



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

(21) **PI0901335-0 A2**

(22) Data de Depósito: 30/04/2009
(43) Data da Publicação: 04/01/2011
(RPI 2087)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 1/00
C09D 133/14

(54) Título: **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS TERMOFIXOS CURADOS**

(73) Titular(es): Companhia Nitro Química Brasileira

(72) Inventor(es): MARCO FABIO COGHI, NARACI CRISTINA DA SILVA

(57) Resumo: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS TERMOFIXOS CURADOS. A presente invenção reporta-se a compostos poliméricos termofixos curados comportando as etapas de dissolução de polímeros orgânicos e/ou misturas de polímeros orgânicos, em monômeros e/ou misturas de monômeros, e/ou adição de diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diluentes foto termoreativos, contemplando termo e /ou foto termoiniciadores, e/ou mistura de foto termoiniciadores e/ou sistemas de cura misto, bem como, eventualmente, quaisquer agentes e/ou cargas, aplicação do composto obtido sobre superfície de substrato, seguida de cura do dito composto, executada por meio de radiação (SCR) e/ou por meio de temperatura (FCR). A invenção reporta-se também aos compostos poliméricos termofixos obtidos de acordo com o citado processo, bem como ao uso dos citados compostos poliméricos termofixos curados em pinturas, revestimentos, tintas, impressão, lacas, esmaltes, vernizes, seladoras e adesivo.



PI0901335-0

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS TERMOFIXOS CURADOS

A presente invenção refere-se a novo processo de obtenção de compostos poliméricos termofixos curados. O citado processo comporta a dissolução de polímeros orgânicos, e/ou misturas de polímeros orgânicos, em monômeros, e/ou misturas de monômeros, e/ou diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diluentes foto termoreativos, e/ou contemplando foto termoiniciadores, e/ou mistura de foto termoiniciadores na presença ou não de polímeros, ou mistura de polímeros, e/ou sistemas de cura misto, bem como, eventualmente, quaisquer agentes e/ou aditivos e/ou cargas, aplicação do composto obtido sobre superfície de um substrato, seguido de cura do dito composto, executada por meio de radiação (SCR) e/ou por meio de temperatura (FCR).

A invenção reporta-se igualmente ao polímero obtido em forma de película ou filme, assim como suas diferentes aplicações e usos.

A cura por radiação e/ou temperatura torna a nitrocelulose insolúvel em solventes orgânicos, resistente à água formando filmes de alto brilho, dureza controlável de acordo com a composição do sistema e ótimo alastramento. Possui, também, baixo teor de compostos de orgânicos voláteis (VOC – Compostos Orgânicos Voláteis (ASTM D-5403)), podendo ser utilizada em massas, seladoras, adesivos, tintas e vernizes. Tais composições são constituídas de nitrocelulose, só ou em mistura com uma ou mais resinas orgânicas e/ou polímeros fotoreativos e/ou termocuráveis de diversos tipos, diluentes fotoreativos mono, di, tri e/ou multifuncionais, iniciadores termoreativos e/ou fotoreativos, com ou sem adição de aditivos, cargas, pigmentos, corantes, plastificantes, solventes, diluentes e outros componentes fotoreativos, termoreativos ou não, componentes estes usualmente empregados na formulação e produção de massas, fundos, seladoras, adesivos, tintas e vernizes em geral.

Tintas, vernizes, massas, seladoras, adesivos, tintas de impressão e demais formulações feitas com nitrocelulose, só ou em mistura com outras resinas orgânicas, secam pelo mecanismo de evaporação de solventes e apresentam grande quantidade de solventes na composição. As tintas, vernizes, seladoras, adesivos e massas baseadas em nitrocelulose são produtos cuja composição possui um elevado teor de VOC (Compostos Orgânicos Voláteis). A nitrocelulose forma ainda filmes de brilho médio (60% a 60°

medido em Glossmeter), com baixa resistência à água e ao álcool, baixa resistência a solventes polares e de estrutura rígida, necessitando do uso de plastificantes. É usada, tradicionalmente, na fabricação de produtos de proteção e acabamento para madeira, embalagem plástica, adesivos, couro, tinta automobilística de re-pintura e esmalte para unhas.

A nitrocelulose é um polímero orgânico obtido industrialmente pela reação de nitração de uma mistura de ácido sulfúrico, ácido nítrico, água, óxidos nítricos e nitrosos usualmente, mas não exclusivamente, com celulose química de madeira ou celulose de línter de algodão (*dissolving pulp*). A nitrocelulose assim obtida tem a massa molecular ajustada por um processo térmico de hidrólise ácida (digestão), seguida de processos de estabilização térmica, desidratação e umectação em diversos agentes umectantes (água, etanol, isopropanol, butanol e/ou plastificantes diversos, como ftalatos, citratos, fosfatos orgânicos, entre outros). A nitrocelulose incorpora nitrogrupos à sua molécula pela reação do ácido nítrico com hidroxilas da celulose, sendo que a quantidade desses nitrogrupos é expresso pelo teor de nitrogênio, que varia entre 10,0 e 12,5%. A massa molecular da nitrocelulose é controlada no processo de hidrólise ácida sob pressão, e é expressa em viscosidade. A viscosidade é determinada em uma solução de nitrocelulose dissolvida em uma mistura de solventes, conforme a normas técnicas nacionais e internacionais (ASTM D-301, DIN 53179, ISO 14446 ou outra similar ou equivalente) e varia de 5 a 650.000 centiPoise. Do processo de digestão resultam polímeros de nitrocelulose cuja massa molecular varia entre 10.000 a 800.000 Daltons ou mais.

A cura por radiação (CR) é uma técnica de uso industrial utilizada para prover polimerização de resinas, oligômeros, polímeros orgânicos e monômeros compreende cura por radiação ultravioleta (UV), cura por radiação no espectro de luz visível (LV), feixe de elétrons (EB) ou radiação térmica (IV), isolados ou em combinação. Os principais sistemas e tecnologias de cura por radiação são:

- A cura por radiação UV usa como fonte de energia radiante lâmpadas elétricas contendo ou não eletrodos, de alta ou média pressão (mercúrio com ou sem iodeto de gálio e/ou iodeto de ferro); contendo gás hidrogênio, vapor de mercúrio ou outro(s) elemento(s) químicos, dopadas ou não com metais ou semi-metais;

- A cura por feixe de elétrons (*electron beam*) usa equipamento que envolve aceleração de elétrons com energia de até 300 kV. Os elétrons acelerados ao colidirem com as moléculas orgânicas reativas presentes nos sistemas adequadamente formulados formam radicais livres. As moléculas orgânicas e os radicais livres formados reagem entre si e sofrem polimerização, independentemente da presença de fotoiniciadores.
- A cura por radiação (IV) produz radiação infravermelha por meio de resistência elétrica, lâmpadas elétricas, queima de combustíveis e demais fontes de aquecimento, onde o comprimento de onda da radiação emitido por esses dispositivos encontra-se no espectro do infravermelho.
- A cura por luz visível (LV) se dá pela exposição da composição à luz solar direta ou indireta. O comprimento de onda da radiação está localizado dentro do espectro de luz visível.

Os sistemas de cura por radiação (SCR) são composições químicas que produzem compostos poliméricos termofixos (curados) quando expostos de forma adequada a uma ou mais dessas radiações. Os SCR estão baseados na propriedade de que certos produtos químicos tornam-se quimicamente reativos quando submetidos às fontes de radiação UV, LV, EB e IV. Essas radiações promovem em um ou mais compostos químicos que compõem a formulação de SCR's a formação de radicais livres ou íons, altamente reativos, quando na presença (ou não) de fotoiniciadores e/ou termoiniciadores, e que irá promover a polimerização dos componentes ativos. Os SCR também podem ser mistos onde há o uso de energia térmica junto ou separadamente aos sistemas UV, LV e EB. Assim que a composição foto e/ou termoativa (SCR) - p. ex. tinta, verniz, laca, adesivo ou outro SCR fotocurável/termocurável - é adequadamente irradiado por período de tempo necessário e suficiente pela(s) fonte(s) de radiação(ões) adequadas, com quantidade de energia adequada e temperatura apropriada, dá-se o início de um processo de polimerização entre os compostos insaturados: resinas e/ou polímeros insaturados juntamente com outros compostos químicos insaturados que atuam como os diluentes (monômeros) fotoreativos. A reação química ocorrida dá origem a ligações covalentes fortes entre as substâncias formadoras de filme. Este é constituído pelo produto de reação entre resinas e/ou polímeros insaturados foto/termocuráveis, diluentes fotoreativos – monômeros fotoreativos mono, di

ou multifuncionais -, fotoiniciadores e/ou termoiniciadores e outros componentes (fotoreativos ou não) que houver na referida formulação. A reação de polimerização (cura) se dá até a obtenção de um estágio final de polimerização, onde há conversão de 20% a 100%, preferivelmente 60% a 100%, ou melhor, entre 80% e 100% das ligações insaturadas em saturadas. A conversão significa que as ligações saturadas existentes no SCR se transformam em ligações covalentes saturadas, com a formação de polímero de elevada massa molecular e insolúveis em solventes comuns. As reações químicas desencadeadas pelas radiações UV, LV, IV e EB são do tipo radicais livres ou catiônicas, e se dão nos polímeros e/ou nos polímeros insaturados (não exclusivos), dos seguintes tipos epóxi acrilado, uretano acrilado alifático e/ou aromático, poliéster acrilado, polieter acrilado, acrílico acrilado, amino acrilados, silicone acrilados e outros polímeros especiais, ou catiônicos, neste último a polimerização se dá preferencialmente através de grupos epóxi. Paralelamente à reação, via radicais livres, há também a formação de polímeros de redes cruzadas, em proporções de 0 a 100% dos polímeros formados pela reticulação dos monômeros reativos (diluentes reativos) onde há o aprisionamento em suas cadeias poliméricas de resinas e polímeros, cadeias estas obtidas por polimerização por radiação, formando retículos mono, bi e tridimensionais. Os sistemas de cura por radiação também podem ser base água, onde a resina é emulsionável, dispersável ou solúvel em água e água é retirada imediatamente antes do processo de cura por radiação (sistemas mistos IV/UV).

Os SCR podem ser baseados exclusivamente em composições onde a viscosidade do sistema é reduzida por meio de monômeros fotoreativos (diluentes reativos), por solventes orgânicos ou água, nos sistemas comumente conhecidos como base solvente ou base água (solúvel, dispensável ou emulsionável em água).

Os SCRs são produtos obtidos por mistura, dispersão ou homogeneização por meio de misturadores eletromecânicos, *cowless*, dispersores, moinhos de areia ou de esferas metálicas, moinhos de bolas ou outro equipamento adequado para se preparar dispersões, emulsões, soluções, misturas de uma forma geral.

A aplicação de tais composições SCR é feita por qualquer dos métodos de aplicação, não limitado, a rolo, rolo de impressão, boneca, rotogravura, flexografia, offset, pincel, cortina, vácuo, spray, pistola *airless*, imersão, etc. e curáveis por radiação ultravioleta (UV), feixe de elétrons (EB) ou diodo emissor de luz (*Light Emission Diode* -

LED) ou ainda outras radiações ionizante e/ou geradoras de radicais livres. Paralelamente à reação, via radicais livres há também a formação de polímeros de redes cruzadas (*Interpenetrating Network Polymer*, INP), em proporções de 0% a 100% dos polímeros formados pela reticulação dos monômeros reativos (diluentes reativos) há o
5 aprisionamento em suas cadeias poliméricas de resinas e oligômeros, cadeias essas obtidas por polimerização por radiação, formando retículos mono, bi e tridimensionais. A aplicação dos SCR se dá sobre diferentes substratos, como: polímeros termoplásticos e termofixos, metais, vidro, madeira maciça, MDF, OSB, compensado e aglomerado de madeira, chapa de fibra, chapas duras, lâminas de madeira, papel e papelão, parquet,
10 polímero reforçado com fibras orgânicas e/ou inorgânicas, têxtil, eletro-eletrônicos, dentre outros materiais orgânicos e/ou inorgânicos.

Os polímeros orgânicos referidos nesta patente de invenção são compostos saturados ou insaturados que reagem com monômeros reativos na presença de foto e/ou termoiniciadores quando submetidos às radiações UV, LV, IV e/ou EB formando um
15 composto de maior massa molecular que as resinas e polímeros individuais, e que pertencem às classes químicas, embora não exclusivamente, às conhecidas comercialmente como nitrocelulose com teor de nitrogênio «12,5% polímeros epóxi acrilado, (aromático mono ou multifuncionais, modificados com bisfenol A, ou outro agente de modificação, epoxi aromático modificado com resina novolac, epóxi acrilado alifático, ou outra resina
20 epóxi acrilada modificada com ácido graxo, óleos vegetais, p. ex. óleo de soja, linho, arroz, dentre outros), uretano acrilado alifático e/ou aromático (mono, di, tri, tetra, penta, hexa ou maior grau de acilação), poliéster acrilado (convencionais a base de polióis e diácidos ou os modificados com ácidos graxos, e/ou outros modificantes), polieter acrilado, poliésteres modificados (clorados, modificados com ácidos graxos, dentre outros), acrílico acrilado,
25 amino acrilados, silicone acrilados e outros polímeros especiais, com massa molecular variando de 10.000 a 800.000, preferivelmente de 500 a 7.000 Daltons e funcionalidade de 1 a 70, preferivelmente funcionalidade de 2 a 10.

Os polímeros referidos nesta patente de invenção podem ser puros, dissolvidos ou diluídos em diluentes reativos em qualquer proporção, de 0,0 a 99%, preferivelmente de 50
30 a 90% de concentração de polímero em diluentes reativos.

Os monômeros ou diluentes fotoreativos referidos nesta invenção são produtos químicos orgânicos, em geral, mas não exclusivos, compostos orgânicos insaturados de funcionalidade variando de mono, bi, tri até hexafuncional ou funcionalidade ainda maior, de baixo e médio peso molecular, cuja função principal é reduzir a viscosidade do SCR, melhorar a umectação de substratos e pigmentos, prover algumas propriedades físicas finais ao filme curado, além de controlar a velocidade de cura. Os diluentes reativos pertencem às classes químicas, mas não exclusivas: alcanos alifáticos e cicloalifáticos, éteres derivados de óxido de eteno ou óxido de propeno e/ou mistura dos mesmos, compostos aromáticos, derivados alifáticos insaturados do tipo do butadieno, poliésteres e seus derivados, derivados de ácidos graxos acrilados, dentre outros. Como exemplos, não limitativos, de diluentes fotoreativos comerciais tem-se: acrilato de isobornila (IBOA), diacrilato de tripropileneglicol (TPGDA), 4.1.3.3 diacrilato de 1,6 hexanodiol (HDDA), diacrilato de dipropileneglicol (DPGDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), e demais monômeros fotoreativos.

Os fotoiniciadores referidos nesta patente pertencem ao grupo, não limitativo, de compostos mono, di, tri ou poliaromáticos, entre eles o benzildimetilcetal (BDK), fenilglioalato, benzofenona, alfa-hidroxicetona, óxido de bisacilfosfina (BAPO), óxido de monoacilfosfina (MAPO), alfa-aminocetonas e demais fotoiniciadores.

Os demais componentes do SCR aqui descritos pertencem às classes dos pigmentos usualmente usados em formulações e preparações de tintas, esmaltes sintéticos e outros produtos formulados para fins de pintura, revestimentos, tintas de impressão, tintas e acabamentos para plásticos, dentre outros, bem como de plastificantes, solventes, diluentes, cargas, aditivos, ceras, materiais fibrosos e particulados orgânicos e inorgânicos, sendo esses produtos insaturados ou não.

Os sistemas de cura por radiação em geral são utilizados para sistemas de pinturas, revestimentos, tintas serigráficas, tintas de impressão por rotogravura e flexografia, tintas offset, lacas, esmaltes isolantes elétricos, esmaltes automotivos, vernizes de acabamento, seladoras, adesivos, etc. e podem ser aplicadas de diversas formas, como rolo, nebulização com ou sem ar, pincel, rolo de impressão, cortina, entre outras.

O Pedido de Patente de Invenção PI0604199-0, Wilson Andrade Paduan, depositado em 20/09/2006, sob o título "Tinta líquida para impressão de dupla cura-

secagem térmica e por radiação ultravioleta ou feixe de elétrons-tinta híbrida” refere-se a invenção de uma tinta líquida para impressão de dupla cura secagem por radiação UV ou EB. A composição dessas tintas, com duplo processo de secagem, possui solventes e eventualmente resinas comuns tanto aos sistemas solvente, quanto polímeros, monômeros e fotoiniciadores dos sistemas UV.

O Pedido de Patente de Invenção MU8400153-4, Yang Wen Tjen, depositado em 30/01/2004, sob o título: “Disposição aplicada em unidade secadora de tintas para impressão e escrita” refere-se a equipamento único que agrega as três tecnologias de secagem de indução por radiação; radiação ultravioleta (UV); radiação de uma fonte de calor de alimentação elétrica.

O Pedido de Patente de Invenção PI9300471-0, de Frederick James Schindler, Martha Harbaugh Wolfersberger, Ronald Scott Beckley, designada à Rohm and Haas Company (US), depositado em 03/02/1993 sob o título “Composição de polímero de látex curável por radiação, processo para formar a mesma e composição de revestimento” refere-se a composição de polímero de latex curável por radiação e processo para formar a mesma. Composições de revestimentos são descritas baseado numa composição de polímero de latex funcionalizado curável por radiação.

Vantajosamente a presente invenção compreende processo de obtenção de compostos poliméricos termofixos curados compreendendo as etapas de dissolução de 0,1 a 90% de polímeros orgânicos e/ou misturas de polímeros orgânicos, em 0,1 a 90% de monômeros e/ou misturas de monômeros e/ou adição de 0,0 a 90% de diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diluentes foto termoreativos, e 0,0 a 50% de foto termoiniciadores, e/ou mistura de foto termoiniciadores, seguida de aplicação do composto sobre uma superfície de substrato e cura por radiação e/ou temperatura do dito composto.

Mais vantajosamente a invenção em tela refere-se a processo comportando polímero orgânico compreendendo nitrocelulose.

Ainda mais vantajosamente a presente invenção reporta-se a polímero orgânico de nitrocelulose apresentando massa molecular compreendida entre 10.000 e 800.000 Daltons.

Preferencialmente a invenção refere-se a processo relativo polímero orgânico de nitrocelulose apresentando massa molecular entre 500 e 7.000 Daltons, e funcionalidade entre 1 e 70.

5 Mais preferencialmente a invenção refere-se a processo compreendendo entre 0,0 e 99,0% de polímeros ou misturas de polímeros.

Ainda mais preferencialmente a invenção reporta-se a processo comportando polímero compreendendo pré-polímero e/ou oligômero.

10 Vantajosamente a invenção refere-se a processo comportando polímero compreendendo oligômero epóxi acrilado.

Mais vantajosamente a invenção refere-se a processo relativo a oligômero epóxi acrilado compreendendo aromático mono ou multifuncional, modificado com bisfenol A, ou outro agente de modificação, epóxi aromático modificado com resina fenólica, epóxi acrilado alifático, ou outra resina acrilada modificada com ácido graxo, óleos vegetais, uretano acrilado alifático e/ou aromático, poliéster acrilado como os convencionais à base de polióis e diácidos ou os modificados com ácidos graxos e/ou outros modificantes, poliéter acrilado, poliésteres modificados com clorados ou com ácidos graxos entre outros, acrílico acrilado, amino acrilados, silicone acrilados e/ou outros polímeros especiais.

20 Ainda mais vantajosamente a presente invenção refere-se a processo relativo a monômeros e/ou diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diferentes monômeros e/ou misturas de diferentes diluentes foto termo reativos da etapa de dissolução compreendendo orgânicos em geral, mas não exclusivamente monômeros, compostos orgânicos insaturados de funcionalidade variando de mono, bi, tri até hexafuncional ou funcionalidade ainda maior, de baixo e médio peso molecular, alcanos alifáticos e cicloalifáticos, éteres
25 derivados de óxido de eteno ou óxido de propeno e/ou mistura dos mesmos, compostos aromáticos, derivados alifáticos insaturados do butadieno, poliésteres e seus derivados, derivados de ácidos graxos acrilados.

Preferencialmente a invenção em tela reporta-se a processo relativo a monômeros e/ou diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diferentes monômeros e/ou de diferentes

diluentes foto termoreativos da etapa de dissolução compreendendo acrilato de isobornila, diacrilato de tripropilenoglicol, 4, 1, 3, 3 diacrilato de 1,6 hexanodiol, diacrilato de dipropilenoglicol, triacrilato de trimetilpropano.

5 Mais preferencialmente a presente invenção refere-se a processo relativo a foto termoiniciadores compreendendo compostos mono, di, tri ou poliaromáticos.

Preferencialmente a invenção em tela reporta-se a processo relativo a foto termoiniciadores compreendendo benzildimetilcetal, fenilglioxalato, benzofenona, alfa-hidroxicetona, óxido de bisacilfosfina, óxido de monoacilfosfina e alfa-aminocetonas.

10 Mais preferencialmente a presente invenção refere-se a processo relativo à adição de agentes em quaisquer etapas como pigmentos, acabamentos, plastificantes, solventes, diluentes, cargas, aditivos, ceras, materiais fibrosos e particulados orgânicos e/ou inorgânicos, produtos insaturados ou não.

15 Ainda mais preferencialmente a invenção em tela reporta-se a processo relativo à cura por radiação relativo à exposição da composição que cura à luz ultravioleta, luz do espectro visível, feixe de elétrons.

Vantajosamente a presente invenção refere-se a processo relativo à cura por radiação ultravioleta compreendendo a exposição da composição à fonte de energia comportando lâmpadas elétricas contendo ou não eletrodos, de alta ou média pressão.

20 Mais vantajosamente a invenção em tela refere-se a processo relativo à cura por feixe de elétrons compreendendo exposição da composição a equipamentos que aceleram elétrons.

25 Ainda mais vantajosamente a invenção em tela reporta-se a processo relativo à cura por radiação infravermelho compreendendo a exposição da composição ao calor gerado por resistência elétrica, lâmpadas elétricas, queima de combustíveis e demais fontes de aquecimento.

Preferencialmente a invenção em tela refere-se a processo relativo à cura por radiação visível compreendendo a exposição da composição à luz solar direta ou indireta.

Mais preferencialmente a presente invenção reporta-se a processo relativo à cura por temperatura.

Ainda mais preferencialmente a presente invenção reporta-se a processo relativo à cura por radiação e temperatura.

- 5 Vantajosamente a presente invenção reporta-se aos compostos poliméricos termofixos de nitrocelulose curados obtidos pelo citado processo.

Mais vantajosamente a presente invenção reporta-se aos usos dos compostos poliméricos termofixos curados obtidos pelo citado processo em pinturas, revestimentos, tintas, impressão, lacas, esmaltes, vernizes, seladoras e adesivos.

- 10 Ainda mais vantajosamente a presente invenção reporta-se aos usos dos compostos poliméricos termofixos curados obtidos pelo citado processo em aplicação com rolo, nebulização, eletrostático, boneca, pincel e cortina.

Preferencialmente a invenção em tela refere-se a produtos obtidos e aos usos dos compostos poliméricos termofixos curados obtidos pelo citado processo.

- 15 Para melhor ilustrar a presente invenção seguem-se exemplos de formulação e de execução da mesma de caráter mera e exclusivamente ilustrativo, não limitativo.

Exemplos de formulações típicas em uso corrente, para aplicação em substratos celulósicos e não celulósico:

20 **1. Massa para madeira:**

- Polímero epóxi acrilado 25 a 40%
- Cargas 40 a 70%
- Monômeros 5 a 10%
- Fotoiniciador 1,5 a 3%

2. Primer para madeira:

- Polímero epóxi acrilado 15 a 30%
- Polímero de poliéster 0 a 25%
- Pigmentos 10 a 30%
- 5 • Fotoiniciador 3 a 5%
- Carga 0 a 10%
- Aditivos 1 a 2%

3. Formulação lixável para fundo:

- 10 • Polímero epóxi acrilado 40 a 60%
- Monômeros reativos 20 a 40%
- Cargas 10 a 20%
- Fotoiniciador 1,5 a 3%
- Aditivos 0,5 a 3%

15

4. Formulação fundo acabamento para madeira:

- Polímero acrilado 40 a 60%
- Monômeros fotoreativos 20 a 40%
- Fotoiniciador 1,5 a 3%
- 20 • Aditivos 0,5 a 1,5%

5. Veio de impressão

- Polímero epóxi acrilado 30 a 50%
- Monômeros fotoreativos 20 a 40%
- Pigmentos/corantes 15 a 25%
- 5 • Fotoiniciador 3 a 10%
- Aditivos 0,5 a 5%

6. Formulação para Acabamento:

- Polímero epóxi acrilado 40 a 60%
- 10 • Monômeros fotoreativos 20 a 40%
- Fotoiniciador 2 a 5%
- Agente fosqueante 0 a 12%

Formulações desenvolvidas conforme a presente invenção:

- 15 Uso de nitrocelulose de «12,5% de nitrogênio e baixa, média e/ou alta viscosidades (grau de polimerização de 20 a 3000, ou mais), em composições contendo ou não outros polímeros orgânicos, resinas, polímeros insaturados ou não, com monômeros mono, bi, tri, tetra e/ou polifuncionais, com ou sem foto e/ou termoiniciadores, demais constituintes de tintas, vernizes e adesivos (pigmentos, corantes, plastificantes reativos ou não, solventes, 20 cargas, aditivos, etc.), curável por radiação.

Exemplo 1

Verniz de nitrocelulose produzido com mistura de monômero fotoreativo trifuncional triacrilato de trimetilolpropano, e fotoiniciador hydroximetillfenilpropanona.

	Componentes	Porcentagem em peso
5	• Nitrocelulose, alcoolizada em etanol	26,3%
	• Monômero fotoreativo	67,2%
	• Fotoiniciador	6,4%

Solubilizou-se a nitrocelulose no monômero fotoreativo. Após dissolução foi adicionado fotoiniciador. O verniz formado foi aplicado em vidro, plásticos, metal e madeira como substrato e curado em lâmpada de mercúrio em esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- Taxa de conversão: 97%
- Adesão: Alta adesão ao substrato
- Brilho a 60°: 90 ub (unidades de brilho)
- 15 • Dureza lápis (série HB): 2H
- Resistência a solvente: O filme curado apresentou resistência aos principais solventes funcionais, como: cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“*staining*”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento ou outro efeito adverso.

20

Exemplo 2

Verniz de nitrocelulose produzido com mistura de monômero fotoreativo trifuncional triacrilato de trimetilolpropano e menor quantidade de fotoiniciador hydroximetillfenilpropanona

25 Componentes Porcentagem em peso

- Nitrocelulose 27,1%
- Monômero fotoreativo 69,3%
- Fotoiniciador 3,6%

5 Solubilizou-se a nitrocelulose no monômero TMPTA. Após dissolução foi adicionado o fotoiniciador. O verniz formado foi aplicado em vidro, plástico, metal e madeira como substratos, e curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- Taxa de conversão: 90%
- Adesão ao substrato: grau 0 (alta adesão ao substrato)
- 10 • Brilho a 60° (Glossmeter): 85 unidades de brilho
- Dureza lápis (série HB): 3H
- Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes, como cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, esters, ésteres de glicóis e glicóis. Não apresentou manchamento (“*staining*”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento ou outros efeitos deletérios ao filme.
- 15

Exemplo 3

Verniz de nitrocelulose produzido com mistura de monômero fotoreativo difuncional diacrilato de tripropileneglicol (TPGDA), e fotoiniciador hydroximetilfenilpropanona.

20 Componentes	Porcentagem em peso
• Nitrocelulose	26,3%
• Monômero fotoreativo TPGDA	67,2%
• Fotoiniciador	6,4%

25 Solubilizou-se a nitrocelulose, em monômero TPGDA. Após dissolução foi adicionado fotoiniciador. O verniz formado foi aplicado em vidro, papelão, plásticos e madeira como substrato, curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- Taxa de conversão: 100%

- Adesão ao substrato: Alta adesão
- Brilho a 60°: 77 ub (unidades de brilho).
- Dureza lápis (série HB): F
- Resistência a solventes: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“*staining*”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.

Exemplo 4

Componentes	Porcentagem em peso
• Nitrocelulose	27,1%
• Monômero fotoreativo TPGDA	69,3%
• Fotoiniciador	3,6%

Solubilizou-se a nitrocelulose em monômero TPGDA. Após dissolução foi adicionado fotoiniciador. O verniz, formado, foi aplicado em vidro e madeira como substrato, curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- Taxa de conversão = 100%
- Adesão – Alta adesão ao substrato
- Brilho a 60° (Glossmeter): 74 unidades de brilho
- Dureza lápis (série HB): F
- Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“*staining*”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.

Exemplo 5

Verniz de nitrocelulose é produzido com mistura de monômeros fotoreativo difuncional diacrilato de tripropileneglicol TPGDA e trifuncional triacrilato de trimetilolpropano e fotoiniciador hidroximetilfenilpropanona.

5	Componentes	Porcentagem em peso
	• Nitrocelulose	25,1%%
	• Monômero fotoreativo	35,1%
	• Monômero fotoreativo TPGDA	35,1%
	• Fotoiniciador	4,6%
10	Solubilizou-se a nitrocelulose nos monômeros fotoreativos TPGDA e TMPTA. Após dissolução da nitrocelulose foi adicionado fotoiniciador. O verniz, formado foi aplicado em vidro, plástico, metal e madeira como substrato e curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou o seguinte desempenho:	
	• Taxa de conversão = 99%	
15	• Adesão – Alta adesão ao substrato	
	• Brilho a 60°: 85%	
	• Dureza lápis (série HB): 2H	
20	• Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“staining”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento, ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.	

Exemplo 6

Verniz de nitrocelulose produzido com mistura com oligômero de poliéster acrilado em 60% do oligômero em 40%, monômeros fotoreativo trifuncional triacrilato de trimetilopropano TMPTA, e fotoiniciador hydroximetillfenilpropanona.

Componentes	Porcentagem em peso
5	<ul style="list-style-type: none"> • Oligômero de poliéster acrilado 36,9% • Nitrocelulose 21,1% • Monômero fotoreativo TMPTA 36,9% • Fotoiniciador 5,2%

10 Solubilizou-se a nitrocelulose, no monômero TMPTA. Após dissolução foi adicionado à resina poliéster e fotoiniciador. O verniz, formado foi aplicado em vidro e madeira como substrato, e curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- Taxa de conversão: 99%
- Adesão: Grau 0 (alta adesão ao substrato)
- 15
- Brilho a 60° (Glossmeter): 85ub (unidades de brilho)
- Dureza lápis (série HB): 2H
- Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“*staining*”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão,
- 20
- estufamento ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.

Exemplo 7

25 Verniz de nitrocelulose produzido com mistura com oligômero de epoxi acrilado em 75% do oligômero em 25%, monômeros fotoreativo difuncional diacrilato de tripropilenoglicol (TPGDA) e fotoiniciador hydroximetillfenilpropanona.

Componentes	Porcentagem em peso
• Oligômero de epóxi acrilado	19,5%
• Nitrocelulose de baixa viscosidade	21,2%
• Monômero fotoreativo TPGDA	54,1%
5 • Fotoiniciador	5,2%

Solubilizou-se a nitrocelulose no monômero fotoreativo TPGDA. Após dissolução foi adicionado o oligômero epóxi acrilado e fotoiniciador. O verniz, formado, foi aplicado em vidro, plástico, metal e madeira como substratos, e curados em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou as seguintes propriedades:

- 10 • Taxa de conversão: 98%
- Adesão: Grau 0 (alta adesão ao substrato)
- Brilho à 60° (Glossmetrer): 63ub (unidades de brilho)
- Dureza lápis (série HB): F
- 15 • Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“staining”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão, estufamento ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.

Exemplo 8

- 20 Verniz de nitrocelulose produzido com mistura com oligômero de uretana acrilada, monômeros fotoreativo trifuncional triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) e fotoiniciador hydroximetilfenilpropanona.

Componentes	Porcentagem em peso
• Oligômero de uretana aromático acrilado	14,7%

- Nitrocelulose de baixa viscosidade 21,2%
- Monômero fotoreativo TMPTA 58,9%
- Fotoiniciador 5,2%

5 Solubilizou-se a nitrocelulose, sob agitação, nos monômeros (TMPTA). Após dissolução foi adicionado à resina uretano aromático e fotoiniciador. O verniz, formado, foi aplicado em vidro e madeira como substrato, curado em lâmpada de mercúrio sob esteira. O filme curado apresentou a seguinte performance:

- Taxa de conversão: 88%
- Adesão: Alta adesão ao substrato
- 10 • Brilho a 60° (Glossmeter): 67unidades de brilho
- Dureza lápis (série HB): H
- Resistência a solvente: O filme apresentou resistência aos principais solventes funcionais, cetonas, alcoóis, aromáticos e glicóis. Não apresentou manchamento (“staining”), mudanças de brilho, formação de bolhas, perda de adesão,
- 15 estufamento ou outro efeito adverso ou danoso ao filme.

Exemplo 9

20 Massa de fundo para madeira base nitrocelulose com oligômero epóxi acrilado, dois fotoiniciadores, monômeros difuncional (TPGDA) e trifuncionais (TMPTA) e carga mineral.

Componentes	Porcentagem em peso
• Nitrocelulose	12.7%
• Monômero fotoreativo TMPTA	7.2%
25 • Monômero fotoreativo TPGDA	31.8%
• Fotoiniciador benzofenona	1,5%
• Fotoiniciador	3,4%

- Oligômero epóxi acrilado 32,7%
- Carga Mineral 10,8%

Solubilizou-se a nitrocelulose nos monômeros (TPGDA) e (TMPTA). Após dissolução foi adicionado resina epóxi e os fotoiniciadores. Sob agitação, utilizando dispersor foi realizada a dispersão da carga mineral na solução. A massa formada foi aplicada em vidro e madeira como substratos, curados em lâmpada de mercúrio sob esteira. A massa curada apresentou a seguinte performance:

- Excelente alastramento
- Alto poder de cobertura e preenchimento dos poros
- Ótima lixabilidade

Exemplo 10

Tinta branca para madeira, metal, plástico a base de nitrocelulose, com dois fotoiniciadores, monômeros difuncionais (TPGDA) e trifuncionais (TMPTA) e pigmento branco (dióxido de titânio disperso em nitrocelulose e monômero).

Componentes	Porcentagem em peso
• Nitrocelulose	20,0%
• Monômero fotoreativo TMPTA	11,0%
• Monômero fotoreativo TPGDA	50,0%
• Fotoiniciador benzofenona	3,0%
• Fotoiniciador	5,0%
• Dióxido de titânio	11,0%

Solubilizou-se a nitrocelulose nos monômeros TPGDA e TMPTA. Após dissolução foram adicionados os fotoiniciadores. Realizou-se a dispersão do dióxido de titânio pré-disperso/moída em nitrocelulose/monômeros. A tinta formada foi aplicada em vidro, metal e madeira como substratos, curados em lâmpada de mercúrio sob esteira. A massa curada apresentou a seguinte performance:

- Excelente alastramento
- Alto poder de cobertura
- Resistência a solventes orgânicos polares e apolares
- Adesão ao substrato: grau 0 (alta adesividade)
- Brilho a 60° (Glossmeter): >80%

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de obtenção de compostos poliméricos termofixos curados caracterizado pelo fato de compreender as etapas de dissolução de 0,1 a 90% de polímeros orgânicos e/ou misturas de polímeros orgânicos, em 0,1 a 90% de monômeros, e/ou misturas de monômeros e/ou 0,0 a 90% de diluentes foto termoreativos e/ou mistura de diluentes foto termoreativos, e/ou 0,0 a 50% de foto termoiniciadores e/ou misturas de foto termoiniciadores, seguida de aplicação do composto sobre superfície de substrato e cura por radiação e/ou temperatura do dito composto.
5
2. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato que o polímero orgânico compreende polímero orgânico de nitrocelulose.
10
3. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato que compreende polímero orgânico de nitrocelulose com massa molecular variando entre 10.000 a 800.000 Daltons.
15
4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato que o polímero orgânico de nitrocelulose apresenta massa molecular compreendida entre 500 e 7.000 Daltons, e funcionalidade compreendida entre 1 e 70.
20
5. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato que compreende entre 0,0 a 99% de polímeros ou misturas de polímeros.
25
6. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato que o polímero compreende pré-polímero e oligômero.
7. Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo fato que o oligômero compreende oligômero epóxi acrilado.
30
8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 6 ou 7, caracterizado pelo fato que o oligômero epóxi acrilado compreende aromático mono ou multifuncional, modificado

com bisfenol A, ou outro agente de modificação, epóxi aromático modificado com resina fenólica, epóxi acrilado alifático, ou outra resina acrilada modificada com ácido graxo, óleos vegetais, uretano acrilado alifático e/ou aromático, poliéster acrilado como os convencionais à base de polióis e diácidos ou os modificados com ácidos graxos, e/ou outros modificantes, poliéter acrilado, poliéster modificados com clorados ou com ácidos graxos entre outros, acrílico acrilado, amino acrilados, silicone acrilados e outros polímeros especiais.

9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato que os monômeros e/ou misturas de monômeros e/ou diluentes foto termoreativos e/ou misturas de diluentes foto termoreativos da etapa de dissolução compreendem orgânicos em geral, mas não exclusivamente monômeros, compostos orgânicos insaturados de funcionalidade variando de mono, bi, tri até hexafuncional ou funcionalidade ainda maior, de baixo e médio peso molecular, alcanos alifáticos e cicloalifáticos, éteres derivados de óxido de eteno ou óxido de propeno e/ou mistura dos mesmos, compostos aromáticos, derivados alifáticos insaturados do butadieno, poliésteres e seus derivados, derivados de ácidos graxos acrilados.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9 caracterizado pelo fato de que os monômeros e/ou diluentes foto termoreativos e/ou misturas de monômeros e/ou misturas de diluentes foto termoreativos da etapa de dissolução compreendem acrilato de isobornila, diacrilato de tripropilenoglicol, 4,1,3,3 diacrilato de 1,6, hexanodiol, diacrilato de dipropilenoglicol, triacrilato de trimetilolpropano.

11. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que os foto termoiniciadores compreendem compostos mono, di, tri ou poliaromáticos.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11 caracterizado pelo fato que os foto termoiniciadores compreendem benzildimetilcetal, fenilglioxalato, benzofenona, alfa-hidroxicetona, óxido de bisacilfosfina, óxido de monoacilfosfina e alfa-aminocetonas.

13. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12 caracterizado pelo fato que compreende a adição de agentes em quaisquer etapas como pigmentos, acabamentos,

plastificantes, solventes, diluentes, cargas, aditivos, ceras, materiais fibrosos e particulados orgânicos e/ou inorgânicos, produtos insaturados ou não.

- 5 14. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato que a cura por radiação compreende exposição da composição à radiação ultravioleta, espectro de luz visível, radiação infravermelho, feixe de elétrons ou radiação térmica, isoladamente, ou em combinação.
- 10 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que a cura por radiação ultravioleta compreende a exposição da composição à fonte de energia comporta lâmpadas elétricas contendo ou não eletrodos, de alta ou média pressão.
- 15 16. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que a cura por feixe de elétrons compreende exposição da composição a equipamentos que aceleram elétrons.
17. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que a cura por radiação infravermelho compreende a exposição da composição à resistência elétrica, lâmpadas elétricas, queima de combustíveis e demais fontes de aquecimento.
- 20 18. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que a cura por radiação visível compreende a exposição da composição à luz solar.
19. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato que a cura é feita por temperatura.
- 25 20. Compostos poliméricos termofixos curados obtidos de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 19.
- 30 21. Uso dos compostos poliméricos termofixos curados de acordo com a reivindicação 20 em pinturas, revestimentos, tintas, impressão, lacas, esmaltes, vernizes, seladoras e adesivos.

22. Uso dos compostos poliméricos termofixos curados de acordo com a reivindicação 21 caracterizado pelo fato que compreende a aplicação com rolo, nebulização, pincel e cortina.

5 23. Produtos obtidos de acordo com qualquer das reivindicações 21 e 22.

RESUMO**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE COMPOSTOS POLIMÉRICOS TERMOFIXOS
CURADOS**

5 A presente invenção reporta-se a compostos poliméricos termofixos curados comportando
as etapas de dissolução de polímeros orgânicos e/ou misturas de polímeros orgânicos, em
monômeros e/ou misturas de monômeros, e/ou adição de diluentes foto termoreativos e/ou
misturas de diluentes foto termoreativos, contemplando termo e /ou foto termoiniciadores,
e/ou mistura de foto termoiniciadores e/ou sistemas de cura misto, bem como,
eventualmente, quaisquer agentes e/ou cargas, aplicação do composto obtido sobre
10 superfície de substrato, seguida de cura do dito composto, executada por meio de radiação
(SCR) e/ou por meio de temperatura (FCR).

A invenção reporta-se também aos compostos poliméricos termofixos obtidos de acordo
com o citado processo, bem como ao uso dos citados compostos poliméricos termofixos
curados em pinturas, revestimentos, tintas, impressão, lacas, esmaltes, vernizes, seladoras e
15 adesivo.