



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

(21) **PI0805352-9 A2**

(22) Data de Depósito: 10/12/2008
(43) Data da Publicação: 25/10/2011
(RPI 2129)



★ B R P I 0 8 0 5 3 5 2 A 2 ★

(51) Int.Cl.:

C08F 265/00

C08F 265/06

C08F 265/08

(54) Título: PARTÍCULA POLIMÉRICA DE NÚCLEO-CASCA, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA FORNECER OPACIDADE A UMA COMPOSIÇÃO SECA

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2007 US 61/008397

(73) Titular(es): Rohm and Haas Company

(72) Inventor(es): David Michael Fasano, James Keith Bardman, Karl Allen Bromm

(57) Resumo: PARTÍCULA POLIMÉRICA DE NÚCLEO-CASCA, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA FORNECER OPACIDADE A UMA COMPOSIÇÃO SECA Uma composição incluindo uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca compreende, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dito monômero da casca selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e suas misturas é fornecida. Também fornecida é uma composição incluindo um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tem um parâmetro de interação do meio orgânico-casca calculado, $X_{ps} > 1,15$ e um método para fornecer opacidade a uma composição seca.



“PARTÍCULA POLIMÉRICA DE NÚCLEO-CASCA, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA FORNECER OPACIDADE A UMA COMPOSIÇÃO SECA”

Essa invenção se refere a uma partícula polimérica de núcleo-casca adequada para uso em composições que incluem certo meio orgânico e capaz de produzir níveis úteis de opacidade em composições secas. Mais particularmente essa invenção se refere a uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e a casca incluindo, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso do monômero da casca selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, e suas misturas. Ainda, essa invenção se refere a uma composição que inclui um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e a casca tendo um parâmetro de interação do meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$; e um método para fornecer opacidade a uma composição seca tal como, por exemplo, um revestimento.

Patente US nº 6.384.104 revela partículas de polímero de látex contendo um vazio tendo pelo menos 4% de unidades de monômero reticulador polimerizadas na porção da casca da partícula. Ainda revelado como monômero não iônico adequado útil em preparar o polímero da casca são de zero a 95% de monômeros derivados de ácido (met)acrílico incluindo acrilonitrila e metacrilonitrila. Uma necessidade de longa permanência tem sido a provisão de partículas poliméricas do tipo núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio, adequado para uso em meio orgânico enquanto ainda fornece, quando seco, um nível aceitável de opacidade, a opacidade sendo engendrada pelo vazio. A faixa de polímeros do tipo núcleo-casca previamente revelada não satisfaz essa necessidade. Na presente invenção uma partícula de polímero do tipo núcleo-casca tendo uma composição seleta a qual satisfaz a necessidade é fornecida.

Em um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição que compreende uma partícula polimérica de núcleo-casca, dito núcleo compreendendo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca compreendendo, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dito monômero da casca selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, e suas misturas.

Em um segundo aspecto da presente invenção, é fornecida uma composição que compreende um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, dito núcleo compreendendo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tendo um parâmetro de meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$.

Em um terceiro aspecto da presente invenção, é fornecido um método para fornecer opacidade a uma composição seca que compreende: (a) formar uma composição que compreende um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, dito núcleo, compreendendo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tendo um parâmetro de meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$; (b) aplicar dita composição a um substrato; e (c) secar, ou deixar secar, dita composição aplicada.

A presente invenção se refere a uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca incluindo, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dita casca, monômero selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, e suas misturas. O núcleo da partícula polimérica de núcleo-casca inclui, quando seco, um núcleo tendo pelo menos um vazio capaz de espalhar luz visível, isto é, capaz de fornecer opacidade a uma composição em que ela é incluída. Partículas do tipo núcleo-casca incluindo, quando secas, um ou mais vazios têm sido reveladas em que o vazio foi gerado, por exemplo, por hidrólise completa ou

parcial e dissolução do polímero do núcleo, inchando o polímero do núcleo com ácido, base ou agentes orgânicos não iônicos com colapso restrito subsequente da partícula, e o semelhante. Em uma modalidade preferida a partícula do tipo núcleo-casca é formada por uma polimerização em emulsão aquosa de múltiplos estágios seguida pelo inchamento com uma base. Tais processos de múltiplos estágios são revelados nas patentes US n°s 4.427.836; 4.468.498; 4.469.825; 4.594.363; 4.677.003; 4.910.229; 4.920.160; 4.970.241; 5.157.084; 5.494.971; 5.510.422; 6.139.961; 6.632.531 e 6.896.905; assim como nos pedidos de patente europeia EP 267.726, EP 331.421 e EP 915.108.

Os estágios dos polímeros de múltiplos estágios preferidos da presente invenção incluem o polímero do estágio do núcleo (o “núcleo”), e o polímero do estágio da casca (a “casca”). O núcleo e a casca podem cada, independentemente, incluir mais que um estágio. Pode existir também um ou mais estágios intermediários. Um polímero de estágio intermediário, quando presente, parcialmente ou totalmente encapsula o núcleo e o próprio é parcialmente ou totalmente encapsulado pela casca. O estágio intermediário pode ser preparado conduzindo uma polimerização em emulsão na presença do núcleo.

Os núcleos dos polímeros de múltiplos estágios preferidos são polímeros em emulsão incluem, como unidades polimerizadas, de 5% a 100%, preferivelmente de 20% a 60%, e mais preferivelmente de 30% a 50% em peso, baseado no peso de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico do núcleo e de 0 a 95% em peso, baseado no peso do polímero do estágio do núcleo, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado. Núcleos contendo pelo menos 5% em peso, baseado no peso total do polímero do núcleo, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico irá geralmente resultar em um grau adequado de inchaço. O polímero do núcleo pode ser produzido em um

único estágio ou etapa de polimerização em múltiplos estágios ou pode ser produzido por uma pluralidade de etapas em seqüência. Esse processo também contempla, e inclui no termo “monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico”, o uso de um composto não polimérico contendo pelo menos um grupo de ácido carboxílico o qual é absorvido no polímero do núcleo como uma substituição para o monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico no polímero do núcleo hidrofílico, conforme descrito na patente US nº 4.880.842. Além disso, essa invenção contempla, e inclui no termo “monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico”, o uso de um polímero de núcleo hidrofílico latente o qual contém nenhum monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico, mas o qual é inchável sob hidrólise em um polímero de núcleo hidrofílico conforme descrito na patente US nº 5.157.084.

Monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico adequado útil para produzir o polímero do núcleo inclui monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade ácida tais como monômeros contendo pelo menos um grupo de ácido carboxílico incluindo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acriloxipropiônico, ácido (met)acriloxipropiônico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido ou anidrido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, maleato de monometila, fumarato de monometila, itaconato de monometila e o semelhante. Ácido acrílico e ácido metacrílico são preferidos. Compostos não poliméricos adequados contendo pelo menos um grupo de ácido carboxílico incluem ácidos monocarboxílicos e ácidos dicarboxílicos aromáticos ou alifáticos C.sub 6-C.sub.12, tais como ácido benzóico, ácido m-toluico, ácido p-clorobenzóico, ácido o-acetoxibenzóico, ácido sebácico, ácido octanóico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido láurico e ftalato de monobutila e o semelhante. Monômeros monoetilenicamente insaturados adequados para produzir o polímero de núcleo hidrofílico incluem estireno, alfa-estireno, p-metil

estireno, t-butil-estireno, viniltolueno, etileno, acetato de vinila, cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, (met)acrilonitrila, (met)acrilamida, ésteres de alquenila (C.sub.3-C.sub.20) ou alquila (C.sub.1-C.sub.20) de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, 5 (met)acrilato de butila, (met)acrilato de etil-hexila, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila, (met)acrilato de benzila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de oleíla, (met)acrilato de palmitila, (met)acrilato de estearila e similares.

10 O núcleo, se obtido por um processo de um estágio ou um processo envolvendo vários estágios, tem um tamanho de partícula média de 50 nm a 1,0 microns, preferivelmente de 100 nm a 300 nm, diâmetro em condição não inchável. Se o núcleo é obtido de um polímero pré-formado ou em semente, o polímero em semente preferivelmente tem um tamanho de partícula média de 30 nm a 200 nm.

15 O núcleo pode também opcionalmente conter de 0,1 a 20% em peso, alternativamente de 0,1 a 10% em peso, baseado no peso total do núcleo, de monômero multietilenicamente insaturado, segundo a qual a quantidade usada é geralmente aproximadamente diretamente proporcional à quantidade de monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico usado; 20 em outras palavras, como a quantidade relativa de monômero hidrofílico aumenta, é aceitável aumentar o nível de monômero multietilenicamente insaturado. Alternativamente, o polímero do núcleo pode conter de 0,1 a 60% em peso, baseado no peso total do polímero do núcleo, de butadieno.

25 Monômeros multietilenicamente insaturados adequados incluem co-monômeros contendo pelo menos dois grupos vinilideno polimerizáveis em adição e são ésteres de ácido monocarboxílicos alfa-beta etilenicamente insaturados de álcoois poliídricos contendo 2-6 grupos éster. Tais co-monômeros incluem diacrilatos e dimetacrilatos de alquilenoglicol, tais como, por exemplo, diacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de etileno

glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilato de 1,4-butileno glicol, diacrilato de propileno glicol e dimetacrilato de trietileno glicol, dimetacrilato de 1,3-glicerol, dimetacrilato de 1,1,1-trimetilol propano, diacrilato de 1,1,1-trimetilol etano, trimetacrilato de pentaeritritol, triacrilato de 1,2,6-hexano, pentametacrilato de sorbitol, bis-acrilamida de metileno, bis-metacrilamida de metileno, divinil benzeno, metacrilato de vinila, crotonato de vinila, acrilato de vinila, acetileno de vinila, trivinil benzeno, cianurato de trialila, acetileno de divinila, divinil etano, sulfeto de divinila, divinil éter, divinil sulfona, cianamida de dialila, divinil éter de etileno glicol, ftalato de dialila, divinil dimetil silano, trivinil éter de glicerol, adipato de divinila, (met)acrilatos de dicitlopentenila, (met)acrilatos de dicitlopenteniloxi, ésteres insaturados de monodicitlopentenil éteres de glicol, alil ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos alfa, beta-insaturados tendo insaturação etilênica terminal incluindo metacrilato de alila, acrilato de alila, maleato de dialila, fumarato de dialila, itaconato de dialila e o semelhante.

A casca do polímero de múltiplos estágios inclui, como unidades polimerizadas, de 18 a 50%, preferivelmente de 20% a 45% em peso baseado no peso da casca, monômero selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, e suas misturas. Preferida é (met)acrilonitrila. Estireno é um comonômero preferido. No caso que múltiplas cascas sejam utilizadas, a composição da casca aqui é tomada aqui como uma composição total de todas as cascas. A menos que estabelecido de outra forma, o primeiro estágio das cascas de dois estágios aqui é caracterizado como um revestimento aderente "tiecoat". Em uma modalidade alternativa, a casca ainda inclui, como unidades polimerizadas, de 0,1% a 35% em peso baseado no peso do monômero multietilenicamente insaturado da casca. Monômeros multietilenicamente insaturados adequados são aqueles revelados aqui para uso opcional no polímero da casca.

Os monômeros usados e suas proporções relativas no casca

deveriam ser tais que é permeável a um agente de intumescimento básico ou fixo ou volátil gasoso ou aquoso capaz de inchar o núcleo. A casca pode incluir, como unidades polimerizadas, de 0% a 35%, preferivelmente de 0% a 10%, e mais preferivelmente de 0,1% a 10% em peso baseado no peso da casca, de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade ácida, tais como, por exemplo, ácido (met)acrílico, ácido (met)acriloxipropiônico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido maleico, anidrido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, maleato de monometila, fumarato de monometila, itaconato de monometila, e o semelhante. Ácido (met)acrílico é preferido. Preferivelmente, a proporção de monômero monoetilenicamente insaturado ácido funcional no polímero da casca não excede um terço de sua proporção no polímero da casca.

Um iniciador via radical livre solúvel em água é utilizado na polimerização em emulsão aquosa. Iniciadores via radical livre solúveis em água adequados incluem peróxido de hidrogênio, peróxido de terc-butila, persulfatos de metal alcalino, tais como persulfato de sódio, potássio e lítio, persulfato de amônia, e misturas de tais iniciadores com um agente redutor. Agentes redutores incluem, sulfetos, tais como metabissulfeto, hidrossulfeto e hipossulfeto de metal alcalino, sulfoxilato de formaldeído de sódio, e açúcares redutores tais como ácido ascórbico e ácido isoascórbico. A quantidade de iniciador é preferivelmente de 0,01% a 3% em peso, baseado na quantidade total de monômero e em um sistema redox a quantidade de agente redutor é preferivelmente de 0,01% a 3% em peso baseado na quantidade total de monômero. A temperatura pode estar na faixa de cerca de 10°C a 100°C. No caso dos sistemas de persulfato, a temperatura está preferivelmente na faixa de 60°C a 90°C. Nos sistemas redox, a temperatura está preferivelmente na faixa de 30°C a 45°C. O tipo e quantidade de iniciador podem ser os mesmos ou diferentes nos vários estágios da polimerização em múltiplos estágios.

Um ou mais emulsificantes, ou tensoativos não iônicos ou

aniônicos, podem ser usados, ou sozinho ou juntos. Exemplos de emulsificantes não iônicos adequados incluem tertcoctilfenoxietilpoli(39)-etoxietanol, dodecilo xipoli(10)etoxietanol, nonilfenoxietil-poli(40)etoxietano, monooleato de polietileno glicol 2000, óleo de rícino etoxilado, aluil ésteres

5 fluorados e alcóxilados, monolauratos de polioxietileno sorbitano (20), monococato de sacarose, di(2-butil)fenoxipoli(20)etoxietanol, copolímero enxertado de acrilato de hidroxietilcelulosepolibutíla, copolímero enxertado de óxido de polialquilenos de dimetil silicone, copolímeros em bloco de acrilato de polibutíla de óxido de polietileno, copolímeros em bloco de óxido

10 de propileno e óxido de etileno, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol etoxilado com 30 moles de óxido de etileno, N-polioxietileno(20)]lauramida, N-lauril-N-polioxietileno(3)amina e poli(10)etileno glicol dodecil tioéter. Exemplos de emulsificantes aniônicos incluem lauril sulfato de sódio, dodecilbenzenossulfonato de sódio, estearato de potássio, dioctil

15 sulfossuccinato de sódio, dodecildifenilóxido dissulfonato de sódio, sal de sulfato de nonilfenoxietilpoli(1)etoxietil amônio, sulfonato de estireno de sódio, dodecil alil sulfossuccinato de sódio, ácido graxo de óleo de linhaça, sais de amônio ou sódio de fosfato ésteres de nonifenol etoxilado, octoxinol-1,3-sulfonato de sódio, cocoil sarcosinato de sódio, sulfato de 1-alcóxi-2-

20 hidroxipropila de sódio, sulfonato de alfa-olefina (C.sub.14-C.sub.16) de sódio, sulfatos de hidroalcanóis, N-(1,2-dicarbóxi etil)-N-octadecilsulfossuccinamato de tetrassódio, N-octadecilsulfossuccinamato de dissódio, sulfossuccinato de aluilamido polietóxi de dissódio, nonilfenol de meio-éster etoxilado de dissódio de ácido sulfossuccínico e o sal de sódio de

25 sulfato de terc-octilfenoxietoxipoli(39)-etoxietila. Um ou mais tensoativos são geralmente usados em um nível de 0% a 3% baseado no peso do polímero de múltiplos estágios. Um ou mais tensoativos podem ser adicionados antes da adição de qualquer carga de polímero, durante a adição de uma carga de monômero ou uma combinação do mesmo.

A relação em peso de núcleo para um estágio intermediário, se presente, está tipicamente na faixa de 1:0,5 a 1:10, preferivelmente de 1:1 a 1:7. A relação em peso de núcleo para casca está tipicamente na faixa de 1:5 a 1:20, preferivelmente na faixa de 1:8 a 1:15.

5 A quantidade de polímero da casca é tipicamente tal como para fornecer um tamanho de partícula total do polímero de múltiplos estágios de 70 nm a 4,5 microns, preferivelmente de 100 nm a 3,5 microns, mais preferivelmente de 200 nm a 2,0 microns, em condição não enchida (isto é, antes de qualquer neutralização aumentar o pH para cerca de 6 ou mais) se o
10 polímero da casca é formado em um único estágio ou em uma pluralidade de estágios. Quando o polímero do núcleo hidrofílico é totalmente encapsulado, ele não titula com bases de metal alcalino sob condições analíticas por 1 hora e em temperatura ambiente. A extensão da encapsulação pode ser determinada removendo amostras durante o curso da polimerização da casca e
15 titulando com hidróxido de sódio.

 O vazio das partículas de polímero de látex é preferivelmente produzida enchendo o núcleo contendo ácido com um agente de inchação básico aquoso que permeia a casca e expande o núcleo. Essa expansão pode envolver imersão parcial da periferia externa do núcleo nos poros da periferia
20 interna da casca e também alargamento parcial ou intumescimento da casca e a partícula inteira total. Quando o agente de intumescimento é removido secando, o inchamento do núcleo desenvolve um microvazio, a extensão da qual depende da resistência da casca para restauração para seu tamanho anterior. Agentes de intumescimento adequados para o núcleo incluem, por
25 exemplo, amônia, hidróxido de amônio, hidróxidos de metal alcalino (tal como hidróxido de sódio), e aminas alifáticas inferiores voláteis (tais como trimetilamina e trietilamina). A etapa de intumescimento pode ocorrer durante qualquer das etapas de polimerização da casca de múltiplos estágios, entre quaisquer das etapas de polimerização em estágio, ou no final do processo de

polimerização em múltiplos estágios. Fornecendo o polímero de emulsão de múltiplos estágios, monômero e agente de intumescimento sob condições segundo a qual não existe nenhuma polimerização substancial do monômero podem aumentar a extensão do intumescimento do polímero de emulsão de múltiplos estágios conforme é ensinado nas patentes US 6.020.435 e 6.252.004.

Em uma modalidade a composição da presente invenção inclui uma partícula polimérica casca-núcleo e um meio orgânico tendo um parâmetro de interação da casca-meio orgânico, $X_{PS} > 1,15$, preferivelmente $> 1,25$. O parâmetro de interação da casca-meio orgânico, X_{PS} , é o parâmetro de interação calculado entre a composição do polímero da casca da partícula polimérica de núcleo-casca e o meio orgânico; é uma medição da capacidade de inchaço ou, no extremo, a solubilidade, do polímero da casca no meio orgânico. Valores maiores de X_{PS} correspondem a menor capacidade de inchaço. Sem ser limitado por uma teoria particular, acredita-se que valores maiores de X_{PS} correspondem a níveis maiores de integridade da partícula polimérica de núcleo-casca em composições incluindo as partículas poliméricas núcleo-casca dessa invenção e um meio orgânico e, por meio disso, fornecem níveis maiores desejados de opacidade em composições secas. O meio orgânico pode incluir um ou mais compostos orgânicos tais como, por exemplo, hidrocarbonetos saturados alifáticos ou acíclicos incluindo de 0% a 3%, em peso baseado no peso do meio orgânico, compostos aromáticos no caso de uma casca incluindo 20% em peso de AN copolimerizado, níveis maiores de solvente aromático podem ser incluídos no meio orgânico quando nível de AN copolimerizado é maior, em cada caso consistente com o parâmetro de interação da casca:meio orgânico calculado, $X_{PS} > 1,15$, preferivelmente $> 1,25$. O meio orgânico pode ser fornecido independentemente, como o meio no qual outras composições são dissolvidas ou dispersas, ou suas combinações. Em certas modalidades preferidas

soluções de polímero, outras que a partícula polimérica de núcleo-casca dessa invenção, em solventes de hidrocarboneto são empregadas, tais como, por exemplo, soluções de polímero alquídico, polímero alquídico de óleo particularmente longo. Em composições incluindo a partícula polimérica de
5 núcleo-casca e um meio orgânico a relação em peso de partícula polimérica de núcleo-casca (base sólida)/meio orgânico é tipicamente de 1/99 a 99/1, mais tipicamente de 2/98 a 50/50, e ainda mais tipicamente de 3/97 a 25/75.

Em uma modalidade da presente invenção, são fornecidas certas composições incluindo a partícula polimérica de núcleo-casca da
10 invenção, opcionalmente um meio orgânico, e, ainda opcionalmente uma partícula inorgânica, cujas composições podem revelar utilidade, por exemplo, como composições de proteção solar ou como composições de revestimento. A quantidade de partículas inorgânicas incluídas em uma composição de revestimento aquosa é de 0 a 95% em volume, baseado no
15 volume seco total da composição e partículas inorgânicas. Tipicamente, a composição de revestimento, quando usada para preparar revestimentos secos, tem um nível de sólidos na faixa de 20 a 50% em volume, baseado no volume da composição. Uma faixa de viscosidade adequada para tais composições é de 50 a 130 unidades de Krebs (KU), preferivelmente de 70 a 120 JU, e mais
20 preferivelmente de 90 a 110 KU.

Partículas inorgânicas incluem: óxidos de metal tais como óxido de zinco, óxido de cério, óxido de estanho, óxido de antimônio, óxido de zircônio, óxido de cromo, óxido de ferro, óxido de chumbo, óxido de alumínio, óxido de silício, dióxido de titânio, sulfeto de zinco, litopona,
25 carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, mica, argila, argila calcinada, feldspar, nefelina sienite, wolastonita, terra diatomácea, silicatos de alumina, e talco. Em uma modalidade, as partículas inorgânicas podem ter um tamanho de partícula a qual é de 10 a 1000 nm, preferivelmente de 10 a 500 nm. Exemplos de partículas inorgânicas desejadas com um tamanho de

partícula de menos que 1000 nm incluindo óxido de zinco, óxido de silício, dióxido de titânio, e óxido de ferro.

A composição pode opcionalmente conter partículas de pigmento orgânico. Pigmentos orgânicos adequados também incluem pigmentos plásticos tais como pigmentos de conta sólida e microesferas não da presente invenção contendo vazios ou vesículas. Exemplos de pigmentos de conta sólida incluem contas de cloreto de polivinila e poliestireno. Exemplos de pigmentos de microesferas, os quais incluem partículas de polímero contendo um ou mais vazios incluem polímeros opacos RopaqueTM e partículas de polímero vesiculadas, conforme revelado na US 4.427.835; US 4.920.160; US 4.594.363; US 4.469.825; US 4.468.498; US 4.880.842; US 4.985.064; US 5.157.084; US 5.041.464; US 5.036.109; US 5.409.776; e US 5.510.422. Outros pigmentos adequados incluem, por exemplo, partículas expandidas de cloreto de vinila/acrilonitrila ExpancelTM 551 DE20 (Expancel Inc. Duluth Georgia), partículas de silicato de sódio-potássio-alumínio Sil-CellTM 35/34 (Sibrico Corporation, Hodgkins IL); copolímero de cloreto de polivinildeno revestido com CaCO₃ DualiteTM 27 (Pierce and Stevens Corporation, Buffalo NY); partículas esféricas de cerâmica FillitteTM 150 (Trelleborg Fillite Inc. Norcross GA); partículas de cal de soda MicrobeadsTM 4A (Cataphote Inc.); partículas de vidro oco SphericellTM (Potter Industries Inc. Valley Forge PA); esferas de vidro oco EccosphereTM (New Metals & Chemicals Ltd; Essex England); esferas ocas de cerâmica Z-lightTM Sphere W-1200 (3M St. Paul MN.); bolhas de vidro ScotchliteTM K46 (3M Bt. Paul MN.); partículas de polietileno VistamerTM UH 1500; e partículas de polietileno VistamerTM HD 1800 (Fluoro-Seal Inc., Houston TX).

As composições incluindo partículas são preparadas por técnicas as quais são bem conhecidas na técnica de revestimento. Primeiro, as partículas inorgânicas são tipicamente bem dispersas em um meio sob alto

cisalhamento tal como é fornecido pelo misturador COWLES®. Então, as partículas poliméricas de núcleo-casca são adicionadas sob baixa agitação de cisalhamento ao longo com outros adjuvantes do revestimento conforme desejado. A composição pode ainda conter polímero de solução de formação sem película ou de formação com película, e adjuvantes de revestimentos convencionais tais como, por exemplo, secantes, plastificantes, agentes de cura, neutralizantes, espessantes, modificadores de reologia, biocidas, agentes antiespumantes, absorvedores de UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizantes de luz ou calor, agentes quelantes, colorantes, ceras, repelentes de água, e antioxidantes.

Métodos de aplicação de revestimentos convencionais tais como, por exemplo, métodos de escovação, rolo e pulverização tais como, por exemplo, pulverização por ar-atomizado, pulverização por auxílio de ar, pulverização sem ar, pulverização por baixa pressão em alto volume, e pulverização sem ar auxiliada por ar podem ser usadas para aplicar a composição dessa invenção. Adicionalmente, para alguns sistemas, outras técnicas de aplicação podem ser usadas para aplicar a composição, tais como, pistola para calafetação, revestidores por rolo, e certos revestidores por cortina. A composição de polímero aquosa pode ser vantajosamente aplicada a substratos tais como, por exemplo, plástico, madeira, metal, superfícies impressas, superfícies previamente pintadas, superfícies pintadas desgastadas, vidro, papel, cartolina, couro, compósitos e substratos cementícios. Secagem é tipicamente deixada proceder sob condições ambientes tais como, por exemplo, a 0°C a 35°C, mas pode ser acelerada com temperaturas mais altas, fluxo de ar, baixa umidade, energia actínio tais como, por exemplo, feixe de elétron, UV, visível, infravermelha, ou radiação de microondas, ou energia sônica.

Abreviações:

SDS = dodecilbenzeno sulfonato de sódio (23%)

LOFA = ácido graxo de óleo de linhaça

ALMA = metacrilato de alila

STY = estireno

AN = acrilonitrila

5 EDTA = etileno diamina ácido tetraacético, sal de tetrassódico

t-BHP = hidroperóxido de terc-butila

IAA = ácido isoascórbico

DVB = Divinil benzeno (80%)

NaOH = hidróxido de sódio (50% em água)

10 Água DI = água deionizada

POLÍMERO DO NÚCLEO A Um polímero do núcleo A

foi preparado de acordo com o procedimento dos exemplos 1 a 16 na patente US nº 6.020.435. A dispersão filtrada tinha um teor de sólidos de 32,0% e um tamanho de partícula médio de 140 nm.

15 EXEMPLO COMPARATIVO A Um frasco de fundo redondo de quatro gargalos, de 5 litros foi equipado com agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador de refluxo. Água deionizada, 940 g, foi adicionada a uma caldeira e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Para a caldeira aquecida foi adicionado 4,8 g de

20 persulfato de sódio dissolvido em 30 g de água deionizada. Isso foi imediatamente seguido por 281,3 g de polímero do núcleo A. Uma emulsão de monômero (ME I) a qual foi preparada misturando 370 g de água deionizada, 18,0 g de SDS, 866,2 g de STY, 189,0 g de AN, 6,3 g de LOFA, e 3,2 g de ALMA foram adicionados a caldeira em uma taxa de 6,0 g/min em

25 uma temperatura de 78°C. Dois minutos após o início da alimentação de ME I para a caldeira, uma solução de 12,6 g de ácido acrílico misturado com 30 g de água deionizada foi adicionada a caldeira. Após 45 minutos de adicionar do ME I à caldeira a taxa de alimentação foi aumentada para 25 g/min e uma mistura de 1,2 g de persulfato de sódio dissolvido em 90 g de água deionizada

foi co-alimentada para a caldeira em uma taxa de 1,6 g/min. A temperatura da mistura de reação foi deixada para aumentar para 92°C. Sob finalização do ME I e co-alimentação, uma solução de 0,02 g de sulfato ferroso dissolvido em 20 g de água deionizada foi misturado com uma solução de 0,02 g de EDTA dissolvido em duas gramas de água deionizada. Essa mistura foi adicionada para a caldeira junto com uma solução separada de 1,0 g de IAA dissolvida em 20 g de água deionizada. A porção foi então mantida a 90°C por 15 minutos. Uma segunda emulsão de monômero (ME II) a qual foi preparada misturando 85 g de água deionizada, 2,4 g de SDS, 189,0 g de STY, e 3,0 g de 4-hidróxi TEMPO foram adicionados para a caldeira em uma taxa de 45 g/min junto com 200 g de água deionizada aquecida. Uma solução de 38,5 g de NaOH (50%) em 750 g de água deionizada aquecida foi então adicionada à caldeira ao longo de dez minutos. A porção foi então mantida por cinco minutos a 85°C. Uma solução de 1,8 g de t-BHP misturado com 35 g de água deionizada foi então adicionada à caldeira e uma solução de 0,96 g de IAA misturado com 60 g de água deionizada foi co-alimentada para a caldeira em uma taxa de 3,0 g/min. Após finalização da co-alimentação de IAA a porção foi resfriada para temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo formado. O látex final tinha um teor de sólidos de 32,2%.

EXEMPLOS 1-8. Polímeros de núcleo-casca dos exemplos 1-8 foram preparados de acordo com o processo do exemplo comparativo A com a exceção que as composições da emulsão de monômero ME I foi variada e o teor de sólidos final varou conforme apresentado na tabela 1.1. Adicionalmente, no exemplo 8 a composição da emulsão de monômero ME II tinha 85 g de água deionizada, 2,4 g de SDS, 181,0 g de STY, 10,0 g de DVB (80%), e 3,0 g de 4-hidróxi TEMPO.

Tabela 1.1 Composições de ME 1 e teor de sólidos final dos exemplos 1-8

Exemplo	Composição de ME 1	Teor de sólidos finais (% em peso)
1	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 803,2 g STY, 252,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,5
2	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 740,2 g STY, 315,0 g NA, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,5
3	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 677,2 g STY, 378,0 g NA, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,6
4	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 614,2 g STY, 440,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	32,4
5	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 551,2 g STY, 504,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALIVIA	31,8
6	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 488,3 g STY, 567,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,8
7	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 425,2 g STY, 630,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,6
8	370 g Água deionizada, 18,0 g SDS, 803,2 g STY, 252,0 g AN, 6,3 g LOFA, e 3,2 g ALMA	31,8

EXEMPLO COMPARATIVO B. Um frasco de fundo redondo de quatro vias de 5 litros foi equipado com agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador de refluxo. Água deionizada, 940 g, foi adicionada a uma caldeira e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Para a caldeira aquecida foi adicionado 4,8 g de persulfato de sódio dissolvido em 30 g de água deionizada. Isso foi imediatamente seguido por 281,3 g de polímero do núcleo preparado no exemplo nº1. Uma emulsão de monômero (ME I) a qual foi preparada misturando 90 g de água deionizada, 6,0 g de SDS, 84,6 g de MMA, 5,4 g de MAA glacial, 36,0 de AN e 54,0 g de STY foram adicionados a caldeira em uma taxa de 4,8 g/min em uma temperatura de 78°C. Sob finalização de ME I, uma segunda emulsão de monômero 9ME II) a qual foi preparada misturando 280 g de água deionizada, 12,0 g de SDS, 753,3 g de estireno, 162 g de AN, 5,4 g de LOFA e 2,7 g de ALMA foram adicionados à caldeira durante 60 minutos junto com uma mistura de co-alimentação de 1,2 g de persulfato de sódio dissolvido em 90 g de água deionizada. A temperatura da mistura de reação foi deixada aumentar para 92°C. Sob finalização do ME II e co-alimentação, uma solução de 0,02 g de sulfeto ferroso dissolvido em 20 g de

água deionizada foi misturada com uma solução de 0,02 g de EDTA dissolvido em duas gramas de água deionizada. Essa mistura foi adicionada à caldeira junto com uma solução separada de 1,0 g de IAA dissolvida em 20 g de água deionizada. A porção foi então mantida a 90°C por 15 minutos. Uma terceira emulsão de monômero (ME III) a qual foi preparada misturando 70 g de água deionizada, 2,0 g de SDS, 162,0 g de estireno, e 2,4 g de 4-hidróxi TEMPO foram adicionados para a caldeira em uma taxa de 45 g/min. Uma solução de 31,9 g de NaOH (50%) em 750 g de água deionizada aquecida foi então adicionada à caldeira durante dez minutos. A porção foi então mantida por cinco minutos a 85°C. Uma solução de 1,8 g de t-BHP misturado com 35 g de água deionizada foi então adicionada à caldeira e uma solução de 0,96 g de IAA misturado com 60 g de água deionizada foi co-alimentada para a caldeira em uma taxa de 3,0 g/min. Após finalização da co-alimentação de IAA a porção foi resfriada para temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo formado. O látex final tinha um teor de sólidos de 32,7%.

EXEMPLOS 9-13 E EXEMPLO COMPARATIVO C Polímeros do núcleo-casca dos exemplos 9-13 e exemplo comparativo C foram preparados de acordo com o processo do exemplo comparativo B com a exceção das composições da emulsão de monômero ME II foi variada e o teor de sólidos final variou conforme apresentado na tabela 9.1.

Tabela 9.1 Composições de ME II e teor de sólidos final para exemplos 9-13 e exemplo comparativo C

Exemplo	Composição de ME II	Teor de sólidos final (% em peso)
9	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 699,3 g STY, 216,0 g AN, 5,4 g LOFA, e 2,7 g ALMA	32,8
10	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 645,3 g STY, 270,0 g AN, 5,4 g LOFA, e 2,7 g ALMA	33,1
11	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 504,9 g STY, 410,4 g AN, 5,4 g LOFA, e 2,7 g ALMA	31,5
12	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 429,3 g STY, 486,0 g AN, 5,4 g of LOFA, e 2,7 g ALMA	33,0
13	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 321,3 g STY, 594,0 g AN, 5,4 g LOFA, e 2,7 g ALMA	34,7

Comp. C	280 g água deionizada, 12,0 g SDS, 267,3 g STY, 648,0 g AN, 5,4 g LOFA, e 2,7 g ALMA	26,7
---------	--	------

EXEMPLO 14 – Preparação de composições de revestimento

Preparação de uma composição de revestimento sem pigmento de solvente de origem em alquídico. Para um recipiente de moagem com água resfriada os seguintes ingredientes foram adicionados e misturados sob alto cisalhamento (3.000 rpm) por 15 minutos usando uma lâmina de mistura do tipo Cowles. A temperatura da moagem foi mantida abaixo de cerca de 30°C durante todo o processo.

Tabela 14.1 Fraca formulação aromática

Material	Quantidade (g)
Beckosol TM 10-060	469,5
Espíritos minerais sem odor	52,0
Bentone TM 38	4,3
Anti-Terra TM -U	2,1
Mistura por 5 minutos	
Kelecin TM F	8,5
Cobalto Nap-All TM 6%	2,8
Cálcio Nap-All TM 4%	5,5
Zircônio Hex-Cem TM 6%	3,1
Skino TM #2	2,7
Tolueno	0,0
Álcoois minerais inodoros	58,8

Para algum teste uma quantidade de espíritos minerais sem odor (“OMS”) foi removida e substituída com um peso igual de tolueno. Tolueno foi usado em um nível de 3% e 10% baseado na quantidade total de solvente na formulação incluindo o que é adicionado via outros minerais.

Ordem de adição para composições de revestimento pigmentadas com alquídico: procedimento de revestimento com alquídico sem pigmento foi o mesmo sem pigmentos extensores e TiO₂.

Moagem.

1. Aglutinante, OMS, BentoneTM 38, e Anti-Terr-U foram pesados em um recipiente de moagem e misturados a 1500 rpms por 5 minutos.;

2. KelecinTM F, TiO₂, e os extensores foram adicionados

individualmente e moídos a 300 rpms por 15 minutos.

Assentamento

3.O aglutinante e todos os outros ingredientes (OMS, Cobalto Nap-Al1TM 6%, Cálcio Nap-Al1TM 4%, Zircônio Hex'Centm 6%, e o último
5 OMS) foram adicionados. Também adicionadas as partículas poliméricas do núcleo-casca ao mesmo tempo, na ordem de adição para a formulação. Deixe a mistura por outros 15 minutos a 3000 rpms para boa incorporação. Reserve por várias horas para desaeração.

Beckosortm e KelecinTM são marcas registradas de Reichhold,
10 Inc. BentoneTM é uma marca registrada de ConocoPhillips Co., Anti-terraTM é uma marca registrada de Byk, Inc. NapAl1TM e HexCemTM são marcas registradas de OMG Americas, Inc.

Preparação de composições de revestimento incluindo partículas poliméricas do núcleo-casca. Alíquotas das composições de
15 revestimento sem pigmento de alquídico acima foram colocadas em jarras de vidro. A quantidade de revestimento sem pigmento de alquídico para os sólidos de partícula polimérica de núcleo-casca foi ajustada e mantida dentro dos experimentos. Para a maioria dos estudos a relação de sólidos de resina alquídico para sólidos de polímero opaco era 85:15 em peso. Emulsões de
20 partícula polimérica de núcleo-casca foram adicionadas com boa mistura. Um propelente de três lâminas de laboratório padrão foi usado. A velocidade foi ajustada para a velocidade máxima a qual não incorporou ar na tinta. Tempo de mistura era pelo menos 10 minutos. Amostras foram deixadas equilibrar pelo menos durante a noite antes do teste. Algumas tintas foram submetidas
25 ao envelhecimento por calor a 50°C por vários períodos de tempo, usualmente 10 ou 30 dias.

EXEMPLO 15 – Avaliação das composições de revestimento. Retiradas foram feitas com uma barra 7 mil Dow em uma tabela de opacidade Leneta 5C e deixado completamente secar antes de medir a refletância com

um refletômetro de 45/0° de guia de cor Byk-Gardner. Refletância de Y foi registrada (Y). Espessura da película do gráfico e o gráfico com a película aplicada foi medida usando um comparador de dígito Mitutoyo eletrônico. A diferença nessas medições era a espessura da película (T). A seguinte equação
 5 foi usada para calcular o espalhamento da partícula polimérica de núcleo-casca contendo tintas por espessura da película em mil: $S = (Y/(100-Y))/T$. Colapso por envelhecimento por calor é calculado baseado no espalhamento antes e após envelhecimento por calor. Na tabela 15.1, a composição do meio orgânico era 97% de OMS, 13% de tolueno, em peso. Na tabela 15.2 a
 10 composição do meio orgânico era 100% de OMS, em peso.

Tabela 15.1 Avaliação das composições de revestimento

Partícula polimérica de núcleo-casca do exemplo	Variáveis principais	Desempenho do revestimento							
	Nível de casca em NA, em peso	Revestim. aderente de AN, em % em peso	Espalha-mento inicial	Brilho inicial 20°	Índice de amarelo	Colapso por envelhec. por calor	Brilho por envelhec. Por calor 20°	Índice de amarelo do envelhec. por calor	Viscos. do envelh. por calor (1-baixo, 5-sólido)
Comp. A	15	Nenhum TC	0,78	69	8,4	-16%	1	10,9	3
1	20	Nenhum TC	0,91	74	8,8	9%	4	10,6	2
2	25	Nenhum TC	0,87	64	8,9	-6%	9	10,6	2
8	20	Nenhum TC	0,89	77	8,7	-4%	34	10,2	3
3	30	Nenhum TC	0,71	65	9,4	19%	66	10,8	2
4	35	Nenhum TC	0,77	73	9,5	-1%	75	10,8	2
5	40	Nenhum TC	0,74	64	9,9	-1%	69	11,4	2
6	45	Nenhum TC	0,53	72	10,7	-3%	75	12,8	2
7	50	Nenhum TC	0,44	51	11,8	0%	47	14,5	1
11	35	20	0,70	72	9,6	-16%	16	11,7	2
Comp. B	15	20	0,85	73	9,0	-40%	1	12,6	4
10	25	20	0,93	71	8,9	-5%	9	10,7	3
9	20	20	0,96	58	9,0	-8%	2	10,8	3
12	45	20	0,72	78	9,7	-3%	57	11,6	3
13	55	20	0,41	53	11,3	-9%	51	13,8	2
Comp. C	60	20	0,10	56	13,6	-37%	12	16,6	2

85 partes de alquídico, 15 partes de polímero do núcleo-casca, em peso

Partícula polimérica de núcleo-casca do exemplo	Variáveis principais	Desempenho do revestimento							
	Nível de casca em NA, em peso	Revestim. aderente de AN, em % em peso	Espalha-mento inicial	Brilho inicial 20°	Índice de amarelo	Colapso por envelhec. por calor	Brilho por envelhec. Por calor 20°	Índice de amarelo do envelhec. por calor	Viscos. do envelh. por calor (1-baixo, 5-sólido)
Comp. A	15	Nenhum TC	0,38	47	11,9	-6%	18	14,0	2
1	20	Nenhum TC	0,38	39	12,0	-1%	21	14,0	3
2	25	Nenhum TC	0,41	46	11,8	-3%	29	13,9	2
8	20	Nenhum TC	0,39	42	12,2	9%	24	14,3	3
3	30	Nenhum TC	0,37	61	12,1	-4%	57	14,0	1
4	35	Nenhum TC	0,37	63	12,2	1%	62	13,8	1
5	40	Nenhum TC	0,34	54	12,3	5%	50	14,5	1
6	45	Nenhum TC	0,26	67	12,9	-5%	64	14,9	1
7	50	Nenhum TC	0,23	53	13,9	-13%	46	15,1	1
11	35	20	0,33	58	12,3	-12%	81	14,6	1
Comp. B	15	20	0,45	45	12,3	-26%	21	14,0	1
10	25	20	0,40	56	11,9	8%	37	14,1	1
9	20	20	0,39	40	12,2	-15%	23	15,2	1

12	45	20	0,37	49	11,9	-21%	37	15,4	1
13	55	20	0,19	38	13,6	-26%	29	16,9	1
Comp. C	60	20	0,05	55	14,5	-29%	60	18,0	1

92 partes de alquidico, 8 partes de polímero do núcleo-casca, em peso.

Tabela 15.2 Avaliação das composições de revestimento

Partícula polimérica de núcleo-casca do exemplo	Variáveis principais Nível de casca em NA, em peso	Desempenho do revestimento							
		Revestim. aderente de AN, em % em peso	Espalha-mento inicial	Brilho inicial 20°	Índice de amarelo	Colapso por envelhec. por calor	Brilho por envelhec. por calor 20°	Índice de amarelo do envelhec. por calor	Viscos. do envelh. por calor (1-baixo, 5-sólido)
1	20	Nenhum TC	0,80	54	9,1	6%	2	10	2
8	20	Nenhum TC	0,97	47	9,6	0%	5	11	3
4	35	Nenhum TC	0,73	45	10,6	-6%	75	12	2
7	50	Nenhum TC	0,42	31	12,9	-10%	32	14	1
9	20	20	0,84	26	9,9	-13%	9	11	2
11	38	20	0,66	53	10,8	3%	8	12	3
12	45	20	0,75	53	10,7	-7%	20	12	3
13	55	20	0,41	19	12,5	-9%	51	15	2
Comp. C	60	20	0,10	27	15,5	-38%	3	17	2

85 partes de alquidico, 15 partes de polímero do núcleo-casca, em peso

Partícula polimérica de núcleo-casca do exemplo	Variáveis principais Nível de casca em NA, em peso	Desempenho do revestimento							
		Revestim. aderente de AN, em % em peso	Espalha-mento inicial	Brilho inicial 20°	Índice de amarelo	Colapso por envelhec. por calor	Brilho por envelhec. por calor 20°	Índice de amarelo do envelhec. por calor	Viscos. do envelh. por calor (1-baixo, 5-sólido)
1	20	Nenhum TC	0,40	31	12,8	-18%	47	14	2
8	20	Nenhum TC	0,37	36	13,1	6%	51	14	2
4	35	Nenhum TC	0,37	52	13,3	-4%	71	14	2
7	50	Nenhum TC	0,20	39	14,7	-10%	72	16	2
9	20	20	0,45	56	12,3	-8%	76	13	1
11	38	20	0,31	46	13,3	0%	69	15	2
12	45	20	0,36	58	13,3	-15%	69	15	2
13	55	20	0,19	22	14,6	-29%	42	17	2
Comp. C	60	20	0,04	30	15,8	-13%	65	17	2

92 partes de alquidico, 8 partes de polímero do núcleo-casca, em peso

EXEMPLO 16 Cálculo do parâmetro de interação-solubilidade

Exemplo: copolímero em um solvente binário

Subscrito:

5 Polímero: P para polímero ou copolímero

a, b, etc, para monômeros individuais

Solvente: S para solvente ou misturas de solventes

m, n, etc. para solventes individuais

X_{PS} aqui foi calculado como se segue; w é uma fração em peso.

10
$$XPS = w_a w_m X_{am} + w_a w_n X_{an} + w_b w_m X_{bm} + w_b w_n X_{bn} - w_a w_b X_{ab} - w_m w_n X_{mn}, (1),$$
 onde os parâmetros de interação individuais são fornecidos por

$$X_{ij} = V_0 (\delta_i - \delta_j)^2 / (RT)$$

onde δ_i é o parâmetro de solubilidade Hildebrand $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ de cada monômero individual ou solvente e V_0 é tomado como $100 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Equação 1 pode ser colapsada para um sistema com poucos monômeros ou solventes e igualmente poderia ser expandida para incluir um número maior.

5 Parâmetros de solubilidade são revelados, por exemplo, em "Polymer Handbook"; 4ª edição; J. Brandrup, E.H. Immergut, e E.A. Grulke, Editores; John Wiley and Sons; 1999. Sec.VII/ páginas 688-711.

Valores de Hildebrand para os solventes Exxon (SolvessoTM 100, SolvessoTM 150, and SolvessoTM 200) foram calculados do valor de
10 Kauri-Butanol nas notas do produto para esses materiais. Valores de Hildebrand foram calculados da seguinte equação:

$$\text{Valor de Hildebrand} = 0,020 \text{ KB} + 6,937$$



EXEMPLO 17 – Avaliação das composições de revestimento

Tabela 17.1 Avaliação das composições de revestimento incluindo vários meios orgânicos

Parâmetros de interação-solubilidade (X)																	
	Solvente		Monômero-Solvente		Fração de AN em estireno – processo de revestimento aderente (revestimento aderente e casca)												
	% x	δx	χOX	χSx	χAx	0,00	0,05	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
						X _{ps}											
27% misturado com OMS	0,27	7,50	0,00	0,44	10,72				1,40			2,49					
Alcoois minerais sem odor	0,27	7,90	0,03	0,25	9,66				1,30			2,35					
Shellsol 16	0,27	8,70	0,25	0,03	7,71				1,10			2,08					
Solvesso 100 (Aromatic 100)	0,27	8,70	0,25	0,03	7,71				1,10			2,08					
Solvesso 159 (aromatic 150)	0,27	8,80	0,29	0,02	7,48				1,08			2,05					
Solvesso 200 (Aromatic 200)	0,27	8,90	0,34	0,01	7,26				10,6			2,02					
Tolueno						X _{ps}											
Misturas de OMS-tolueno																	
Tolueno 0%	0,00	8,90	0,34	0,01	7,26			1,11	1,40	1,73	2,09	2,49	2,92	3,38	3,88	4,41	4,97
Tolueno 3%	0,03	8,90	0,34	0,01	7,26			1,08	1,36	1,69	2,04	2,43	2,86	3,31	3,81	4,41	4,97
Tolueno 10%	0,10	8,90	0,34	0,01	7,26			0,99	1,27								
Material	δ		Parâmetros de interação				Temp. °C	20									
Estireno	9,1		χAS	6,82													
AN	15,4		χSo	0,44						A – AN							
OMS	7,5		χAo	10,72						S – Estireno							
						Falha				C – Copolímero de AN/estireno							
										o - OMS							
										x – solvente ou mistura de solvente							

Parâmetros de interação-solubilidade (X)																	
	Solvente		χOX	Monômero-Solvente		Fração de AN em estireno – processo de revestimento aderente (revestimento aderente e casca)											
	% x	δx		χSx	χAx	0,00	0,05	0,16	0,20	0,24	0,29	0,33	0,37	0,41	0,46	0,50	0,54
						X _{PS}											
27% misturado com OMS																	
Alcoois minerais sem odor	0,27	7,50	0,00	0,44	10,72				1,40			2,31					
Shellisol 16	0,27	7,90	0,03	0,25	9,66				1,30			2,18					
Solvesso 100	0,27	8,70	0,25	0,03	7,71				1,10			1,92					
(Aromatic 100)																	
Solvesso 159	0,27	8,70	0,25	0,03	7,71				1,10			1,92					
(aromatic 150)																	
Solvesso 200	0,27	8,80	0,29	0,02	7,48				1,08			1,89					
(Aromatic 200)																	
Tolueno	0,27	8,90	0,34	0,01	7,26		X _{PS}		10,6			1,86					
Misturas de OMS-tolueno																	
Tolueno 0%	0,00	8,90	0,34	0,01	7,26		0,44	0,63	1,15	1,40	1,68	1,99	2,31	2,67	3,04	3,45	3,88
Tolueno 3%	0,03	8,90	0,34	0,01	7,26				1,12	1,36	1,64	1,94	2,26	2,61	2,98	3,38	3,81
Tolueno 10%	0,10	8,90	0,34	0,01	7,26				1,03	1,27	1,54	1,83	2,14	2,48	2,85	3,24	3,65
																	4,09
Material	δ	Parâmetros de interação					Temp. °C	20									
Estireno	9,1		χAS	6,82													
AN	15,4		χSo	0,44							A – AN						
OMS	7,5		χAo	10,72							S – Estireno						
						Falha					C – Copolímero de AN/estireno						
											o - OMS						
											x – solvente ou mistura de solvente						

Parâmetros de interação-solubilidade (X)																
	Solvente		Monômero-Solvente		Fração de AN em estireno – processo de revestimento aderente (revestimento aderente e casca)											
	% x	δ_x	χ_{OX}	χ_{Sx}	χ_{Ax}	0,00	0,05	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,60
27% misturado com OMS						X_{PS}										
Alcoois minerais sem odor	0,27	7,50	0,00	0,40	9,72				1,40			2,31				
Shellsol 16	0,27	7,90	0,02	0,22	8,76				1,30			2,18				
Solvesso 100 (Aromatic 100)	0,27	8,70	0,22	0,02	6,99				1,10			1,92				
Solvesso 159 (/aromatic 150)	0,27	8,70	0,22	0,02	6,99				1,10			1,92				
Solvesso 200 (Aromatic 200)	0,27	8,80	0,26	0,01	6,79				1,08			1,89				
Tolueno	0,27	8,90	0,31	0,01	6,58				10,6			1,86				
Misturas de OMS-tolueno						X_{PS}										
Tolueno 0%	0,00	8,90	0,31	0,01	6,58	0,44	0,57	1,01	1,27	1,57	1,90	2,26	2,64	3,06	3,52	4,00
Tolueno 3%	0,03	8,90	0,31	0,01	6,58	0,38	0,55	0,98	1,24	1,53	1,85	2,21	2,59	3,01	3,45	4,00
Tolueno 10%	0,10	8,90	0,31	0,01	6,58				1,15	1,44						
Material	δ	Parâmetros de interação					Temp. °C	50								
Estireno	9,1		χ_{AS}	6,18												
AN	15,4		χ_{SO}	0,40						A – AN						
OMS	7,5		χ_{AO}	9,72						S – Estireno						
						Falha				C – Copolímero de AN/estireno						
										o – OMS						
										x – solvente ou mistura de solvente						

Parâmetros de interação-solubilidade (X)																	
	Solvente		χ_{OX}	Monômero-Solvente		Fração de AN em estireno – processo de revestimento aderente (revestimento aderente e casca)											
	% x	δ_x		χ_{Sx}	χ_{Ax}	0,00	0,05	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60
						X_{ps}											
27% misturado com OMS																	
Alcoois minerais sem odor	0,27	7,50	0,00	0,40	9,72				1,40			2,31					
Shellsol 16	0,27	7,90	0,02	0,22	8,76				1,30			2,18					
Solvesso 100 (Aromatic 100)	0,27	8,70	0,22	0,02	6,99				1,10			1,92					
Solvesso 159 (aromatic 150)	0,27	8,70	0,22	0,02	6,99				1,10			1,92					
Solvesso 200 (Aromatic 200)	0,27	8,80	0,26	0,01	6,79				1,08			1,89					
Tolueno	0,27	8,90	0,31	0,01	6,58				10,6			1,86					
Misturas de OMS-tolueno						X_{ps}											
Tolueno 0%	0,00	8,90	0,31	0,01	6,58	0,40	0,57	1,05	1,27	1,57	1,80	2,10	2,42	2,76	3,13	3,52	3,93
Tolueno 3%	0,03	8,90	0,31	0,01	6,58	0,38	0,55	1,01	1,24	1,53	1,76	2,05	2,37	2,71	3,07		
Tolueno 10%	0,10	8,90	0,31	0,01	6,58				1,15	1,39							
Material	δ	Parâmetros de interação					Temp. °C	50									
Estireno	9,1		χ_{AS}	6,18													
AN	15,4		χ_{So}	0,40													
OMS	7,5		χ_{Ao}	9,72													
						Falha											

REIVINDICAÇÕES

1. Partícula polimérica de núcleo-casca, caracterizada pelo fato de que o núcleo compreende, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca compreende, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dita casca de monômero selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e suas misturas.

2. Partícula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita partícula foi formada por uma polimerização em emulsão aquosa de múltiplos estágios.

3. Partícula de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que dita casca ainda compreende, como unidades polimerizadas, de 0,1% a 35% em peso baseado no peso de dita casca de monômero multietilenicamente insaturado.

4. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, dito núcleo compreendendo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tendo um parâmetro de interação do meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$.

5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que dita partícula foi formada por uma polimerização em emulsão aquosa de múltiplos estágios.

6. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que dita casca compreende, como unidades polimerizadas, de 18% a 50% em peso baseado no peso de dita casca de monômero selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e suas misturas.

7. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que dita casca ainda compreende, como unidades polimerizadas, de 0,1% a 35% em peso baseado no peso de dita casca de monômero multietilenicamente insaturado.

8. Método para fornecer opacidade a uma composição seca, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) formar uma composição que compreende um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, dito núcleo compreendendo quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tem um parâmetro de interação do meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$;

(b) aplicar dita composição a um substrato; e

(c) secar, ou deixar secar, dita composição aplicada.

10 9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que dita partícula foi formada por uma polimerização em emulsão aquosa de múltiplos estágios.

15 10. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que dita casca, compreende, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dita casca de monômero selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e suas misturas.

20 11. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que dita casca ainda compreende, como unidades polimerizadas, de 0,1% a 35% em peso baseado no peso de dita casca de monômero multietilenicamente insaturado.

RESUMO

“PARTÍCULA POLIMÉRICA DE NÚCLEO-CASCA, COMPOSIÇÃO, E, MÉTODO PARA FORNECER OPACIDADE A UMA COMPOSIÇÃO SECA”

- 5 Uma composição incluindo uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca compreende, como unidades polimerizadas, de 18% a 50%, em peso baseado no peso de dito monômero da casca selecionado do grupo que consiste de acrilonitrila, metacrilonitrila, acrilamida, metacrilamida e suas
- 10 misturas é fornecida. Também fornecida é uma composição incluindo um meio orgânico e uma partícula polimérica de núcleo-casca, o núcleo incluindo, quando seco, pelo menos um vazio e dita casca tem um parâmetro de interação do meio orgânico-casca calculado, $X_{PS} > 1,15$ e um método para fornecer opacidade a uma composição seca.