



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

(11) PI 1107129-0 B1



(22) Data do Depósito: 07/11/2011

(45) Data de Concessão: 02/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C09D 7/43; C08K 3/105; C08K 5/17; C09D 7/61; C09D 7/63.

(52) CPC: C09D 7/43; C08K 3/105; C08K 5/17; C09D 7/61; C09D 7/63.

(30) Prioridade Unionista: 08/11/2010 US 61/456528; 26/05/2011 US 61/490119.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, LLC; ROHM AND HAAS COMPANY.

(72) Inventor(es): ANTHONY VAN DYK; ASGHAR PEERA; JUNG KWON OH; ANURIMA SINGH.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento contendo água espessada com uma emulsão solúvel em álcali hidrofobicamente modificada, onde a composição é neutralizada por uma combinação de um hidróxido de metal alcalino ou hidróxido de amônio e uma alcanolamina de baixo VOC.

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”

[0001] Espessantes da emulsão solúvel (ou expansível) alcalina hidrofobicamente modificada (HASE) são modificadores de reologia de baixo custo que oferecem benefícios de manuseio de líquidos em uma fábrica. Entretanto, composições de revestimento espessadas com espessantes HASE frequentemente produzem resistência inferior à esfrega comparadas a tintas espessadas com hidroxietilcelulose (HEC). Esta deficiência dos espessantes HASE tem impedido que eles sejam tão amplamente utilizados como poderiam ser.

[0002] O caráter dos espessantes HASE é ainda diminuído pela necessidade de agentes de neutralização, que vem com seus próprios conjuntos de problemas: neutralização com hidróxidos de metal alcalino de baixo custo dão composições de revestimento com resistência fraca à esfrega, neutralização com alcanolaminas tal como 2-amino-2-metilpropan-1-ol (AMP) de ponto de ebulição relativamente baixo resulta em composições tendo níveis não aceitáveis altos de compostos orgânicos voláteis (VOCs), e o uso de alcanolaminas de VOC relativamente baixo, tal como butildietanol amina (BDEA), enquanto a solução do problema de VOC, dá um produto que é proibitivamente caro devido às grandes quantidades destas alcanolaminas de baixa volatilidade requeridas para neutralizar a HASE. (publicação da patente WO2008/081036 divulga que BDEA foi usado em um excesso molar de 60% (1,6 x) com relação aos moles de unidades de ácido metacrílico na HASE).

[0003] Alcanolaminas são desejavelmente incluídas nas formulações de revestimento contendo pigmentos para auxiliar dispersão de pigmento e facilitar níveis de dispersante otimamente inferior, não obstante, a técnica divulga de forma não econômica e, portanto, não desejáveis grandes quantidades de alcanolaminas para estas proposições.

[0004] Atualmente, abordagens para melhor resistência à esfrega incluem o uso de aglutinantes de desempenho maior à esfrega, que tendem a aumentar o custo e provocam uma mudança indesejável no balanço das propriedades, e introduzindo aditivos reativos tais como silano, que também aumentam o custo.

[0005] Enquanto a reformulação (mudança de aglutinante, pigmentos,

dispersante, coalescentes, e/ou tensoativos) pode em geral produzir um análogo espessado de HASE de uma tinta espessada com HEC com resistência aceitável à esfrega (com relação ao desempenho da tinta com HEC original), o desenvolvimento de tal um análogo é caro e demorado; entretanto, a necessidade de reacreditação completa apresenta um obstáculo adicional.

[0006] Será, portanto, um avanço no campo de formulações de tinta descobrir que formulações de tinta espessadas de HASE que podem oferecer resistência à esfrega custo-benefício, por exemplo, com mudança mínima para a formulação.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0007] A presente invenção direciona uma necessidade de fornecer uma composição de revestimento contendo água que compreende a) um aglutinante, b) uma emulsão neutralizada solúvel em álcali hidrofobicamente modificada tendo grupos COO^- pendentes, c) cátions de metal alcalino ou amônio, e d) uma alcanolamina ou um sal da mesma, onde a alcanolamina é caracterizada por ter 1 a 2 átomos de nitrogênio, 2 a 4 grupos hidroxila, um peso molar equivalente por átomo de nitrogênio na faixa de 90 a 180 Daltons, um ponto de ebulição maior que 250°C para a pressão de 1 atm (760 Torr), e um pK_a na faixa de 8,8 a 9,9, onde a concentração molar de alcanolamina ou sal da mesma é 10 a 70 moles por cento com base na concentração molar dos grupos COO^- na composição, a razão molar de alcanolamina para cátions de metal alcalino ou amônio está na faixa de 0,10 a 0,70, e o pH da formulação de revestimento está na faixa de 7 a 10.

[0008] A presente invenção direciona uma necessidade na técnica fornecendo formulações de pintura HASE-espessada que pode proporcionar custo-benefício a resistência à esfrega com reformulação mínima.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0009] A presente invenção é uma composição de revestimento contendo água que compreende a) um aglutinante, b) uma emulsão neutralizada solúvel em álcali hidrofobicamente modificada tendo grupos COO^- pendentes, c) cátions de metal alcalino ou amônio, e d) uma alcanolamina ou um sal da mesma, onde a alcanolamina é caracterizada por ter 1 a 2 átomos de nitrogênio, 2 a 4 grupos

hidroxila, um peso molar equivalente por átomo de nitrogênio na faixa de 90 a 180 Daltons, um ponto de ebulição maior que 250°C para a pressão de 1 atm (760 Torr), e um pK_a na faixa de 8,8 a 9,9, onde a concentração molar de alcanolamina ou sal da mesma é 10 a 70 moles por cento com base na concentração molar dos grupos COO^- na composição, a razão molar de alcanolamina para cátions de metal alcalino ou amônio está na faixa de 0,10 a 0,70, e o pH da formulação de revestimento está na faixa de 7 a 10.

[0010] Formulações de revestimento incluem formulações de pintura à látex, formulações cosméticas, dentífricos, loções para mãos, formulações de revestimentos automotivo, formulações de revestimentos industriais e de arquitetura, calafetas, adesivos, e selantes.

[0011] Exemplos de aglutinantes adequados incluem acrílico-, vinil-acrílico-, estireno-acrílico, acetato de vinila/etileno, uretano-, melamina-, epóxi-, alquídica-, acrilonitrila-, estireno-, polibutadieno-, polisopreno-, etileno-propileno-, álcool polivinílico-, cloreto de vinila-, vinilideno, cloreto-, homopolímeros e copolímeros com base em epóxi, e misturas de aglutinantes. O aglutinante está tipicamente presente na formulação a níveis variando de 2 a 50% em peso, com base no peso total da formulação de revestimento. Pigmentos incluem argilas, carbonato de cálcio, mica, sílicas, talcos, dióxido de titânio, ftalo azul, e óxido de ferro vermelho ou amarelo.

[0012] A formulação de revestimento pode também incluir colorantes contendo pigmentos coloridos que fornece matiz a composições de revestimento tais como tintas e manchas semitransparentes. Um fator que afeta a quantidade de colorantes adicionados a uma composição de revestimento para obter uma cor desejada é a eficiência do espalhamento da luz e a eficiência de absorção de luz dos pigmentos coloridos. As eficiências de espalhamento e absorção de pigmentos coloridos são afetadas pela extensão de dispersão dos pigmentos coloridos na composição de revestimento. Partículas coloridas de pigmento que são bem dispersadas e separadas de cada outra são acreditadas por providenciar cor aumentada e opcionalmente, dissimulação aumentada. A formulação de revestimento pode ser formulada a uma cor desejada com níveis mais baixos dos pigmentos coloridos que composições na qual os

pigmentos coloridos são pobremente dispersados. De modo alternativo, uma formulação de revestimento tendo pigmentos coloridos bem dispersados tipicamente mostra cores mais intensas, e permite a preparação de revestimentos coloridos com uma paleta de cor mais ampla.

[0013] A composição de revestimento de acordo com a presente invenção pode ainda incluir um ou mais dos seguintes aditivos: solventes, cargas, pigmentos, tais como dióxido de titânio, mica, carbonato de cálcio, sílica, óxido de zinco, vidro moído, alumínio trihidratado, talco, trióxido de antimônio, cinzas volantes, e argila; pigmentos de polímero encapsulado, tais como partículas de pigmento opacificantes de polímero encapsulado ou parcialmente encapsulado tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, ou partículas de litopona; polímeros ou emulsões de polímero que adsorvem ou se ligam a superfície de pigmentos tais como dióxido de titânio, pigmentos ocos, incluindo pigmentos tendo um ou mais vazios, dispersantes, tais como aminoálcoois e policarboxilatos, tenso ativos, desespumantes, conservantes, tais como biocidas, mildiocidas, fungicidas, algicidas, e combinações dos mesmos, agentes de fluxo, agentes de nivelamento, e agentes de neutralização adicionais, tais como hidróxidos, aminas, amônio, e carbonatos.

[0014] Por exemplo, a composição de revestimentos pode incluir partículas de pigmento opacificante de polímero encapsulado que compreende i) partículas opacificantes de pigmento, tais como partículas de dióxido de titânio, tendo um diâmetro na faixa de 100 nm a 500 nm e um índice de refração de pelo menos 1,8; ii) um polímero de encapsulamento, e iii) um dispersante polimérico para as partículas de pigmento opacificante encapsulado e o polímero. Tais partículas de pigmento opacificante de polímero encapsulado como descrito no WO 2007/112503A1.

[0015] Uma formulação de revestimento que fornece um revestimento colorido tendo um grau maior de opacidade, uma medida do poder da cobertura do substrato, pode ser desejada. Uma formulação adequada para fornecer revestimentos coloridos tendo um grau maior de saturação de cor, uma medida da intensidade da cor, pode também ser desejada. Alternativamente, uma formulação que pode ser matizada a uma cor desejada com nível menor de colorantes que formulações de

revestimento convencional podem também ser desejadas. Uma formulação de revestimento tendo menos variação nas eficiências de uma variação de partículas diferentes de colorantes, para fornecer cores consistentes quando misturas de partículas colorantes são empregadas, podem também ser desejada.

[0016] As partículas de pigmento contidas na formulação são brancas e pigmentos não brancos. As partículas colorantes fornecem qualquer cor incluindo branco para a composição de revestimento. Partículas colorantes incluem pigmentos coloridos, pigmentos brancos, pigmentos pretos, pigmentos de efeito de metal, e pigmentos luminescentes tais como pigmentos fluorescentes e pigmentos fosforescentes. O termo “partículas colorantes”, como usado aqui inclui partículas de pigmento branco tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de chumbo, sulfeto de zinco, litofona, óxido de zircônio, e óxido de antimônio. Exemplos de cores para composição pigmentada de polímero incluem preto, magenta, amarelo, e ciano, bem como combinações destas cores tais como laranja, azul, vermelho, rosa, verde, e marrom. Outras cores adequadas para a composição pigmentada de polímero incluem cores fluorescentes; cores metálicas tais como prata, ouro, bronze, e cobre; e pigmentos perolizados. Estas cores são obtidas empregando um ou mais diferentes tipos de partículas colorantes.

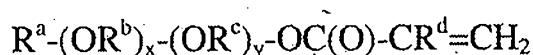
[0017] As partículas colorantes incluem partículas colorantes inorgânicas e partículas colorantes orgânicas. Tipicamente, as partículas colorantes têm diâmetros médio de partícula na faixa de 10 nm a 50 μm , de preferência na faixa de 40 nm a 2 μm .

[0018] Partículas colorantes inorgânicas adequadas incluem, mas não estão limitadas a, pigmentos de dióxido de titânio, pigmentos de óxido de ferro tais como goetita, lepidocrocita, hematita, maghemita, e magnetita; pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de cádmio tais como cádmio amarelo, cádmio vermelho, e cádmio cinabre; pigmentos de bismuto tais como vanadato de bismuto e molibdato vanadato de bismuto; pigmentos de óxido de metal misturados tais como verde titanato de cobalto; pigmentos de molibdato e cromato tal como amarelo de cromo, vermelho molibdato, e laranja molibdato; pigmentos ultramarinos; pigmentos de óxido de

cobalto; titanatos de antimônio níquel; cromo chumbo; pigmentos de ferro azul; negro de fumo; e pigmentos de efeito de metal tais como alumínio, cobre, óxido de cobre, bronze, aço inox, níquel, zinco e bronze.

[0019] Partículas de colorantes orgânicos adequados incluem, mas não estão limitados a, pigmentos azo, pigmentos monoazo, pigmentos diazo, lacas de pigmento azo, pigmentos β -naftol, pigmentos AS naftol, pigmentos benzimidazolonas, pigmento diazo de condensação, pigmentos de metal complexo, isoindolinona, e pigmentos de isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftolocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de perilene e perinona, pigmentos de tioindigo, pigmentos de antrapirimidona, pigmentos de flavantrona, pigmentos de antratrona, pigmentos de dioxazina, pigmentos triarilcarbônio, pigmentos de quinoftalona e pigmentos de dicetopirrólo pirrol.

[0020] A emulsão solúvel alcalina hidrofobicamente modificada (HASE) é uma dispersão aquosa de um copolímero que compreende um éster de acilato ou éster de metacrilato (tal como metacrilato de etila e metacrilato de metila); ácido metacrílico, ácido acrílico, ou ácido itacônico, e um macromonômero de óxido de polietileno etilenicamente insaturado (poliEO) modificado com um hidrófobo de alquila ou aralquila, como ilustrado por quaisquer das seguintes estruturas:



ou



macromonômero de óxido de polietileno etilenicamente insaturado (poliEO)

onde R^a é uma porção hidrofóbica, de preferência um grupo alquila ou aralquila C_8 - C_{24} ; $x + y$ é 10 a 100, de preferência 10 a 50. R_b e R_c são cada um independentemente CH_2CH_2 ; R_d é H ou alquila C_1 - C_6 , de preferência metila; e Ph é um grupo fenileno.

[0021] A HASE de preferência contém cerca de 50 a 65 % em peso de unidades de acrilato de etila, cerca de 35 a 60% em peso de unidades de ácido metacrílico, e cerca de 1 a 20% em peso de unidades do macomônômero hidrofobicamente

modificado. A composição da HASE preferida pode também incluir de cerca de 0,01 a cerca de 1% em peso de unidades de um agente de reticulação, que é tipicamente um composto dietilenicamente insaturado tais como divinil benzeno, metacrilato de alila, ftalatos de dialila, propano triacrilato de trimetilol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de etileno glicol ou dimetacrilato. A HASE tem um peso molecular ponderal médio M_w variando de 100.000 a muitos milhões de Daltons. A concentração da HASE na formulação está tipicamente na faixa de 0,1 a 1,0% com base nos sólidos totais da HASE e o peso total da formulação.

[0022] A HASE pode também conter de cerca de 0,05 a cerca de 5 por cento em peso, com base no peso dos monômeros totais, de um agente de transferência de cadeia para obter pesos moleculares na parte inferior da faixa e mesmo para abaixo a cerca de 8000 Daltons. Exemplos de agentes de transferência de cadeia incluem hidroxietil mercaptana, ácido β -mercaptopropiônico, e C_4 - C_{22} -alquilmercaptanas.

[0023] A HASE é neutralizada na formulação com uma combinação de alcanolamina e metal alcalino ou hidróxido de amônia. A alcanolamina é caracterizada por ter: 1 ou 2 átomos de nitrogênio; 2 a 4 grupos hidroxila, de preferência 2 a 3 grupos hidroxila; um peso molecular equivalente por átomo de nitrogênio na faixa de 90 a 180 Daltons; um ponto de ebulição maior de 250°C a pressão de 1 atm (760 Torr); e um pK_a na faixa de 8,8 a 9,9. Em outro aspecto, o peso molecular equivalente por átomo de nitrogênio está na faixa de 90 a 160 Daltons.

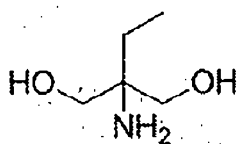
[0024] A concentração de alcanolamina na formulação está de preferência na faixa de 15 a 50 moles por cento com base na concentração molar de grupos COO^- na formulação e a razão molar de cátions, de preferência cátions de sódio, potássio, ou lítio, ou uma combinação dos mesmos, para alcanolamina é de 1:1 a 7:1.

[0025] A concentração de cátions de metal alcalino ou amônio é de preferência pelo menos 20 moles por cento, com base na concentração molar de grupos COO^- na composição; mais preferivelmente de 20 a 90 moles por cento, e mais preferivelmente de 50 a 90 moles por cento.

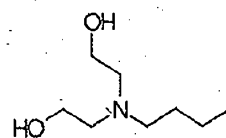
[0026] Embora uma porção substancial dos grupos COO^- na formulação surgem

a partir dos grupos COO^- pendentes da HASE, a formulação pode incluir grupos COO^- adicionais, surgindo por exemplo, a partir do dispersante, pigmentos, colorantes, aditivos, tensoativos, sal tampão, e o aglutinante; assim, o termo “concentração molar de grupos COO^- na composição” refere-se à concentração total de grupos COO^- na formulação, não apenas a contribuição de grupos COO^- pendentes a partir da HASE.

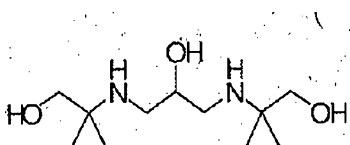
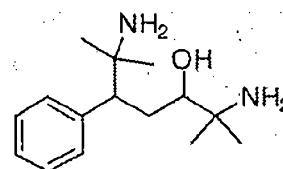
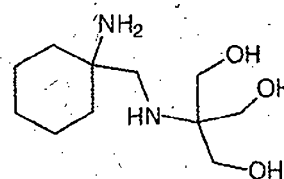
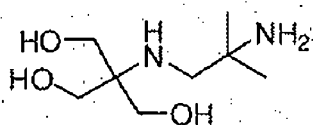
[0027] Exemplos de alcanolaminas específicas incluem 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol (comercialmente disponível como VOX 1000AEPD; pK_a : 8,8, PE: 273°C); butildietanolamina (comercialmente disponível como Vantex T, pK_a : 8,9, PE: 279°C); 2-(dimetilamino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (DMTA, pK_a : 9,1, PE: 305°C); 2,2'-((2-hidroxiopropano-1,3-diil)bis)azanediil))bis(2-metilpropan-1-ol) (AMP-dímero, pK_a : 9,4, PE: >300°C); 2,6-diamino-2,6-dimetil-5-fenilheptan-3-ol (CINNAM-AMP- NH_2 , pK_a : 9,6, PE: >300°C); 2-(((2-amino-2-metilpropil)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (TA_AMP, pK_{a1} : 9,9, PE: >280°C); e 2-(((1-aminociclohexil)metil)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (TA-AciHM, pK_{a1} : 9,7, PE: >350°C). As estruturas destas alcanolaminas são ilustradas:



2-amino-2-etilpropano-1,3-diol

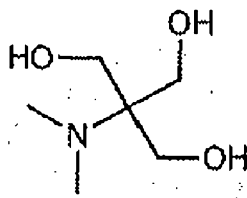


butildietanol amina

2,2'-((2-hidroxiopropano-1,3-diil)bis(azanodil))
bis(2-metilpropan-1-ol)2,6-diamino-2,6-dimetil
5-fenilheptan-3-ol

2-((2-amino-2-metilpropil)amino)-
2-(hidroximetil)propano-1,3-diol

2-(((1-aminociclohexil)metil)amino)-2-
(hidroximetil)propano-1,3-diol



2-(dimetilamino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol

MÉTODOS DE TESTE À ESFREGA:

[0028] Resistência à esfrega pode ser determinada por ASTM D 2486-74A usando um Testador de Abrasão Byk-Gardener.

[0029] Esfrega pode ser medida usando Esfrega de Alto Rendimento como divulgado na US20090078035, página 5, parágrafos 0060 a 0069.

EXEMPLOS

[0030] Os seguintes exemplos são para propósitos ilustrativos somente e não se destinam a limitar o escopo da invenção. Os números relatados em todas as seguintes tabelas são como uma percentagem dos pesos das bateladas. Resistência à esfrega foi medida pelo menos três vezes para cada amostra e a resistência à esfrega média é reportada nas tabelas.

EXEMPLO 1 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 E 2

[0031] Tintas foram feitas como bateladas de 8,5g para teste combinatorial de alto rendimento. Teste à esfrega foi realizado como descrito na US20090078035, página 5, parágrafos 0060 a 0069 usando uma barra de rebaixamento, tal como um Aplicador Dow Film Caster Leneta AD-710, tendo um intervalo de 177,8 microns (7 mils). Os resultados são reportados como esfrega DT (Espessura Delta) em microns (mils).

[0032] A Tabela 1 ilustra o efeito de concentrações de alcanolamina e hidróxido de sódio na resistência à esfrega. A tinta foi espessada com ACRY SOL DR-110 (espessante HASE) e neutralizada com ou NaOH (Comp 1, alcanolamina (Comp 2), ou uma combinação dos mesmos (Exemplo 1). DMTA foi usado como a

alcanolamina para o exemplo 1, e AEPD foi usado para Comp 2. Comp 1 mostra uma grande espessura delta (Esfrega DT) indicando resistência fraca e uma grande remoção de película durante a esfrega. Exemplo 1 e Comp 2 mostram resistência à esfrega similar para cada outro e resistência à esfrega melhorada com relação a Comp 2 (menor remoção de película durante a esfrega).

[0033] Exemplo 1 alcança resistência à esfrega aceitável com uma quantidade substancialmente reduzida de alcanolamina (percentual de base seca total 0,17 vs 0,42), resultando em uma significativa redução de custos. Além disso, em geral, é desejável reduzir a quantidade de aditivos tais como base de neutralização em uma formulação para minimizar efeitos colaterais tais como amolecimento e sensibilidade à água.

[0034] Tabela 1 – Comparações de Resistência à Esfrega para Aditivos de Base de Neutralização

Nome do material	Tipo	Ex 1	Comp 1	Comp 2
Moagem	Etapa			
Água	Água	6,33	6,33	6,33
Natrosol 250 MHR	Espessante	0,04	0,04	0,04
Propileno Glicol	Solvente	0,19	0,19	0,19
Hidróxido de Sódio (10%)	Base	0,60	0,60	0,60
Tamol 2002	Dispersante	1,26	1,26	1,26
Kathon LX 1,5%	Biocida	0,15	0,15	0,15
BYK-022	Desespumante	0,10	0,10	0,10
Ti-Pure R-706	Dióxido de titânio	13,46	13,46	13,46
Optiwhite	Extensor	7,57	7,57	7,57
Omyacarb 12	Extensor	21,03	21,03	21,03
Foamstar A12	Desespumante	0,08	0,08	0,08
Celite 281	Extensor	1,01	1,01	1,01
Água	Água	1,75	1,75	1,75

Ropaque Ultra	Polímero opaco	2,92	2,92	2,92
Moagem Sub-total		56,49	56,49	56,49
Deposição	Etapa			
Água	Água	2,31	2,31	2,31
Ucar 379G	Aglutinante	19,60	19,60	19,60
DMTA 10%	Base	0,68		
AEPD 10%	Base			3,62
Hidróxido de Sódio (10%)	Base	0,43	0,61	
Texanol	Coalescente	1,01	1,01	1,01
ACRYSOL DR-110	Espessante	1,10	1,10	1,10
Água	Água	18,38	18,88	19,49
Total:		100,00	100,00	100,00
pH		8,6	8,5	8,7
Esfrega DT		1,1	1,4	1,0
Peso de base seca total ppc		0,17	0,12	0,42
% de alcanolamina na base seca total		0,40	0	0,86
Razão de alcanolamina/HASE MAA		0,30	0	1,99
Razão de alcanolamina/NaOH		0,18	0	2,00
Fração molar de NaOH na base total		0,85	1,00	0,33
Fração molar de alcanolamina na base total		0,15	0	0,67

EXEMPLO 2 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 3 E 4

[0035] Para o exemplo 2 e exemplos comparativos 3 e 4 (CE3, CE4) tintas foram fabricadas como bateladas de 238 g. Dispersões de pigmento foram fabricadas em

um Hauschild SpeedMixer DAC 150FVZ e misturas padrão em um Cowles Morehouse W-12-1,5 fabricado por Morehouse Industries, Fullerton, CA. Deposições de tintas foram misturados com um misturador Janke&Kunkel IKA-WERKE RW 20 DZM. Medições de pH foram feitas com um medidor de pH digital AB 15 Accumet Fisher Scientific calibrado com soluções tampão de pH 7,00 e 10,00. Tintas foram equilibradas a 25°C com um banho de água Thermo HAAKE modelo DC10 e a viscosidade KU medida com viscosímetro BYK Gardener KU-1+.

[0036] A Tabela 2 ilustra a resistência à esfrega de uma formulação HASE-espessada da presente invenção (Exemplo 2, usando NaOH e butil dietanolamina (Vantex T)) é pelo menos tão boa quanto a resistência à esfrega de uma formulação de HEC-espessada (Exemplo Comparativo 3). Tipicamente, formulações HASE-espessadas tem menos resistência à esfrega que as formulações de HEC-espessadas.

[0037] Além disso, a formulação da presente invenção mostra uma resistência à esfrega que é pelo menos tão boa quanto (e possivelmente melhor que) a formulação neutralizada com alcanolamina somente.

[0038] Tabela 2 – Comparações de Resistência à Esfrega de Formulações de HASE- e HEC-espessadas

Nome do Material	Tipo	Ex 2	EC 3	EC 4
Água	Água	6,41	7,37	7,37
Natrosol 250 MHR	Espessante	0,04	0,04	0,04
Propileno Glicol	Solvente	0,19	0,19	0,19
Hidróxido de Sódio (10%)	Base	0,39	0,08	0,08
Vantex T 10%	Base	0,39		
AMP-95	Base		0,04	0,04
Tamol 1254	Dispersante		0,65	0,65
Tamol 2002	Dispersante	1,26	0,00	
Kathon LX	Biocida	0,15	0,15	0,15
BYK-022	Desespumante	0,10	0,09	0,09

Ti-Pure R-706	Dióxido de titânio	13,47	12,97	12,98
Optiwhite	Extensor	7,58	7,30	7,30
Omyacarb 12	Extensor	21,04	20,27	20,27
Celite 281	Extensor	1,01	0,97	0,97
Água	Água		1,97	1,97
Ropaque Ultra	Polímero opaco	2,92	2,81	2,81
Moagem subtotal		54,95	54,90	54,92
Foamstar A12		0,08	0,08	0,08
Natrosol 250 MHR	Espessante		0,57	
Água	Água		22,10	
Rovace 9900	Aglutinante	19,47	19,45	19,45
Texanol	Coalescente	0,59	0,59	0,59
Vantex T 10%	Base	0,90		
Hidróxido de sódio (10%)	Base	0,90		
AMP95	Base		0,01	0,15
DR-110	Espessante	1,70		1,64
Água	Água	21,41	2,30	23,17
Total		100,00	100,00	100,00
pH		8,9	9,0	9,0
KU		95,8	101,9	96,8
Esfrega*		612	599	547
Peso de base seca total ppc		0,26	0,06	0,20
% de alcanolamina na base seca total		0,50	0,86	0,96
Razão de		0,34	ND	0,94

alcanolamina/HASE MAA				
Razão de alcanolamina/NaOH		0,25	2,84	10,63
Fração molar de NaOH na base total		0,80	0,26	0,09
Fração molar de alcanolamina na base total		0,20	0,74	0,91

*ASTM D 2486-74A 177,8 microns (7 mils) com shim.

[0039] Para o Exemplo 3 e Exemplos Comparativos 5 e 6, tintas foram fabricadas como bateladas de 213 g. A Tabela 3 ilustra o efeito do aglutinante e resistência à esfrega na formulação usando os mesmos agentes de neutralização em quantidades similares na Tabela 2. Embora a resistência à esfrega é melhor em cada caso, a tendência é a mesma. Uma tinta HASE-espessada que contém uma combinação de NaOH e alcanolamina mostra resistência à esfrega comparável a uma formulação HEC-espessada (Exemplo Comparativo 5) e uma resistência à esfrega equivalente à formulação neutralizada de toda-alcanolamina (Exemplo Comparativo 6).

[0040] Ambos os Exemplos Comparativos usaram o mesmo agente de neutralização, AMP-95, enquanto o Exemplo 3 usou DMTA.

[0041] Tabela 3 – Comparações da Resistência à Esfrega de Formulações de HASE- e HEC-espessadas

Nome do Material	Tipo	Ex 3	EC 5	EC 6
Água	Água	1,77	1,85	1,77
Tergitol 15-S-9	Tensoativo	0,28	0,28	0,28
DMTA 10%	Base	0,19		
Hidróxido de sódio (10%)	Base	0,19	0,04	0,23
AMP-95	Base		0,04	0,19
Tamol 1254			0,18	

Tamol 2002	Dispersante	0,46		0,46
Kathon LX	Biocida	0,09	0,09	0,09
Drewplus L-475	Desespumante	0,23	0,23	0,23
Ti-Pure R-746	Dióxido de titânio	9,25	9,23	9,25
Laponite RDS	Espessante	0,19	0,19	0,19
Snowflake	Extensor	3,24	3,23	3,24
Atomite	Extensor	1,85	1,85	1,85
Optiwhite	Extensor	1,57	1,57	1,57
Omyacarb UF	Extensor	1,48	1,48	1,48
Água	Água	1,50	1,85	1,50
Ti-Pure R-746	Dióxido de titânio	15,72	15,69	15,73
Ropaque Ultra	Polímero opaco	4,62	4,61	4,63
Moagem Sub-total		42,65	42,40	42,69
Natrosol 250 MHR	Espessante		0,69	
Água	Água		11,56	
Primal SF-016 ER	Aglutinante	40,22	40,13	40,23
Optifilm	Coalescente	0,09	0,09	0,09
DMTA 10%	Base	1,30		
Hidróxido de sódio (10%)		1,30		
AMP95	Base		0,05	0,17
DR-110	Espessante	1,76		1,82
Água	Água	12,67	5,08	14,99
Total		100,00	100,00	100,00
pH		9,05	8,99	9,00
KU		99,3	115,4	96,9
Esfrega*		1161	1073	1184

Peso de base seca total ppc		0,30	0,089	0,38
% de alcanolamina na base seca total		0,50	0,95	0,94
Razão de alcanolamina/HASE MAA		0,41	ND	1,60
Razão de alcanolamina/NaOH		0,27	9,17	7,00
Fração molar de NaOH na base total		0,79	0,10	0,12
Fração molar de alcanolamina na base total		0,21	0,90	0,88

*ASTM D 2486-74A 177,8 microns (7 mils) com shim.

EXEMPLO 4 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 7 E 8

[0042] Tintas foram fabricadas como bateladas de 8,5g para teste combinatorial de alto rendimento. Teste à esfrega foi realizado como descrito no Exemplo 1.

[0043] A Tabela 4 ilustra o efeito de concentrações de alcanolamina e hidróxido de sódio na resistência à esfrega quando o aglutinante e espessante são variados. A tinta foi espessada com ou ACRY SOL^{MR} TT-935 (espessante da HASE) ou Natrosol 250 MHR HEC e neutralizada com ou NaOH (Comp 7 e 8), ou uma combinação de AEPD e NaOH (Exemplo 4). Comp 7 mostra uma grande espessura delta (Esfrega DT) indicando pouca resistência e uma grande remoção de película durante a esfregação. Exemplo 4 e Comp 8 mostram resistência à esfrega similar um ao outro e resistência à esfrega melhorada com relação à Comp 7 (menos remoção de película durante a esfregação).

[0044] Exemplo 4 alcança resistência à esfrega aceitável com uma quantidade aceitável de alcanolamina (0,08 partes por cem ppc vs. 0,11 ppc de NaOH no Comp 7), resultando em uma tinta HASE-espessada com significativa economia de custos

quando comparado ao Comp 8 HEC-espessado.

[0045] Surpreendentemente, foi demonstrado que concentrações substancialmente inferiores de uma alcanolamina de baixo pK_a , baixo VOC – em combinação com uma base forte como hidróxido de sódio- podem ser usadas para melhorar a resistência à esfrega de revestimentos acabados de baixo custo e com mudança mínima da formulação.

[0046] Tabela 4 - Comparações da Resistência à Esfrega de Formulações de ACRYSol^{MR} TT-935 HASE e HEC-espessadas

Nome do Material	Tipo	Ex 4	Comp 7	Comp 8
Moagem	Etapa			
Água	Água	6,33	6,34	6,37
Natrosol 250 MHR	Espessante	0,04	0,04	0,04
Propileno Glicol	Solvente	0,19	0,19	0,20
Hidróxido de Sódio (10%)	Base	0,60	0,60	0,60
Tamol 2002	Dispersante	1,26	1,26	1,27
Kathon LX 1,5%	Biocida	0,15	0,15	0,15
BYK-022	Desespumante	0,10	0,10	0,10
Ti-Pure R-706	Dióxido de titânio	13,46	13,48	13,53
Optiwhite	Extensor	7,57	7,58	7,61
Omyacarb 12	Extensor	21,03	21,06	21,14
Foamstar A12	Desespumante	0,08	0,08	0,08
Celite 281	Extensor	1,01	1,01	1,01
Água	Água	1,75	1,75	1,76
Ropaque Ultra	Polímero opaco	2,92	2,92	2,93
Moagem Sub-total		56,49	56,58	56,79
Deposição	Etapa			
Água	Água	2,93	2,32	2,33

Avanse 415	Aglutinante	21,01	19,63	19,70
AEPD 10%	Base	0,84		
Hidróxido de sódio (10%)	Base	0,17	0,45	0,01
Texanol	Coalescente	0,59	1,01	1,01
Natrosol 250 MHR	Espessante			0,57
Acrysol TT-935	Espessante	1,10	1,10	0,00
Água	Água	16,87	18,91	19,59
Total		100,00	100,00	100,00
Esfrega DT		0,72	0,93	0,83
pH		8,6	8,6	8,8
Peso de base seca total ppc		0,16	0,11	0,06
Peso de alcanolamina ppc		0,08	0	0
% de alcanolamina na base seca total		0,52	0	0
Razão de alcanolamina/HASE MAA		0,46	0	ND
Razão de alcanolamina/NaOH		0,37	0	0
Fração molar de NaOH na base total		0,73	1	1
Fração molar de alcanolamina na base total		0,27	0	0

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento contendo água, caracterizada pelo fato de que compreende a) um aglutinante, b) uma emulsão neutralizada solúvel em álcali hidrofobicamente modificada tendo grupos COO^- pendentes, c) cátions de metal alcalino, e d) uma alcanolamina ou um sal da mesma, onde a alcanolamina é distinguida por ter 1 a 2 átomos de nitrogênio, 2 a 4 grupos hidroxila, um peso molar equivalente por átomo de nitrogênio na faixa de 90 a 180 Daltons, um ponto de ebulição maior que 250°C para a pressão de 1 atm (760 Torr), e um pK_a na faixa de 8,8 a 9,9, onde a concentração molar de alcanolamina ou sal da mesma é 10 a 70 moles por cento com base na concentração molar dos grupos COO^- na composição, a razão molar de alcanolamina para cátions de metal alcalino está na faixa de 0,10 a 0,70, e o pH da formulação de revestimento está na faixa de 7 a 10.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que inclui ainda um pigmento.

3. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol, butildietanolamina, 2-(dimetilamino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol, 2,2'-(2-hidroxiopropano-1,3-diil)bis(azanodiil)bis(2-metilpropan-1-ol), 2-((2-amino-2-metilpropil)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol, ou 2(((1-aminociclohexil)metil)amino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol, ou uma combinação dos mesmos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que a concentração de alcanolamina é de 15 a 50 moles por cento sobre a concentração molar dos grupos COO^- na composição, e a concentração molar de cátions de metal alcalino é de 50 a 90 moles por cento com base na concentração molar dos grupos COO^- na composição.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é 2-(dimetilamino)-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol.

6. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a alcanolamina é butildietanolamina.

7. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato

de que o alcanolamina é 2-amino-2-etilpropano-1,3-diol.

8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pH está na faixa de 7,5 a 9,5.

9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o peso molecular da alcanolamina é 90 a 160 Daltons.

10. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que ainda compreende partículas de pigmento opacificante de polímero encapsulado ou parcialmente encapsulado.