (nm)	%T.S,	pH
Polímero 2C	56 2-EHA / 43 MMA / 1 MAA	-2,5	319	55,4	8,5
Polímero 3C	63 2-EHA / 36 MMA / 1 MAA	-10,7	320	55,2	8,5

O polímero 1E mostrado na Tabela 9, abaixo, foi sintetizado por polimerização em emulsão convencional como no Exemplo A1 de Patente US 8.653.180 B2.

Tabela 9: Polímeros aglutinantes duros

Exemplo	Composição	Tg medida (°C)	Tamanho partícula (nm)	%T.S.	pH
Polímero 1E	Estireno/EHA/MMA/ AAEM /PEM	35	75	45,4	9,4

[0087] Como mostrado nas tabelas 10, 11, e 12, abaixo, os polímeros indicados são formulados nas Formulações de revestimento inventivo e comparativo por deixando os ingredientes se depositar no polímero aglutinante indicado. Pigmentos opacificantes encapsulados em polímero 9 e 10 podem ser formulados com polímero duros indicados a 0 VOC e 18% OPVC, e a tinta resultante mostrou MFPT baixo (<10 °C). Por outro lado, os pigmentos opacificantes encapsulados em polímero 11 e 12 formulados com polímero duros a 0 VOC e 18% de OPVC devem requerer ~100 g/L VOC para alcançar boa formação da película. Para obter as formulações de revestimento, foi usado um agitador de topo IKA RW 16 básico (IKA Works, Inc., Wilmington, NC).

Tabela 10: Formulações de revestimento com polímero duro 1

Material ou propriedade	Exemplo >>	15	16C	17	18C
% de OPVC		18,00	18,00	18,00	18,00
Sólidos em volume		35,00	35,00	35,00	35,00
Sólidos em peso		46,79	46,69	46,79	46,69
VOC Genérico (g/l) (Excl, Água)	0	0	0	0	
Pigmento opacificante encapsulado em polímero 9	60,08				
Pigmento opacificante encapsulado em polímero 10				60,08	
Polímero duro 1	22,79	22,84	22,78	22,83	
Desespumante (BYK-028)	0,10	0,10	0,10	0,10	
TiO ₂ (TiPure™ R-746)		26,77		26,77	
Polímero 2C		27,98			
Polímero 3C					28,08
Nitrito de sódio (15p/p em água)	0,88	0,88	0,88	0,88	
Água	15,05	20,44	15,04	20,12	
Aqua-amônia (15 wt,%)	0,11	0,00	0,11	0,19	
Modificador de reologia Acrysol™ RM-2020 NPR (HEUR)	0,78	0,79	0,78	0,79	
Modificador de reologia Acrysol™ RM-8W (HEUR)	0,20	0,20	0,23	0,24	
Peso total	100	100	100	100	

Tabela 11: Formulações de revestimento com polímero duro 2

Material ou propriedade	Exemplo >>	22	23	26C	27C
% de OPVC	18	18	18	18	
Sólidos em volume	35	35	35	35	
Sólidos em peso	46,86	46,86	46,77	46,77	
VOC Genérico (g/l) (Excl, Água)	0	0	0	0	
Pigmento opacificante encapsulado em polímero 9	60,03				
Pigmento opacificante encapsulado em polímero 10		60,04			
Polímero duro 2	24,90	24,91	24,96	24,78	
Desespumante BYK-028	0,10	0,10	0,10	0,10	
TiPure™ R-746 TiO ₂			26,76	26,76	
Polímero 2C			27,94		
Polímero 3C					28,18
Nitrito de sódio (15% p/p em água)	0,88	0,88	0,88	0,88	
Água	12,73	12,74	17,98	17,93	
Aqua-amônia (15 wt,%)	0,27	0,28	0,25	0,25	
Modificador de reologia Acrysol RM-2020 NPR ¹	0,79	0,79	0,84	0,84	
Modificador de reologia Acrysol RM-8W ¹	0,29	0,26	0,29	0,29	
Peso total	100	100	100	100	

1. Polímero HEUR

Tabela 12: Formulações de revestimento com Polímero 1E

Material ou propriedade	Exemplo >>	20	21	24C	25C
PVC	18	18	18	18	
Sólidos em volume	35	35	35	35	
Sólidos em peso	47,08	47,08	46,99	46,99	
VOC Genérico (g/l) (Excl, Água)	0	0	0	0	
Pigmento 9	59,77				

Material ou propriedade	Exemplo >>	20	21	24C	25C
Pigmento 10			59,77		
Aglutinante 1E		23,88	23,88	23,96	24,01
Desespumante BYK-028		0,10	0,10	0,10	0,10
TiPure™ R-746 TiO ₂				26,63	26,63
Polímero 2C				27,78	
Polímero 3C					27,84
Nitrito de sódio (15% p/p em água)		0,88	0,88	0,88	0,88
Água		14,21	14,18	19,36	19,25
Aqua-amônia (15 wt,%)		0,24	0,27	0,24	0,24
Modificador de reologia Acrysol RM-2020 NPR ¹		0,78	0,78	0,81	0,81
Modificador de reologia Acrysol RM-8W ¹		0,15	0,15	0,23	0,22
Peso total		100	100	100	100

2. Polímero HEUR

[0088] Como mostrado abaixo nas Tabelas 13A e B, abaixo, polímero aglutinante 1B requer um nível relativamente elevado de coalescência para ser formulado, em torno de 100 g/L. Os inventores foram capazes de obter desempenho similar ou melhor com VOC zero. Em particular, a dureza König de 1 dia e resistência de bloco em temperatura ambiente são muito melhores nos Exemplos 15 e 17 quando comparadas ao Exemplo 19C. Exemplos 16C e 18C de controle são misturas de polímeros moles e duros com TiO₂, que mostram um brilho bem menor do que a invenção e não são práticas para aplicação real.

Tabela 13A: Desempenho em comparação com polímeros de 2 estágios mole-duro (SHE) e misturas

Exemplo	Material	% OPVC	VO C (g/l)	MFFT (visual / mecânico) (°C)
15	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 9 + Polímero duro 1	18	0	<0 / 9
16C	TiO ₂ + Polímero 2C+ Polímero duro 1	18	0	<0 / 2,3
17	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 10 + Polímero duro 1	18	0	<0 / 3,4
18C	TiO ₂ + Polímero 3C + Polímero duro 1	18	0	<0 / 2,3
19C*	Polímero 1B (Polímero SHE)	18	94	<0 / <0

Tabela 13B: Desempenho em comparação com polímeros SHE e misturas

Exemplo	Dureza König dia 1	Dureza König dia 7	Bloco RT Dia 1	Bloco quente Dia 1	Bloco RT Dia 7	Bloco quente Dia 7	20º Brilho	60º Brilho
15	23,1	21,6	8	3	8	2	60	81
16C	21,6	21,1	7	3	8	3	11	52
17	17,2	16,6	7	3	7	2	62	82
18C	27,4	25,9	6	4	8	4	11	51
19C*	10	15,8	3	3	8	3	68	84

* A composição de exemplo 19C foi formulada e testada separadamente na Tabela 13a e 13B, assim os dados variam da Tabela 6B e 6D.

[0089] Como mostrado na Tabela 13A, acima, as composições inventivas de Exemplos 15 e 17 podem ser formuladas com VOC zero para dar composições estáveis na prateleira que exibem melhor brilho em revestimento do que qualquer comparativo (Exemplos 16C e 18C) que é de zero VOC. Como mostrado na Tabela 13B, acima, as composições inventivas exibem melhor resistência de bloco em 1 dia do que qualquer Exemplo Comparativo e desenvolvimento mais rápido da dureza do que o polímero comparativo SHE de Exemplo 19C. Ainda se o polímero SHE tem grupos ácido fósforo e, assim a capacidade para formar compósitos de pigmento, o controle de Exemplo 19C mostra fraco desenvolvimento do brilho sem encapsulamento independente de pigmentos opacificantes.

[0090] Como mostrado nas tabelas 14 A e B, abaixo, as formulações de revestimento da presente invenção formuladas como em

Tabela 14A: Desempenho de revestimento

Exemplo	Formulação	% OPVC	VOC (g/L)	MFFT (visual / mecânico) (ºC)
20	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 9 + aglutinante 1E	18	0	<0 / 4,9
21	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 10 + aglutinante 1E	18	0	<0 / 0
22	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 9 + polímero duro 2	18	0	1,4 / 3,6
23	Pigmento opacificante encapsulado em polímero 10 + polímero duro 2	18	0	<0 / 4,7
24C	TiO ₂ + polímero 2C+ aglutinante 1E	18	0	0,4 / 4,5
25C	TiO ₂ + polímero 3C + aglutinante 1E	18	0	<0 / 3,7
26C	TiO ₂ + polímero 2C + polímero duro 2	18	0	<0 / 3,2
27C	TiO ₂ + polímero 3C+ polímero duro 2	18	0	<0 / 0,6

Tabela 14B: Desempenho de revestimento

Exemplo	Dureza König dia 1	Dureza König dia 7	Bloco RT, dia 1	Bloco quente, dia 1	Bloco RT, dia 7	Bloco quente dia 7	20º Brilho	60º Brilho
19C*	9,2	18,0	3	2	7	4	69	85
20	20,6	22,6	8	3	8	6	52	75

21	15,9	17,9	8	7	8	7	53	75
22	23,9	25,9	9	6	9	7	36	67
23	18,6	20,6	8	7	9	8	34	67
24C	25,3	28,6	8	7	8	7	14	51
25C	20	23,3	7	6	8	7	5	27
26C	25,9	27,9	9	3	10	4	3	21
27C	19,9	21,9	8	3	9	3	3	17

* A composição de exemplo 19C foi testada separadamente na Tabela 14B e assim dados variam das Tabelas 13A e 13B.

[0091] Como mostrado nas tabelas 14A e 14B, acima, o uso de pigmento encapsulado em polímero mole e polímeros aglutinantes duros permite revestimentos que podem ser formuladas a VOC zero. Polímero aglutinante 1B no Exemplo 19C pode absorver sobre uma superfície de TiO₂ para formar compósitos de pigmento opacificante polímero, mas exibe fraco desenvolvimento de dureza em dia 1 e resistência de bloco. As combinações de polímeros moles e duros sem pigmentos encapsulados em polímero nos Exemplos 24C, 25C, 26C e 27C mostraram resistência de bloco e desenvolvimento de dureza de 1 dia aceitáveis do que o revestimento no Exemplo 19C; no entanto, as composições de pigmento encapsulado em polímero inventivas exibem um brilho bem melhor em um revestimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa, caracterizada pelo fato de ter uma % de concentração em volume de pigmento opacificante (% OPVC) de 2 a 25, compreendendo (i) pelo menos uma composição de opacificador na forma de partículas escolhidas dentre um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero, um compósito de pigmento opacificante polímero e suas misturas, o pigmento opacificante, encapsulado em e/ou como um compósito com, pelo menos, um polímero mole tendo uma temperatura de transição vítreia medida (Tg medida) de 5°C ou menos, e (ii) um polímero aglutinante duro tendo uma Tg medida de, pelo menos, 30°C, ou, preferivelmente, pelo menos 50°C, em que o polímero aglutinante duro tem um tamanho médio ponderal de partícula de 120 nm ou menos, ainda em que, a razão do tamanho médio ponderal de partícula da composição de opacificador para o do polímero aglutinante duro é de 2:1 a 12:1 e, ainda mais em que a razão em volume do pigmento opacificante para os sólidos de polímero mole na composição de opacificador é de 2:5 a 1:12.

2. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de ter uma % de OPVC de 20 ou menos.

3. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pigmento opacificante no (i) pelo menos uma composição de opacificador compreende dióxido de titânio (TiO_2).

4. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero mole no (i) pelo menos uma composição de opacificador tem uma Tg medida de 0°C ou menos.

5. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (ii) polímero aglutinante duro tem uma Tg medida de, pelo menos, 50 °C.

6. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o (i) pelo menos uma composição de

opacificador tem um tamanho médio ponderal de partícula de 260 nm a 1500 nm.

7. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero mole na (i) composição de opacificador e o (ii) polímero aglutinante duro são cada polímero em emulsão.

8. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pigmento opacificante na (i) composição de opacificador tem um índice de refração [nD (20°C)] que é de, pelo menos, 1,8.

9. Composição aquosa de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que o pigmento opacificante na (i) composição de opacificador compreende dióxido de titânio (TiO_2).

10. Método para obtenção de uma composição aquosa como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender fornecer uma composição aquosa de, pelo menos, um pigmento opacificante tendo, pelo menos, um tamanho médio ponderal de partícula de, pelo menos, 150 nm a 1200 nm, (i) formar uma composição de opacificador por um de 1) copolimerização em emulsão aquosa uma mistura de monômero para formar polímero mole sem presença de uma composição aquosa de, pelo menos, um pigmento opacificante para formar um pigmento opacificante pelo menos parcialmente encapsulado em polímero mole, 2) combinar uma composição aquosa de um grupo ácido de fósforo contendo polímero mole com uma composição aquosa de, pelo menos, um pigmento opacificante para formar um compósito de pigmento opacificante polímero, ou 3) sua combinação; e (ii) combinar a composição de opacificador com um polímero aglutinante duro para formar uma composição aquosa tendo uma % de concentração em volume de pigmento opacificante (% de OPVC) de 2 a 25.