



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

(21) **PI0903403-0 A2**



* B R P I O 9 0 3 4 0 3 A 2 *

(22) Data de Depósito: 29/05/2009
(43) Data da Publicação: 01/06/2010
(RPI 2056)

(51) *Int.Cl.:*

C08L 33/06
C08L 33/10
C08L 33/08
C08J 7/04
C08F 2/22
C08F 20/06

(54) Título: **COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAR A COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO FEITO A PARTIR DA COMPOSIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 03/07/2008 US 61/133982

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

(72) Inventor(es): Edwin H. Nungesser, Yujian You

(57) Resumo: A presente invenção fornece composições aquosas de um ou mais polímeros acrílicos contendo grupo de ácido carboxílico aquoso reticulado com um ou mais metais divalentes tendo um Tg de $\leq 10^{\circ}\text{C}$ e um ou mais oligômeros acrílicos de um peso molecular de 20.000 ou menos e tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de igual ou menor que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso. Além disso, a presente invenção fornece métodos de formar tais composições polimerizando o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico como um primeiro estágio de uma polimerização de multiestágios, seguida pela polimerização do oligômero acrílico no segundo ou estágio subsequente polimerizando os monômeros no segundo ou estágio subsequente na presença de um agente de transferência de cadeia. Preferivelmente, as composições são usadas em aplicações de sensação macia para revestir couro para, por exemplo, móvel para uso doméstico e forro para uso automotivo.



“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAR A COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO FEITO A PARTIR DA COMPOSIÇÃO”

A presente invenção se refere a composições de polímero em emulsão aquosa para uso em produzir revestimentos de sensação macia que exibem baixa pegajosidade e excelente gravação em relevo, tal como para couro, métodos para produzir aquelas composições, revestimentos produzidos das mesmas. Mais particularmente, a presente invenção se refere a composições de polímero acrílico em emulsão aquosa reticulado com um ou mais metais divalentes que ainda compreendem um ou mais oligômeros acrílicos tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de igual a ou menor que o Tg do polímero acrílico em emulsão aquosa, e a métodos para formar tais composições polimerizando o polímero em emulsão aquosa como um primeiro estágio de uma polimerização de multiestágios, seguida pela polimerização do oligômero acrílico no segundo ou um estágio subsequente polimerizando os monômeros no segundo ou um estágio subsequente na presença de um agente de transferência de cadeia.

Polímeros acrílicos em emulsão conhecidos para aplicações de sensação macia, tais como para uso em revestimentos coloridos e revestimentos de base de couro, contêm (met)acrilatos de alquila inferior copolimerizados juntos com co-monômeros funcionais ácidos, tal como ácido acrílico (AA), e são reticulados em suas funções ácidas com zinco para diminuir suas pegajosidades e melhorar seus desempenhos de aplicação. Tentativas de melhorar o nível de zinco em tais polímeros em emulsão melhoram as propriedades de relevo do polímero, especialmente a resistência do revestimento ao rompimento. Entretanto, aumentando o nível de zinco adversamente impacta na maciez do polímero, e a resistência à flexão e sensação macia resultantes nos revestimentos resultantes, eles produzem.

Patente U.S nº 6.471.885, de Chiang et al., revela composições de polímero em emulsão aquosa contendo um copolímero em emulsão de

multiestágios tendo um estágio com uma temperatura de transição vítrea (Tg) de menos que 10°C que contém um ácido carboxílico copolimerizado e o qual tem sido contatado com um óxido, hidróxido ou carbonato de metal divalente, o polímero tendo um segundo estágio com um Tg de mais que 20°C e o qual é
5 preparado na presença de 1 a 15% em peso de um agente de transferência de cadeia. As composições fornecem revestimentos de alguma forma macios e graváveis em relevo para couro. Entretanto, o segundo estágio do copolímero em emulsão aquosa de multiestágios é substancialmente mais duro que o primeiro estágio do polímero em emulsão aquosa e fornece revestimentos que
10 têm a sensação mais dura e/ou que têm flexibilidade inadequada para aplicações de sensação macia. Desejavelmente, a composição poderia ser melhorada para fornecer revestimentos para aplicações de revestimento de couro que demandam revestimentos flexíveis e macios.

Os presentes inventores têm se esforçado para resolver o
15 problema de fornecer copolímeros em emulsão acrílica que fornecem revestimentos de sensação macia e baixa pegajosidade com boas propriedades de gravação em relevo, tais como liberação da placa, resistência ao rompimento e qualidade da impressão, e desempenho físico para uso em couro e substratos flexíveis.

20 **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

A presente invenção fornece composições que compreendem um ou mais oligômeros acrílicos tendo um peso molecular ponderal médio de 20.000 ou menos, preferivelmente 10.000 ou menos, e um ou mais grupos de ácido carboxílico aquosos contendo polímero acrílico tendo uma temperatura
25 de transição vítrea (Tg) de $\leq 10^\circ\text{C}$ (10°C ou menos), ou -50°C ou mais, ou preferivelmente, -20°C ou mais, e que tem sido reticulado com um ou mais metais divalentes, tal como, por exemplo, um polímero que compreendendo o produto da polimerização de um ou mais monômeros acrílicos e de 0,5 a 10% em peso de um ou mais co-monômeros etilenicamente insaturados contendo

grupo de ácido carboxílico, baseado no peso total de monômeros polimerizados para produzir o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, segundo o qual Tg do oligômero acrílico é igual ou menos que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso, preferivelmente, $\geq 10^{\circ}\text{C}$ menor que o polímero acrílico contendo o grupo de ácido carboxílico aquoso. Preferivelmente, o monômero acrílico usado para produzir o polímero acrílico contendo o grupo de ácido carboxílico aquoso são selecionados de acrilato de etila (EA), acrilato de butila (BA), acrilato de etil-hexila (EHA), metacrilato de butila, metacrilato de etil-hexila e misturas dos mesmos.

O polímero acrílico e oligômero acrílico contendo o grupo de ácido carboxílico aquoso podem compreender um copolímero de multiestágios em que o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico é um primeiro estágio e oligômero acrílico é o segundo ou um estágio final. O copolímero de multiestágios pode compreender um ou mais estágios intermediários tendo um Tg maior que aquele do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, tal como, por exemplo, um Tg de 0 a 100°C .

Preferivelmente, o metal divalente resulta da reticulação do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico com um agente de reticulação de metal divalente selecionado do óxido de metal divalente, hidróxido de metal divalente, carbonato de metal divalente, e misturas dos mesmos. Mais preferivelmente, o agente de reticulação de metal divalente é óxido ou hidróxido de zinco.

Além disso, a presente invenção fornece métodos de produzir as composições da invenção, e, ainda, fornece revestimentos produzidos pelas composições da invenção.

Os métodos de formar as composições compreendem polimerizar como um primeiro estágio de uma polimerização de multiestágios uma mistura de monômero em emulsão aquosa contendo um ou mais

monômeros acrílicos e um ou mais monômeros etilenicamente insaturados contendo grupo de ácido carboxílico para formar um polímero contendo grupo de ácido carboxílico tendo um Tg de $\leq 10^{\circ}\text{C}$, seguido em um ou mais segundo ou subsequente estágios adicionando uma segunda mistura de monômero que compreende um ou mais agentes de transferência de cadeia e um ou mais monômeros e polimerizando a segunda mistura de monômero na presença do agente de transferência de cadeia para formar um ou mais oligômeros acrílicos tendo um peso molecular ponderal médio de 10.000 ou menos e um T igual ou menor que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, e adicionando um ou mais agentes de reticulação de metal divalente e reticulando o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico.

Composições da presente invenção podem ser formuladas em composições de revestimento que são aplicadas a, por exemplo, couro, papel, cartolina, papelão, artigos têxteis tecidos, artigos têxteis não tecidos, e plásticos e secos para formar revestimentos sobre aqueles substratos. Preferivelmente, as composições são usadas em aplicações de sensação macia para revestir substratos tais como, por exemplo, móvel para uso doméstico, móvel para uso automotivo, vestimentas e acessórios pessoais.

Composições que compreendem um ou mais oligômeros acrílicos e um ou mais polímeros acrílicos em emulsão aquosa que tem sido reticuladas com um metal divalente, segundo o qual o Tg do oligômero acrílico é igual a ou inferior aquele Tg do polímero em emulsão aquosa podem obter um polímero com baixa pegajosidade e extremamente macio e revestimento produzido com o polímero, tendo boas propriedades de gravação em relevo e desempenho físico, particularmente resistência à flexão. A presente invenção assim permite a provisão de revestimentos de sensação macia, duráveis tendo excelente gravação em relevo, por exemplo, aqueles revestimentos para couro usados para produzir móvel ou forro.

Todas as % citadas são inclusivas e combináveis. Por exemplo, uma proporção ácida em um polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico de 0,5% em peso ou mais, ou 1,0% em peso ou mais, ou 5% em peso ou menos, ou 10% em peso ou menos, inclui faixas de 0,5 a 10% em peso, de 1,0 a 10% em peso, de 0,5 a 5% em peso e de 1,0 a 5% em peso.

A menos de outra forma indicado, todas unidades de pressão são pressão padrão (760 mm/Hg) e de todas unidades de temperatura são temperatura ambiente ~25°C.

Todas frases compreendendo parêntese significam cada ou ambos da matéria e que está no parêntese e sua ausência. Por exemplo, a frase “(co)polímero” inclui, na alternativa, polímero, copolímero e misturas dos mesmos; igualmente, a frase “(met)acrilato” inclui acrilato e/ou metacrilato.

Como usado aqui, a frase “monômero acrílico” deve se referir a qualquer monômero acrílico não iônico, tais como, (met)acrilato de alquila ou arilalquila, alquil (met)acrilamida, (met)acrilonitrila ou suas formas modificadas, tal como, por exemplo, (met)acrilato de alquila alcoxilado; e devem se referir a monômeros acrílicos ácidos, tais como ácido (met)acrílico e (met)acrilamida.

Como usado aqui, a frase “polímero acrílico” ou “oligômero acrílico” devem se referir, respectivamente, a qualquer polímero ou oligômero que é o produto da polimerização de 50% em peso ou mais, baseado no peso total de monômeros usados para formar o polímero, de qualquer monômero acrílico.

Como usado aqui, a frase “aquosa” deve significar água ou água misturada com 50% em peso ou menos, baseado no peso da mistura, de solvente miscível em água.

Como usado aqui, a frase “polímero” deve se referir a qualquer ou todos os polímeros, copolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, pentapolímeros ou hexapolímeros, e também copolímeros randomizados, em

bloco ou enxertados.

Como usado aqui, a menos que indicado de outra forma, a frase “peso molecular” ou “mw” se refere ao peso molecular ponderal médio de um polímero como medido pela cromatografia de permeação em gel (GPC) contra um padrão de poliestireno.

Como usado aqui, a frase “monômero não iônico” significa o resíduo de monômero copolimerizado que não carrega uma carga iônica entre pH = 2 a 13.

Como usado aqui, a frase “baixa pegajosidade” deve se referir a composições as quais, quando secas, formam uma película ou revestimento tendo uma sensação aceitável, não muito pegajosa ao toque.

Como usado aqui, a frase “resina” deve incluir polímeros e copolímeros.

Como usado aqui, a menos que estabelecido de outra forma, a frase “temperatura de transição vítrea” ou “Tg” deve significar temperatura de transição vítrea medida por calorimetria por varredura diferencial (DSC) tomando o ponto de inflexão no termograma como o valor de Tg. No caso de ou um oligômero acrílico ou um polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico de um primeiro estágio que tem um estágio intermediário relativamente duro, o valor de Tg relatado é determinado medindo o DSC do oligômero ou polímero sozinho, ou como produzido separadamente de qualquer outro estágio (s) de um polímero de multiestágios ou como separado do mesmo.

Como usado aqui, a frase “% em peso” deve significar percentual em peso.

O polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso e o oligômero acrílico podem compreender um copolímero de multiestágios tendo o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico como um primeiro estágio e oligômero acrílico como um segundo ou estágio

final. Um polímero de estágio intermediário opcional no copolímero de multiestágios pode compreender um polímero mais duro, por exemplo, um copolímero de metacrilato de metila ou estireno com outros monômeros acrílicos não iônicos. Alternativamente, a composição pode compreender uma
5 mistura de um ou mais polímeros acrílicos contendo grupo de ácido carboxílico aquoso e um ou mais oligômeros acrílicos. A proporção de oligômero acrílico ou estágio de oligômero acrílico de um polímero de multiestágios, respectivamente, pode variar de 5 a 50% em peso do peso total dos sólidos de polímero totais na composição, preferivelmente, 15% em peso
10 ou mais, ou preferivelmente, 30% em peso ou menos.

O polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso contém pelo menos um resíduo copolimerizado de um ou mais monômeros acrílicos não iônicos monoetilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, monômero de éster (met)acrílico de alquila ou alquilarila,
15 incluindo acrilato de metila, acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de decila, metacrilato de metila, metacrilato de butila, (met)acrilato de acetoacetoxietila, (met)acrilato de acetoacetoxipropila, (met)acrilonitrila. O polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico pode ainda compreender pelo menos um resíduo de
20 copolimerização de um ou mais monômeros de vinila não iônicos, tais como, por exemplo, estireno ou estirenos substituídos, por exemplo, α -metil estireno, butadieno, acetato de vinila ou outros ésteres de vinila, monômeros de vinila tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, e N-vinil pirrolidona. O polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico também contém de
25 0,5% em peso a 10% em peso, preferivelmente 1% em peso ou mais, e, preferivelmente, até 5% em peso, de um co-monômero etilenicamente insaturado contendo grupo de ácido carboxílico copolimerizado, baseado no peso do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, tais como, por exemplo, ácido (met)acrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido

fumárico, ácido maleico, itaconato de monometila, fumarato de monometila, fumarato de monobutila, e anidrido maleico.

Preferivelmente, o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico é substancialmente livre de monômeros multietilenicamente insaturados copolimerizados, tais como, por exemplo, metacrilato de alila, ftalato de dialila, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, dimetacrilato de 1,2-etileno glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, e divinil benzeno. Por “substancialmente livre de monômeros multietilenicamente insaturados copolimerizados” aqui significa que níveis menores que 0,1% baseados no peso do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico tal como devem ser vantajosamente introduzidos como impurezas em monômeros monoetilenicamente insaturados não são excluídos da composição de polímero.

Para assegurar que as composições de revestimento da invenção forneçam revestimentos de baixa toxicidade, o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico ou o estágio correspondente de um polímero de multiestágios deve ter, quando não reticulado com o metal divalente, um peso molecular ponderal médio de 200.000 a 10.000.00, preferivelmente 300.000 ou mais, ou, mais preferivelmente, 400.000 ou mais.

Para formar reticulações de metal divalente, o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico é contatado com um óxido, hidróxido ou carbonato de metal divalente em pH de 9 ou menos, preferivelmente, em um pH de 3 ou mais, ou um pH de 6 ou menos e em uma temperatura de 60°C ou menos, ou, preferivelmente, 50°C ou menos, ou, preferivelmente, 35°C ou mais, em uma quantidade maior que 0,2, ou até 1,0 equivalente de metal divalente por equivalente de monômero de ácido carboxílico copolimerizado no polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, preferivelmente 0,7 a 0,95 equivalentes. Quantidades de metal divalente podem ser aumentadas para melhorar a baixa pegajosidade em

polímeros acrílicos contendo grupo de ácido carboxílico mais macios, tal como, por exemplo, qualquer tendo um Tg de 0°C ou menos. Os óxidos, hidróxidos, e carbonatos de metais de transição tais como zinco, alumínio, estanho, tungstênio, e zircônico são preferidos pelo baixo custo, baixa toxicidade, e pouca cor no revestimento seco. O óxido de zinco é mais preferido. O óxido, hidróxido, ou carbonato de metal divalente podem ser adicionados em suspensão em água, opcionalmente com um dispersante adicionado, tais como, por exemplo, um copolímero ou polímero de baixo peso molecular de ácido (met)acrílico. O óxido, hidróxido ou carbonato de metal de transição podem ser adicionados durante o processo de polimerização ou após a polimerização de um ou mais estágios terem sido completados.

O oligômero acrílico pode ser formado de qualquer monômero de vinila ou acrílico, preferivelmente monômeros de vinila ou acrílicos não iônicos. Porque o oligômero acrílico tem um peso molecular muito menor que o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, ele terá um Tg menor que o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico mesmo quando o polímero e o oligômero são feitos dos mesmos reagentes de monômero. O Tg do oligômero acrílico pode ser -100°C ou mais, por exemplo, -60°C ou mais, ou -40°C ou mais. Conseqüentemente, o oligômero acrílico da presente invenção pode compreender a polimerização da mesma mistura de monômero que é usada para formar o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico. Entretanto, funcionalidade ácida em um oligômero acrílico produzido como parte de uma polimerização de multiestágios pode inibir a polimerização. Preferivelmente, o estágio do oligômero acrílico de um polímero de multiestágios compreende o produto da reação de menos que 5% em peso de qualquer co-monômero etilenicamente insaturado contendo grupo de ácido carboxílico, baseado no peso total de monômeros usados para formar o oligômero acrílico.

O oligômero acrílico pode ser formado em uma polimerização do segundo ou estágio final de um método de polimerização de multiestágios segundo o qual o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico tem sido formado como o primeiro estágio, tal que a polimerização do segundo ou estágio final é conduzida na presença de um ou mais agentes de transferência de cadeia. Alternativamente, o oligômero acrílico pode ser formado separadamente pela polimerização de um ou mais monômeros acrílicos adequados na presença de um ou mais agentes de transferência de cadeia e então misturados com o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico.

Agentes de transferência de cadeia tais como, por exemplo, mercaptanas são usados em uma quantidade eficaz para fornecer pesos moleculares menores de ou um oligômero acrílico separado ou o estágio de oligômero acrílico de um copolímero de multiestágios que compreende um polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico. Agentes de transferência de cadeia adequados podem ser selecionados de, por exemplo, compostos de halogênio, tais como tetrabromometano; compostos de alila; ou mercaptanas tais como tiglicolatos de alquila, mercaptoalcanoatos de alquila, e mercaptanas de alquila linear ou ramificada C₄-C₂₂. Preferivelmente, o agente de transferência de cadeia é uma mercaptana, por exemplo, mercaptana de hexila, ou mais preferivelmente, uma mercaptana selecionada de 3-mercaptopropionato de metila (MMP), 3-mercaptopropionato de butila (BMP), ácido mercaptopropiônico, mercaptana de n-dodecila, tioglicolato de etil-hexila, e misturas dos mesmos. Agentes de transferência de cadeia agem como antioxidantes para evitar amarelecimento. Quantidades adequadas de agente de transferência de cadeia variam de 1 a 15% em peso, ou 10% em peso ou menos, ou 2% em peso ou mais, ou 5% em peso ou mais, ou, preferivelmente 8% em peso ou menos, baseado no peso seco do oligômero acrílico. Agente (s) de transferência de cadeia podem ser adicionados em uma

ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, sobre todas, a maioria, ou durante parte (s) limitadas do período de reação.

Nos métodos de produzir as composições, o oligômero acrílico é formado na presença de um ou mais agentes de transferência de cadeia.

5 Agente (s) de transferência de cadeia podem ser adicionados em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, sobre todas, a maioria, ou durante parte (s) limitadas do período de reação.

10 As técnicas de polimerização usadas para preparar o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, o oligômero acrílico ou o polímero em emulsão de multiestágios aquoso da presente invenção são bem conhecidas na técnica tais como, por exemplo, aquelas das patentes U.S n^os 4.325.856, 4.654.397, 4.814.373 e 5.723.182. Uma mistura de monômero e qualquer um ou mais tensoativos, iniciadores e/ou agentes de redução podem ser alimentados ou carregados em um recipiente de reação e reagidos.

15 Preferivelmente, para produzir o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico ou cada estágio de um polímero de multiestágios, o recipiente é carregado com toda a mistura de monômero em um método de polimerização por pistola que produz polímeros de alto peso molecular. Alternativamente, o oligômero acrílico pode ser produzido pela complemento separadamente

20 gradual de mistura de monômero para um recipiente de reação, seguido pela mistura do oligômero acrílico e o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico.

Na polimerização em emulsão, tensoativos convencionais podem ser usados tais como, por exemplo, emulsificantes aniônicos e/ou não

25 iônicos tais como, por exemplo, sais de amônio ou metal alcalino de sulfatos, sulfonatos ou fosfatos de alquila, arila ou alquilarila, ácidos alquil sulfônicos, sais de sulfosuccinatos, ácidos graxos, monômeros de tensoativo etilenicamente insaturados, e álcoois e fenóis etoxilados. A quantidade de tensoativo usado é usualmente 0,1% e 6% em peso, baseado no peso do

monômero. Processos de iniciação por ou redox ou térmica podem ser usados. A temperatura de reação é mantida em uma temperatura menor que 100°C por todo o curso da reação e é, preferivelmente de 30°C a 90°C, ou, mais preferivelmente 50°C ou mais. A mistura de monômero pode ser adicionada pura ou como uma emulsão em água. A mistura de monômero pode ser adicionada em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, durante o período de reação, ou suas combinações.

Iniciadores via radical livre convencionais podem ser usados, por exemplo, peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio, peróxido de potássio, hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de cumeno, persulfatos de metal alcalino e/ou amônio, perborato de sódio, ácido perfosfórico e seus sais, permanganato de potássio, e sais de metal alcalino ou amônio de ácido peroxidissulfúrico, tipicamente em um nível de 0,01% a 3,0% em peso, baseado no peso de monômero total. Sistemas redox usando os iniciadores acima acoplados com um redutor adequado tais como, por exemplo, sulfoxilato formaldeído de sódio, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, sais de metal alcalino e amônio de ácidos contendo enxofre, tais como sulfito, bissulfito, tiosulfato, hidrossulfito, sulfeto, hidrossulfeto ou ditionita de sódio, ácido formadinosulfínico, ácido hidroximetanosulfônico, bissulfito de acetona, aminas tal como etanolamina, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxilicó, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico e sais dos ácidos precedentes podem ser usados. Sais de metal que catalisam reação redox de ferro, cobre, manganês, prata, platina, vanádio, níquel, cromo, paládio, ou cobalto podem ser usados.

No processo de polimerização de multiestágios de acordo com a invenção, pelo menos dois estágios diferindo em composição são formados em forma seqüencial. Cada estágio pode compreender uma mistura de monômero e qualquer um ou mais tensoativos, iniciador, e/ou agente de redução. Tal um processo de multiestágios usualmente resulta na formação de

pelo menos duas fases poliméricas distintas. A estrutura de multifases resultante das partículas de polímero pode ser determinada em vários meios na técnica, tais como, por exemplo, via microscopia por varredura eletrônica usando técnicas de coloração para enfatizar a diferença entre a aparência das

5 fases.

A composição de revestimento aquosa pode ser preparada por técnicas as quais são bem conhecidas na técnica de revestimentos. Primeiro, pelo menos um pigmento é bem disperso em um meio aquoso sob alto cisalhamento tal como é garantido por um misturador Cowles™ ou,

10 alternativamente, pelo menos um corante pré-disperso é usado. Então o polímero em emulsão de multiestágios ou uma mistura de polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico e oligômero acrílico é adicionado sob agitação em baixo cisalhamento junto com outros adjuvantes de revestimento, conforme desejado. A composição de revestimento aquosa pode conter, em

15 complemento a qualquer pigmento (s), adjuvantes de revestimentos convencionais tais como, por exemplo, emulsificantes, agentes de coalescência, agentes de cura, tampões, agentes de opacidade, agentes de neutralização, espessantes, modificadores de reologia, umectantes, agentes umectantes, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, corantes, ceras, e

20 antioxidantes.

O teor de sólidos da composição de revestimento aquosa pode ser de cerca de 10% a cerca de 50% em volume. A viscosidade da composição polimérica aquosa pode ser de 40 centipoise a 10.000 centipoise, como medido usando um viscosímetro de Brookfield, as viscosidades

25 apropriadas para diferentes métodos de aplicação variam consideravelmente.

A composição de revestimento aquosa pode ser aplicada a couro tais como, por exemplo, couro curtido vegetal ou curtido mineral incluindo couro de flor integral, couro de flor corrigida ou polido sem flor, e couro dividido com ou sem um tratamento anterior com uma mistura de resina

impregnante usando métodos de aplicação de revestimentos convencionais tais como, por exemplo, revestimento por rolo, revestimento por cortina e métodos de pulverização tais como, por exemplo, pulverização por ar atomizado, pulverização assistida a ar, pulverização sem ar, pulverização em baixa pressão e alto volume, e pulverização sem ar assistido a ar. Adicionalmente, para produzir revestimentos flexíveis, macios da presente invenção, as composições podem ser aplicadas a quaisquer substratos flexíveis, incluindo papel, papelão, cartolina, artigos têxteis tecidos e não tecidos e plásticos.

10

Abreviações

CTA = agente de transferência de cadeia;

AA = ácido acrílico;

BA = acrilato de butila;

BMP = 3-mercaptopropionato de butila;

15

EA = acrilato de etila;

MMA = metacrilato de metila;

MMP = 3-mercaptopropionato de metila;

nDDM = n-dodecilmercaptana;

EHTG = tioglicolato de etil-hexila

20

EXEMPLOS

Os Métodos Experimentais a seguir foram usados para testar formulações testes de dispersão de polímero de acordo com a presente invenção.

25

GRAVAÇÃO EM RELEVO demonstra resistência térmica e ao rompimento, aderência à placa e qualidade de impressão Devon para cada revestimento de couro. As composições de revestimento de couro foram pulverizadas em 30,4 cm de couro de flor corrigida tipo forro para fornecer um complemento molhado de 140-150 g/m² (13-14 g/ft²). O couro revestido foi seco por 30 minutos em um forno a 60°C, então colocado em hastes de

secagem horizontais para ainda secar por pelo menos 16 horas adicionais em temperatura ambiente. No dia seguinte, o revestimento foi gravado em relevo com uma impressora de placa pontuda e fina (placa Devon) em uma prensa aplicando 200-240 kg/cm² por 5 segundos com a placa a 90-92°C. Três aspectos de gravação em relevo foram determinados: aderência à placa, qualidade de impressão e resistência ao rompimento. Todas essas propriedades foram avaliadas subjetivamente.

10 Avaliações da aderência à placa foram de 5 (nenhuma, melhor) onde o revestimento caiu da placa, a 1 (muito severo, pior) em que pode se ver o revestimento puxado do couro e agarrado na placa.

15 Qualidade de impressão indica quão bom o padrão é gravado em relevo no revestimento, e foi julgada por (a) lisura e redondeza da superfície entre as depressões de Devon e (b) a agudeza e profundidade das depressões de Devon. As partes foram examinadas com um microscópio de baixa potência (8 a 50 vezes) para comparar a qualidade de impressão e rompimento. A qualidade de impressão foi avaliada em detalhe de 6 (topos redondos e depressões profundas com lados lisos, melhor) a 1 (topos planos e depressões rasas com lados ásperos, pior).

20 Resistência ao rompimento define a capacidade do revestimento de resistir a uma ruptura através do revestimento causado pela placa Devon, o que é indesejável porque cortes no revestimento podem propagar craqueamento. A resistência ao rompimento foi avaliada de 6 (nenhuma crosta ou exposição ao couro não tratado, melhor) a 1 (severamente rompido, mais de 60% de depressões são expostas com crosta).

25 A gravação em relevo para cada revestimento é comparada entre eventos testados dentro uma única série controlada de testes em diferentes partes do mesmo couro para eliminar variações na crosta, temperatura e pressão da placa, etc.

Rigidez: A rigidez do polímero puro foi medida pelo teste de

tensão como um indicador de rigidez do couro revestido. Películas foram preparadas para o teste de tensão diluindo as dispersões de polímero em 20% em peso de sólidos, então secando 20 gramas em um fundo de uma placa petri a 48,9°C, fornecendo uma película com cerca de 0,51 mm (20 mil) em espessura. Partes da película foram cortadas com uma matriz com osso de cachorro tendo uma largura de 0,634 cm e comprimento de 1,905 cm, então equilibradas em um ambiente de cerca de 23,9°C e 50% de umidade relativa por 24 horas. As amostras foram fixadas em dois pontos em uma distância segura de 2,54 cm e puxadas em uma velocidade de aplicação de carga de 25,4 cm/minuto. Rigidez é considerada significativa somente quando comparada dentro uma única série de amostras de teste para eliminar variações em temperatura, umidade, etc, do dia a dia.

Amarelecimento: Películas foram preparadas conforme descrito em “Rigidez”, e equilibradas em um ambiente em cerca de 23,9°C e 50% de umidade relativa. Após equilíbrio, as películas foram montadas em uma placa Mylar, e colocadas em um forno convexo a 120°C por 24 horas. Após resfriar, as películas foram examinadas, e o amarelecimento das películas foi avaliado de nenhum (melhor) a muito severo (pior).

EXEMPLO DE SINTESE 1: PREPARAÇÃO DE POLÍMERO EM EMULSÃO AQUOSA DE MULTIESTÁGIOS

Para um recipiente de fundo redondo de 3.000 ml, equipado com um agitador, condensador, monitor de temperatura e uma corrente de gás nitrogênio, foram adicionados 807 g de água deionizada (DI). A menos que de outra forma indicado, o agitador permaneceu ligado por toda a síntese. Uma pré-mistura de monômero foi preparada de 159 g de água DI, 44 g de lauril sulfato de sódio (28% em peso), 504,6 g de EA, e 18,3 g de AA. Toda a pré-mistura de monômero foi transferida para o recipiente, com um enxágüe de 17 de água DI, seguido por uma pulverização de gás nitrogênio por 20 minutos. As soluções a seguir foram então adicionadas seqüencialmente, cada uma

sendo adicionada de uma vez: 5,2 g de co-catalisador de sal de metal aquoso contendo 0,00629 g de sal de metal, 0,15 g de persulfato de amônio dissolvido em 10,2 g de água DI, e uma mistura de 0,11 g de bissulfito de sódio e 0,50 g de hidrossulfito de sódio dissolvido em 25 g de água DI.

- 5 Dentro de 10 minutos, a temperatura aumentou para 80°C. Quando a temperatura alcançou o pico, o recipiente foi resfriado em uma corrente de ar para 70°C e uma mistura de 0,50 g de hidroperóxido de t-butila em 1,7 g de água DI e 0,33 g de sulfoxilato formaldeído de sódio em 8,2 g de água DI foram adicionados seqüencialmente e a temperatura foi mantida por 10
- 10 minutos, seguida diminuindo a temperatura para 60°C em uma corrente de ar. Quando o recipiente alcançou 60°C, a mistura de monômero do segundo estágio foi lentamente adicionada durante 30 segundos com 10g de enxágüe com água DI, e a temperatura foi mantida por 4 a 5 minutos, seguido pela
- 15 adição seqüencial de gravador de 0,50 g de hidroperóxido de t-butila em 1,7 g de água DI e 0,33 g de sulfoxilato formaldeído de sódio em 8,2 g de água DI. A exotermia foi monitorada, obtendo uma temperatura máxima de ~66°C em
- 20 aproximadamente 4 a 5 minutos, seguido por um resfriamento em uma corrente de ar para 60°C em que é mantida por 15 minutos. Então, um terceiro gravador foi seqüencialmente adicionado de 0,60 g de hidroperóxido de t-
- 25 butila em 1,7 g de água DI e então 0,40 g de sulfoxilato formaldeído de sódio em 8,2 g de água DI, e a mistura foi resfriada para 40°C em uma corrente de ar. Quando a temperatura caiu apenas abaixo de 50°C, uma mistura de 8,63 g de ZnO e 0,13 g de 40% em dispersante de copolímero de ácido metacrílico água em 28,9 g de água DI foi adicionada ao recipiente durante 20 minutos,
- seguido por 0,10 g de bicarbonato de amônio em 3,40 g de água DI, seqüencialmente seguido com um enxágüe com 13,5 g de água DI, seguido pela manutenção da temperatura a 40°C enquanto mistura por 1 hora e então adicionando 3,63 g de hidróxido de amônio em 6,2 g de água DI com um enxágüe com 13,6 g de água DI e misturando por 10 minutos. Finalmente, o

pH foi ajustado conforme necessário, e uma vez abaixo de 35°C, o produto foi filtrado para produzir uma dispersão de polímero tendo 34,7% em peso de teor de sólidos, um pH = 7,7, e um teor de EA residual de 0,030% em peso.

Tabela 1: Polímeros

polímero	Relação de metade do estágio	composição do primeiro estágio		composição do segundo estágio			CTA do segundo estágio	ZnO Eq.
		EA	AA	EA	MMA	AA		
1	95/5	96,5	3,5	96,5	0	3,5	2 BMP	0,71
2	95/5	96,5	3,5	96,5	0	3,5	4 BMP	0,71
3	95/5	96,5	3,5	96,5	0	3,5	6 BMP	0,71
4	95/5	96,5	3,5	96,5	0	3,5	8 BMP	0,71
5	90/10	96,5	3,5	96,5	0	3,5	8 BMP	0,71
6	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	8 BMP	0,71
7	85/15	96,5	3,5	100	0	0	8 BMP	0,71
8	0/100	0	0	96,5	0	3,5	8 BMP	0
9	100/0	96,5	3,5	0	0	0	0	0,71
10	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	5 BMP	0,71
11	85/15	96,5	3,5	71,5	25	3,5	8 BMP	0,71
12	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	6,2 nDDM	0,71
13	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	3,7 MMP	0,71
14	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	5,9 MMP	0,71
15	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	6,4 EHTG	0,71
16	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	3,7 MMP	0,71
17	85/15	96,5	3,5	96,5	0	3,5	5,9 MMP	0,71
Misturas (estágio e estágio 2 são polímeros separados, misturados)								
A	78/22	Polímero D		Polímero 8			--	0,70
B	85/15	Polímero 10		Polímero 8			--	0,62
B1	75/25	Polímero D		Polímero 8			--	0,68
comparativos								
C	100/0	96,5	3,5	-	-	-	-	0,25
D	100/0	96,5	3,5	-	-	-	-	0,90

5

Polímeros 1 a 17 e A a D foram preparados de acordo com o método do Exemplo de Síntese 1, exceto que (i) os ingredientes e quantidades são como apresentadas na Tabela 1; e (ii) nos Polímeros 16-17 o co-catalisador de sal de metal aquoso usado era 2,5 g de 0,15% em peso de hepta-hidrato de sulfato ferroso aquoso. Todos valores na tabela estão em partes em peso com a exceção de ZnO Eq., os quais são equivalentes de Zn por equivalente de ácido acrílico copolimerizado “total” no primeiro e

10

segundo estágios.

EXEMPLO 1: (CTA CARREGADO COM BMP)

Composices de revestimento de couro foram preparadas misturando os componentes mostrados na Tabela 2, abaixo:

5

Tabela 2

componentes	peso (gramas)
gua	130
EUDERM ^{TM 1} dispersão de pigmento BN preto, 23% em peso sólidos	150
EUDERMT ^{TM 1} dispersão de pigmento CBN branco, 60% em peso sólidos	20
EUDERMTM ¹ carga S Soft Nappa e agente de controle de fluxo, mistura de ésteres de ácido graxo, 25% em peso sólidos	100
EUDERMT ^{TM 1} Duller SN-C dispersão opaca aquosa, dióxido de silicone em dispersão acrlica, 25% em peso sólidos	100
Polímero (35 % em peso sólidos)	500
Acrysol ^{TM 2} RM-1020 modificador de reologia, 20% em peso sólidos	para ajustar a viscosidade
Total	1000
sólidos totais	271
Sólidos % em peso	27,1

1. Lanxess Corporation, Leverkusen, Alemanha

2. Rohm and Hass Company, Filadélfia, PA.

As formulaces foram ajustadas para cerca de viscosidade de 20 segundos (copo Zahn n2) em temperatura ambiente usando um modificador de reologia Acrysol RM-1020 e foram aplicadas para pulverizar uma parte de 0,093 m² de couro de flor corrigida do forro em um complemento molhado de 140-150 g/m². O couro revestido foi seco por 30 minutos em um forno a 60C. Os couros foram então avaliados pela pegajosidade pressionando a superfície revestida contra o mesmo.

15

No dia seguinte, cada parte do couro revestido foi gravada em relevo com uma placa Devon, conforme descrito acima. Imediatamente após a gravao em relevo, o revestimento de couro foi avaliado para aderência à placa e então por selagem a quente pressionando a superfície de revestimento quente contra o mesmo. A resistência  rompimento e qualidade de impressão do revestimento de couro foram avaliadas sob um microscopia de baixa potência (8-50 vezes). Os resultados são mostrados na tabela 3, abaixo.

20

Tabela 3

polímero	rigidez (kilo-Pascal)	amarelecimento	pegajosidade	aderência à placa	selagem a quente	resistência ao rompimento	impressão
C	462	leve a moderado	leve a moderado	3	moderado a severo	2-3	3-4
D	951	moderado	muito leve	3-4	leve	6	5-6
1	690	moderado	muito leve	4	leve	6	5-6
2	641	moderado	muito leve	4	leve	6	5-6
3	627	leve a moderado	muito leve	4	leve	6	5-6
4	641	leve	muito leve	4	leve	6	5-6

Como mostrado na Tabela 3, acima, aumentando o teor de zinco nos Exemplos 1 a 4 irá aumentar a rigidez do polímero comparado com polímero C, mas irá diminuir a pegajosidade/selagem a quente e melhorar a aderência à placa, resistência ao rompimento e qualidade de impressão. Comparando o polímero D e Exemplo 1 a 4, a incorporação de oligômeros acrílicos efetivamente amacia os polímeros, reduz rigidez, sem conferir baixa pegajosidade. Ainda, como mostrado nos Exemplos 3 a 4, aumentando a quantidade de CTA no oligômero acrílico não parece mudar a maciez dos polímeros finais, mas melhora a propriedade de amarelecimento dos polímeros.

EXEMPLO 2: COMPOSIÇÃO DO OLIGÔMERO E VARIANTES DA RELAÇÃO

Composições de revestimento de couro foram preparadas misturando os componentes mostrados na tabela 4, abaixo.

Tabela 4

componentes	peso (gramas)
água	130
EUDERMT ^{M1} dispersão de pigmento BN preto	150
EUDERMT ^{M1} dispersão de pigmento CBN branco	20
EUDERMT ^{M1} Nappa Soft S dispersão de pigmento	100
EUDERMT ^{M1} Duller SN-C dispersão de pigmento	100
Polímero (35 % em peso de sólidos)	500
Acrysol ^{M2} RM-1020 Rheology Modifier	para ajustar a viscosidade
Total	1000
sólidos totais	271
sólidos % em peso	27.1

1. Lanxess Corporation, Leverkusen, Alemanha. Ver tabela 2, acima
2. Rohm and Hass Company, Filadélfia, PA. Ver Tabela 2, acima.

As formulações foram ajustadas para cerca de viscosidade de 20 segundos (copo Zahn nº2) em temperatura ambiente usando um modificador de reologia Acrysol RM-1020 e foram aplicadas para pulverizar uma parte de 0,093 m² de couro de flor corrigida do forro em um complemento molhado de 140-150 g/m². O couro revestido foi seco por 30 minutos em um forno a 60°C. Os couros foram então avaliados pela pegajosidade pressionando a superfície revestida contra o mesmo.

No dia seguinte, cada parte do couro revestido foi gravada em relevo com uma placa Devon, conforme descrito acima. Imediatamente após a gravação em relevo, o revestimento de couro foi avaliado pela aderência à placa e então por selagem a quente pressionando a superfície de revestimento quente contra o mesmo. A resistência ao rompimento e qualidade de impressão do revestimento de couro foram avaliadas sob um microscopia de baixa potência (8-50 vezes). Os resultados de uma série de teste são mostrados na tabela 5, abaixo.

Tabela 5

Polímero	rigidez (kilo-Pascal)	amarelecimento	pegajosidade	aderência à placa	selagem a quente	resistência ao rompimento	impressão
C	427	leve a moderado	leve a moderado	3	moderado a severo	1	3
D	972	moderado	muito leve	4	leve	4	5
5	579	nenhum	muito leve	3-4	leve	4	3-4
6	476	nenhum	muito leve	4	leve	4	4
7	448	nenhum	muito leve	4	leve	4	4
10	448	nenhum	muito leve	3-4	leve	4	4
11	469	nenhum	muito leve	3-4	leve	4	4

Como mostrado nos Exemplo 6, 7, 10 e 11, aumentando a quantidade de oligômero acrílico irá aumenta a maciez dos polímeros sem ferir as propriedades de gravação em relevo (comparar com Exemplo 5). O oligômero acrílico dramaticamente melhora a selagem a quente e resistência ao rompimento em qualquer exemplo (vs. Polímero C) e dramaticamente amacia o polímero sem conferir propriedades de gravação em relevo (vs. Polímero D).

EXEMPLO 3: VARIANTES DE CTA

Composições de revestimento de couro foram preparadas misturando os componentes mostrados na Tabela 6, abaixo:

Tabela 6

componentes	peso (gramas)
água	130
EUDERMT ^{M1} dispersão de pigmento BN preto	150
EUDERMT ^M dispersão de pigmento CBN branco	20
EUDERMT ^M carga S Soft Nappa dispersão de pigmento	100
EUDERMT ^M Duller SN-C dispersão de pigmento	100
Polímero (35 % em peso sólidos)	500
AcrysolTM ² RM-1020 modificador de reologia	para ajustar a viscosidade
Total	1000
sólidos Totais	271
sólidos % em peso	27,1

5 As formulações foram ajustadas para cerca de viscosidade de 20 segundos (copo Zahn n°2) em temperatura ambiente usando um modificador de reologia Acrysol RM-1020 e foram aplicadas para pulverizar uma parte de 0,093 m² de couro de flor corrigida do forro em um complemento molhado de 140-150 g/m². O couro revestido foi seco por 30 minutos em um forno a 60°C. Os couros foram então avaliados pela pegajosidade pressionando a superfície revestida contra o mesmo.

10 No dia seguinte, cada parte do couro revestido foi gravada em relevo com uma placa Devon, conforme descrito acima. Imediatamente após a gravação em relevo, o revestimento de couro foi avaliado pela aderência à placa e então por selagem a quente pressionando a superfície de revestimento quente contra o mesmo. A resistência ao rompimento e qualidade de impressão do revestimento de couro foram avaliadas sob um microscopia de baixa potência (8-50 vezes). Os resultados de uma série de teste são mostrados na tabela 7, abaixo.

Tabela 7

polímero	rigidez (kilo Pascal)	amarelecimento	pegajosidade	aderência à placa	selagem a quente	resistência ao rompimento	impressão
C	441	leve a moderado	leve a moderado	2-3	moderado a severo	3	3
D	1,007	moderado	muito leve	3	leve	5-6	5
10	483	nenhum	muito leve	3	leve	5	4-5
6	455	nenhum	muito leve	3	leve	5	4
12	538	nenhum	muito leve	3	leve	5	4-5
13	469	nenhum	muito leve	3	leve	4-5	4-5
14	400	nenhum	muito leve	3-4	leve	5	5
15	427	leve	muito leve	3-4	leve	5	4-5
16	503	nenhum	muito leve	3-4	leve	5-6	5-6
17	469	nenhum	muito leve	3-4	leve	5-6	5-6

Como mostrado na Tabela 7, cada Exemplo da invenção fornece polímeros mais macios e boas propriedades de gravação em relevo. Além disso, como mostrado nos Exemplos 13 a 14 e 16 e 17, MMP parece ser um CTA particularmente eficaz.

EXEMPLO 4: MISTURA VS POLIMERIZAÇÃO DE MULTIESTÁGIOS "IN-SITU"

Composições de revestimento de couro foram preparadas misturando os componentes mostrados na Tabela 8, abaixo:

10

Tabela 8

componentes	peso (gramas)
água	130
EUDERMT ^M dispersão de pigmento BN preto	150
EUDERMT ^M dispersão de pigmento CBN branco	20
EUDERMT ^M carga S Soft Nappa dispersão de pigmento	100
EUDERMT ^M Duller SN-C dispersão de pigmento	100
Polímero (35 % em peso sólidos)	500
Acrysol' ² RM-1020 modificador de reologia	-
Total	1000
sólidos Totais	271
sólidos % em peso	27,1

As formulações foram ajustadas para cerca de viscosidade de 20 segundos (copo Zahn n°2) em temperatura ambiente usando um modificador de reologia Acrysol RM-1020 e foram aplicadas para pulverizar uma parte de 0,093 m² de couro de flor corrigida do forro em um complemento molhado de 140-150 g/m². O couro revestido foi seco por 30

15

minutos em um forno a 60°C. Os couros foram então avaliados pela pegajosidade pressionando a superfície revestida contra o mesmo.

No dia seguinte, cada parte do couro revestido foi gravada em relevo com uma placa Devon, conforme descrito acima. Imediatamente após a gravação em relevo, o revestimento de couro foi avaliado pela aderência à placa e então por selagem a quente pressionando a superfície de revestimento quente contra o mesmo. A resistência ao rompimento e qualidade de impressão do revestimento de couro foram avaliadas sob um microscopia de baixa potência (8-50 vezes). Os resultados de uma série de teste são mostrados na tabela 9, abaixo.

Tabela 9

polímero	Rigidez (kilo-Pascal)	amarelecimento	pegajosidade	aderência à placa	selagem a quente	resistência ao rompimento	impressão
c	448	leve a moderado	leve a moderado	2-3	moderado a severo	3	2-3
D	1,007	moderado	muito leve	3	leve	6	5
7	448	nenhum	muito leve	3-4	leve	5	5
6	483	nenhum	muito leve	3-4	leve	5-6	5
8	-	-	-	-	-	-	-
9	690	moderado	muito leve	-	-	-	-
mistura A	427	nenhum	muito leve	3-4	leve	5	5
mistura B	441	nenhum	muito leve	3-4	leve	5	4
mistura B1	248	nenhum	muito leve	3-4	leve	4-5	4-5

Como mostrado na Tabela 9, os oligômeros acrílicos ou como misturas em Mistura A, Mistura B ou Mistura B1 com polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico reticulado com zinco ou como um estágio em polimerização em multiestágios de polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico reticulado com zinco nos Exemplos 6, 7 e 9 fornecem excelente amarelecimento e boas propriedades de gravação em relevo em revestimento com sensação macia.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende um ou mais oligômeros acrílicos tendo um peso molecular ponderal médio de 20.000 ou menos, e um ou mais polímeros acrílicos contendo grupo de ácido carboxílico tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de $\leq 10^{\circ}\text{C}$ (10°C ou menos) e que tem sido reticulado com um ou mais metais divalentes, segundo o qual o Tg do oligômero acrílico é igual ou menor que o Tg do polímero aquoso.

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso compreende o produto da polimerização de um ou mais monômeros acrílicos e de 0,5 a 10% em peso de um mais co-monômero etilenicamente insaturado contendo grupo de ácido carboxílico, baseado no peso total de monômeros polimerizados para produzir o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero acrílico usado para produzir o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico é selecionado de acrilato de etila (EA), acrilato de butila (BA), acrilato de etil-hexila (EHA), metacrilato de butila, metacrilato de etil-hexila e misturas dos mesmos.

4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso é ou -50°C ou mais.

5. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o Tg do oligômero acrílico é $\geq 10^{\circ}\text{C}$ menor que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso.

6. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso e o oligômero acrílico compreendem um copolímero de multiestágios

tendo o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico como um primeiro estágio e o oligômero acrílico como o segundo ou estágio final.

5 7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o metal divalente para o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso resulta da reticulação do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso com um agente de reticulação de metal divalente de um óxido de metal divalente, hidróxido de metal divalente, carbonato de metal divalente, e misturas dos mesmos.

10 8. Composição de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o agente de reticulação de metal divalente é selecionado de óxido de zinco e hidróxido de zinco.

9. Método de preparar a composição, caracterizado pelo fato de que compreende:

15 polimerizar como um primeiro estágio de uma polimerização de multiestágios uma mistura de monômero em emulsão contendo um ou mais monômeros acrílicos e um ou mais monômeros etilenicamente insaturados contendo grupo de ácido carboxílico para formar um polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de $\leq 10^{\circ}\text{C}$,

20 em um segundo ou estágio subsequente, adicionar uma segunda mistura de monômero compreendendo um agente de transferência de cadeia e um ou mais monômeros e polimerizar a segunda mistura de monômero na presença de um agente de transferência de cadeia para formar um ou mais oligômeros acrílicos tendo um peso molecular ponderal médio de 25 10.000 ou menor e um Tg igual a ou menor que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico, e,

adicionar um ou mais agentes de reticulação de metal divalente e reticular o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico.

10. Revestimento feito a partir da composição como definida

na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que é sobre um substrato selecionado de couro, papel, papelão, cartolina, artigos têxteis tecidos, artigos têxteis não tecidos, e plásticos.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO, MÉTODO DE PREPARAR A COMPOSIÇÃO E REVESTIMENTO FEITO A PARTIR DA COMPOSIÇÃO”

5 A presente invenção fornece composições aquosas de um ou mais polímeros acrílicos contendo grupo de ácido carboxílico aquoso reticulado com um ou mais metais divalentes tendo um Tg de $\leq 10^{\circ}\text{C}$ e um ou mais oligômeros acrílicos de um peso molecular de 20.000 ou menos e tendo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de igual ou menor que o Tg do polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico aquoso. Além disso, a
10 presente invenção fornece métodos de formar tais composições polimerizando o polímero acrílico contendo grupo de ácido carboxílico como um primeiro estágio de uma polimerização de multiestágios, seguida pela polimerização do oligômero acrílico no segundo ou estágio subsequente polimerizando os monômeros no segundo ou estágio subsequente na presença de um agente de
15 transferência de cadeia. Preferivelmente, as composições são usadas em aplicações de sensação macia para revestir couro para, por exemplo, móvel para uso doméstico e forro para uso automotivo.