



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

**(11) BR 112018005073-3 B1**



**(22) Data do Depósito:** 30/09/2015

**(45) Data de Concessão:** 11/10/2022

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA

**(51) Int.Cl.:** C09D 133/02; C09D 133/14; C09D 5/02.

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

**(72) Inventor(es):** FU ZHAN; BAOQING ZHENG; ZHIGANG HUA; YAOBANG LI; YURUN YANG.

**(86) Pedido PCT:** PCT CN2015091175 de 30/09/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/054156 de 06/04/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 14/03/2018

**(57) Resumo:** Uma composição de aglutinante aquosa estável em prateleira compreendendo: (a) uma dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente, (b) um polímero de amina polifuncional solúvel em água e (c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato numa base volátil, em que a concentração do filossilicato é de 1% a 18% em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão, e em que a base volátil é usada numa quantidade tal que a composição tenha um pH em que substancialmente todo o polímero de amina polifuncional está num estado não iônico. Uma composição de revestimento compreendendo a composição de aglutinante tem propriedades de secagem rápida e desenvolve boa resistência inicial à lavagem com água.

## “COMPOSIÇÃO, E, PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO AQUOSA”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a uma composição de revestimento aquosa estável em prateleira e um processo para fazer a mesma.

### INTRODUÇÃO

[002] Tintas de tráfego (por exemplo, tintas de marcação de estrada) tradicionalmente foram formuladas como sistemas à base de solvente. Devido a questões ambientais, várias tentativas para produzir uma tinta de marcação de estrada aquosa como substituto para sistemas à base de solvente foram divulgadas. No entanto, uma desvantagem primária com tais tintas aquosas é que as tintas aquosas não secam suficientemente rapidamente. Tais composições aquosas de revestimento também tendem a ser menos resistente à água do que tintas à base de solvente.

[003] US 5.527.853A divulga composições de revestimento aquosas que secam rapidamente e desenvolvem resistência à água logo depois da aplicação, em que a composição contém um polímero de emulsão anionicamente estabilizada tendo uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) maior que cerca que  $0^{\circ}\text{C}$ , um polímero de amina polifuncional e uma base volátil para aumentar o pH da composição de modo que os grupos amina estejam essencialmente em um estado não ionizado. Continua a existir uma necessidade de melhorar ainda mais outras propriedades, como a resistência inicial à lavagem com água. A resistência inicial à água de composições de revestimento pode ser ainda melhorada, por exemplo, usando polímeros em emulsão com mais hidrofobicidade e/ou menor tamanho de partícula, o que pode comprometer a estabilidade de prateleira da composição de revestimento.

[004] Portanto, é desejável fornecer uma composição de aglutinante aquosa estável em prateleira para uma composição de revestimento,

particularmente adequada para tintas de trânsito, que tem características de secagem rápida e rapidamente desenvolvem boa resistência à água.

### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[005] A presente invenção refere-se a uma nova composição aquosa estável em prateleira, particularmente adequada para tintas de trânsito, preparada por mistura de uma dispersão aquosa de polímero estabilizado anionicamente, um polímero de amina solúvel em água polifuncional, filossilicato e uma base volátil, em que o filossilicato é primeiro disperso na base volátil para formar uma suspensão ou dispersão antes da mistura com o polímero estabilizado anionicamente e/ou o polímero de amina solúvel em água polifuncional. A composição aquosa estável em prateleira (também referida como “composição de aglutinante”) é adequada como um aglutinante. A composição aquosa estável em prateleira tem boa vida útil, por exemplo, pelo menos 3 meses quando armazenada à temperatura ambiente ( $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ ), enquanto fornece revestimentos feitos a partir desta com boa resistência inicial à lavagem de água, por exemplo, um tempo inicial de lavagem de água de pelo menos 5 minutos.

[006] Num primeiro aspecto, a presente invenção é uma composição aquosa estável em prateleira compreendendo:

(a) uma dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente,

(b) um polímero de amina polifuncional solúvel em água e

(c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato numa base volátil, em que a concentração do filossilicato é de 1% a 18% em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão, e em que a base volátil é utilizada numa quantidade tal que a composição possui um pH em que substancialmente todo o polímero de amina polifuncional está num estado não iônico.

[007] Num segundo aspecto, a presente invenção é um processo de

preparação de uma composição aquosa estável em prateleira do primeiro aspecto. O processo compreende misturar:

(a) uma dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente,

(b) um polímero de amina polifuncional solúvel em água e

(c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato numa base volátil, em que a concentração do filossilicato é de 1% a 18% em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão, e em que a base volátil é utilizada numa quantidade tal que a composição possui um pH em que substancialmente todo o polímero de amina polifuncional está num estado não iônico.

[008] Num terceiro aspecto, a presente invenção é uma composição de revestimento compreendendo uma composição aquosa estável em prateleira do primeiro aspecto.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] A Figura 1 são viscosidades de suspensões de filossilicato em água ou solução de amônia em diferentes concentrações versus tempo de armazenamento.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0010] A composição aquosa estável em prateleira da presente invenção compreende uma ou mais dispersões aquosas de um polímero estabilizado anionicamente (também referidas como "dispersões poliméricas estabilizadas anionicamente aquosas"). O polímero na dispersão aquosa pode ser selecionado de um (co)polímero acrílico, tal como um polímero acrílico e um copolímero estireno-acrílico; um poliuretano modificado acrílico; ou misturas destes. Preferencialmente, o polímero estabilizado anionicamente é um polímero em emulsão. Também de preferência, o polímero estabilizado anionicamente é um (co)polímero acrílico, tal como um polímero acrílico e um copolímero de estireno-acrílico, e mais preferencialmente, um copolímero

de estireno-acrílico.

[0011] O (co)polímero acrílico aqui refere-se a um polímero ou copolímero compreendendo, como unidades polimerizadas, um ou mais monômeros acrílicos ou metacrílicos. "Acrílico" na presente invenção inclui ácido (met)acrílico, (met)alquil acrilato, (met)acrilamida, (met)acrilonitril e as suas formas modificadas, tais como (met)hidroxialquil acrilato. Ao longo deste documento, o fragmento de palavra "(met)acril" refere-se a "metacril" e "acril". Por exemplo, ácido (met)acrílico refere-se tanto ao ácido metacrílico como ao ácido acrílico, e metil (met)acrilato refere-se tanto ao metil metacrilato como ao metil acrilato.

[0012] O copolímero acrílico útil na presente invenção pode incluir, como unidades polimerizadas, um ou mais monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados. "Monômeros não iônicos" referem-se aqui a monômeros que não suportam uma carga iônica entre pH = 1-14. Exemplos de monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados adequados incluem (met)alquil ou alquenil ésteres de ácido (met)acrílico, tais como metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, butil (met)acrilato, 2-etilhexil (met)acrilato, hidroetil(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, bezil(met)acrilato, lauril(met)acrilato, oleil(met)acrilato, palmitil (met)acrilato, estearil(met)acrilato, nonil(met)acrilato, decil(met)acrilato e semelhantes; (met)acrilonitro, (met) acrilonitrila; acrilamida; ou misturas destes. De preferência, o butil acrilato é utilizado como monômero não iônico monoetilenicamente insaturado. Podem ainda ser adicionados outros monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados adequados, por exemplo, estireno e estireno substituído, tais como a.-metil estireno, p-metil estireno, t-butil estireno, viniltolueno; etileno, propileno, 1-deceno; ou outros monômeros de vinil, tais como vinil acetato, vinil butirato, vinil versatato e outros vinil ésteres, ou misturas destes. Os monômeros não iônicos monoetilenicamente insaturados podem estar presentes como unidades

polimerizadas, em peso com base no peso de sólidos do (co)polímero acrílico, numa quantidade de 60% a 99,9%, de 70% a 99,5%, ou de 85% a 99%.

[0013] O (co)polímero acrílico útil na presente invenção pode ainda compreender um ou mais monômeros multietilenicamente insaturados. Exemplos de monômeros multietilenicamente insaturados adequados incluem butadieno, alil(met)acrilato, divinil benzeno, ou misturas destes. Os monômeros multietilenicamente insaturados podem estar presentes, como unidades polimerizadas, numa quantidade de 0 a 5%, de 0,1% a 3%, ou de 0,5% a 1,5%, em peso, com base no peso de sólidos do (co)polímero acrílico.

[0014] O copolímero acrílico útil na presente invenção pode incluir, como unidades polimerizadas, um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade de ácido. Os monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade de ácido podem incluir monômeros contendo pelo menos um grupo de ácido carboxílico incluindo, por exemplo, ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido acriloxipropiônico; ácido (met)acriloxipropiônico; ácido itacônico; ácido aconítico; ácido ou anidrido maleico; ácido fumárico; ácido crotônico; monometil maleato; monometil fumarato; monobutil fumarato; monometil itaconato; monômeros de ácido de fósforo, tais como monômeros de di-hidrogenofosfato incluindo o 2-fosfoetil (met)acrilato, o ácido vinilssulfônico e o ácido alil-fosfônico; ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; sal de sódio do ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; sal de amônio do ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanossulfônico; sódio vinil sulfonat; sal de sódio de alquil éter sulfonato; ou misturas destes. Os monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade de ácido podem estar presentes como unidades polimerizadas, em peso com base no peso de sólidos do (co)polímero acrílico, numa quantidade de 0,1% a 5%, de preferência inferior a 3%, e mais preferencialmente inferior a 2%.

[0015] De preferência, o (co)polímero acrílico compreende como

unidades polimerizadas, em peso com base no peso de sólidos do (co)polímero acrílico, de 60% a 99,9%, e de preferência de 70% a 99,5%, do (met)alquil ou alquenil ésteres de ácido (met)acrílico; de 0,1 a 5%, e de preferência de 0,5% a 2%, do monômero monoetilenicamente insaturado contendo funcionalidade ácida; e de 0 a 40%, e de preferência de 0 a 30%, de estireno, estireno substituído, ou misturas destes.

[0016] Também de preferência, o (co)polímero acrílico compreende, como unidades polimerizadas, em peso com base no peso de sólidos do (co)polímero acrílico, de 15% a 85%, de preferência de 20% a 80%, e mais preferencialmente de 30% a 50%, de estireno, estireno substituído, ou misturas destes; de 15% a 85%, preferencialmente de 20% a 80%, e mais preferencialmente de 70% a 50%, dos (met)alquil ou alquenil ésteres de ácidos (met)acrílicos, tais como butil acetato; e de 0,1% a 5%, e de preferência de 0,5% a 2%, dos monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade de ácido.

[0017] Os tipos e níveis dos monômeros descritos acima, como unidades polimerizadas, podem ser escolhidos para proporcionar o (co)polímero acrílico com uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) adequada para diferentes aplicações. O  $T_g$  do (co)polímero acrílico pode estar na faixa de -10°C a 70°C, de 5°C a 60°C, ou de 20°C a 40°C. Os valores de  $T_g$  aqui utilizados são aqueles calculados usando a equação de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, Edição N°. 3, página 123 (1956)). Por exemplo, para calcular a  $T_g$  de um copolímero de monômeros  $M_1$  e  $M_2$ ,

$$\frac{1}{T_g(\text{calc.})} = \frac{w(M_1)}{T_g(M_1)} + \frac{w(M_2)}{T_g(M_2)},$$

em que  $T_g(\text{calc.})$  é a temperatura de transição vítrea calculada para o copolímero,  $w(M_1)$  é a fração em peso de monômero  $M_1$  no copolímero,  $w(M_2)$  é a fração em peso de monômero  $M_2$  no copolímero,  $T_g(M_1)$  é a temperatura de transição vítrea do homopolímero de  $M_1$ , e  $T_g(M_2)$  é a

temperatura de transição vítrea do homopolímero de  $M_2$ , todas as temperaturas sendo em K. As temperaturas de transição vítrea dos monômeros podem ser encontradas, por exemplo, em "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup e E.H. Immergut, Interscience Publishers.

[0018] O polímero estabilizado anionicamente útil na presente invenção pode ter um tamanho de partícula de 50 a 500 nanômetros (nm), de 100 a 300 nm, ou de 150 a 250 nm. Surpreendentemente, a composição aquosa estável em prateleira da presente invenção é ainda durável mesmo quando o tamanho de partícula do polímero estabilizado anionicamente é menor que 110 nm.

[0019] A carga negativa sobre as partículas de polímero estabilizadas anionicamente dispersas é obtida de várias maneiras, por exemplo, a utilização de tensoativos aniônicos ou dispersantes como estabilizador durante a polimerização em emulsão ou adicionada à emulsão após polimerização. Os tensoativos não iônicos também podem estar presentes no látex durante ou após a polimerização desses látex estabilizados anionicamente. Exemplos de tensoativos e dispersantes aniônicos adequados incluem os sais de resina graxa e ácidos naftênicos, polímeros carboxílicos e copolímeros do equilíbrio hidrofílico-lipofílico apropriado; sulfatos de alquil superiores, tais como lauril sulfato de sódio; alquil aril sulfonatos, tais como dodecilbenzeno sulfonato, isopropilbenzeno sulfonatos de sódio ou potássio ou isopropilnaftaleno sulfonatos; sulfossuccinatos, tais como alquil sulfossuccinatos superiores de dioctilsulfossuccinato alcalino de sódio, por exemplo, sulfossuccinato de sódio, N-metil-N-palmitoiltaurato de sódio, oleil isetionato de sódio, sais de metal alcalino de sulfatos ou sulfonatos de alquilarilpoli etoxietanol, por exemplo sulfato de t-octilfenoxi-polietoxietil de sódio possuindo 1 para 5 unidades de oxietileno. Pode ser obtido outro tipo de látex com carga negativa como resultado da inclusão nos polímeros de pequenas quantidades de grupos ácidos, que podem estar na forma de sal, tal como um sal de metal alcalino ou



amônio. Exemplos de tais grupos ácidos são aqueles derivados de fragmentos iniciadores incorporados e/ou os monômeros monoetilenicamente insaturados acima descritos contendo funcionalidade de ácido.

[0020] O polímero estabilizado anionicamente úteis na presente invenção podem ser preparados por técnicas de polimerização bem conhecidas na técnica, tais como polimerização em emulsão dos monômeros descritos acima. A concentração de peso total de monômeros para a preparação do polímero estabilizado anionicamente, tal como o (co)polímero acrílico, é igual a 100%. A polimerização em emulsão é discutida em detalhes em DC Blackley, *Emulsion Polymerization* (Wiley, 1975), ou, alternativamente, também é discutida em H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, Capítulo 2 (Ernest Berm Ltd., Londres, 1972). As técnicas de polimerização em emulsão para preparar a dispersão aquosa das partículas de (co)polímero acrílico são bem conhecidas nas técnicas poliméricas e incluem processos de polimerização em múltiplo estágios. A polimerização em emulsão pode ser conduzida na presença de um tensoativo. Estes tensoativos podem incluir tensoativos aniônicos descritos acima e/ou emulsionantes não iônicos. Exemplos de emulsionantes não iônicos adequados incluem monômeros tensoativos etilenicamente insaturados, álcoois etoxilados ou fenol, ou misturas destes. A quantidade do tensoativo utilizado é geralmente de 0,1% a 6% em peso, com base no peso total de monômeros. De preferência, são utilizados tensoativos não iônicos. A temperatura adequada para processos de polimerização em emulsão pode ser inferior a 100°C, na faixa de 30°C a 95°C, ou na faixa de 50°C e 90°C. Uma mistura dos monômeros pode ser adicionada pura ou como uma emulsão em água. A mistura de monômeros pode ser adicionada em uma ou mais adições ou de forma contínua, linear ou não linear, durante o período de reação, ou combinações destes. O tensoativo pode ser adicionado antes ou durante a polimerização dos monômeros, ou combinações dos mesmos. Uma porção do

tensoativo pode também ser adicionada após a polimerização.

[0021] No processo de polimerização em emulsão, podem ser utilizados iniciadores de radicais livres. Exemplos de iniciadores de radicais livres adequados incluem peróxido de hidrogênio, peróxido de sódio, peróxido de potássio, t-butil hidroperóxido, hidroperóxido de cumeno, persulfatos de amônio e/ou de metal alcalino, perborato de sódio, ácido perfosfórico e sais dos mesmos; permanganato de potássio e sais de amônio ou de metal alcalino de ácido peroxidissulfúrico. Os iniciadores de radicais livres podem ser utilizados tipicamente a um nível de 0,01 a 3,0% em peso, com base no peso total de monômeros usados na preparação do polímero estabilizado anionicamente.

[0022] Os sistemas Redox que compreendem os iniciadores acima descritos acoplados com um redutor adequado podem ser utilizados no processo de polimerização em emulsão. Exemplos de redutores adequados incluem o sulfoxilato de sódio formaldeído, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, sais de metal alcalino e amônio de ácidos contendo enxofre, tais como sulfito de sódio, bissulfito, tiosulfato, hidrossulfito, sulfureto, hidrossulfureto ou ditionito, ácido formadinossulfínico, ácido hidroximetilsulfônico, bisulfito de acetona, ácido glicólico, hidrato de ácido glioxílico, ácido láctico, ácido glicérico, ácido málico, ácido tartárico e sais dos ácidos anteriores. Podem ser utilizados reações de rejeição de sais metálicos de ferro, cobre, manganês, prata, platina, vanádio, níquel, cromo, paládio ou cobalto. Podem opcionalmente ser utilizados agentes quelantes para os metais.

[0023] No processo de polimerização em emulsão, um ou mais agentes de transferência de cadeia podem também ser utilizados. Exemplos de agentes de transferência de cadeia adequados incluem ácido 3-mercaptopropiônico, dodecil mercaptano, metil 3-mercaptopropionato, butil 3-mercaptopropionato, benzenotiol, alquilmercaptano azelaico, ou misturas

destes. Quando presente, a concentração do agente de transferência de cadeia pode ser, em peso, com base no peso total de monômeros, de 0,01% a 5%, de 0,05% a 3%, ou de 0,1% a 2%.

[0024] Após a polimerização do polímero estabilizado anionicamente, o polímero obtido pode ser neutralizado usando uma ou mais bases como neutralizantes. Exemplos de bases adequadas incluem amônia, bicarbonato de amônio; compostos de metal alcalino ou de metal alcalino-terroso, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de cálcio, hidróxido de alumínio; óxido de zinco, óxido de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonato de sódio; compostos de quelato de metal de amônia; aminas primárias, secundárias e terciárias, tais como trietilamina, etilamina, propilamina, monoisopropilamina, monobutilamina, hexilamina, etanolamina, dietilamina, dimetilamina, di-n-propilamina, tributilamina, trietanolamina, dimetoxietilamina, 2-etoxietilamina, 3-etoxipropilamina, dimetiletanolamina, diisopropanolamina, morfolina, etilenodiamina, 2-dietilaminoetilamina, 2,3-diaminopropano, 1,2-propilenodiamina, neopentanodiamina, dimetilaminopropilamina, hexametilenodiamina, 4,9-dioxadodecano-1,12-diamina, polietilenoimina ou polivinilamina; ou misturas destes.

[0025] A dispersão de polímero estabilizado anionicamente útil na presente invenção pode estar presente, em peso sólido com base no peso total da composição aquosa estável em prateleira, numa quantidade de 60% ou mais, 75% ou mais, ou mesmo 80% ou mais, e ao mesmo tempo, 98% ou menos, 90% ou menos, ou mesmo 85% ou menos.

[0026] A composição aquosa estável em prateleira da presente invenção compreende ainda (b) um ou mais polímeros de amina polifuncionais solúvel em água. Para preparar a composição aquosa estável em prateleira, o polímero de amina polifuncional é mantido essencialmente num estado não iônico adicionando uma quantidade suficiente de base volátil para elevar o pH da composição ao ou perto do ponto em que

substancialmente todos os grupos funcionais de amina estão em um estado não iônico (desprotonação) e, portanto, não interagem com o látex estabilizado anionicamente.

[0027] Os polímeros de aminas polifuncionais úteis na presente invenção podem incluir os polímeros completamente solúveis e parcialmente solúveis. O termo polímero de amina polifuncional solúvel em água descreve polímero que é completamente solúvel na forma de base livre, neutra ou salina. Alguns polímeros são solúveis em todos os pH, enquanto outros são solúveis em uma faixa de pH, por exemplo, de cerca de 5 a 10. Outros polímeros contendo amina são geralmente insolúveis a pH elevado e solúvel ou parcialmente solúvel a valores de pH ácidos, particularmente na faixa de pH de cerca de 5 a cerca de 7. Em parte solúvel, entende-se tanto a situação em que um pouco do polímero é solúvel em água, bem como aquela em que todo o polímero se dissolve na forma de micelas ou agregados de moléculas individuais, em geral, agregados altamente intumescidos de água. Estes últimos são muitas vezes chamados de soluções coloidais. É preferido que a maioria do polímero seja solúvel aos valores de pH ácidos.

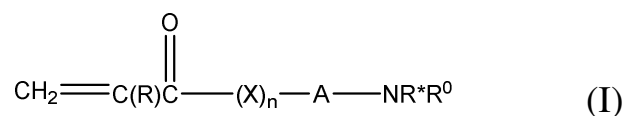
[0028] O polímero de amina polifuncional útil na presente invenção pode ter de 20% a 100% em peso ou pelo menos 50% em peso das unidades de monômero contendo um grupo amina, com base no peso do polímero de amina polifuncional. O polímero de amina polifuncional pode não ter grupos de ácido que não quantidades vestigiais.

[0029] O polímero de amina polifuncional úteis na presente invenção podem compreender, como unidades polimerizadas, de 20% a 100% em peso, e de preferência pelo menos 50% por peso de monômero contendo amina dos monômeros totais utilizados na preparação do polímero de amina polifuncional.

[0030] Os monômeros contendo amina úteis na preparação do polímero de amina polifuncional podem incluir aminoalquil vinil éteres ou

sulfetos em que os grupo alquil podem ser de cadeia linear ou de cadeia ramificada e têm de dois a três átomos de carbono e em que o átomo de nitrogênio pode ser um átomo de nitrogênio primário, secundário ou terciário. O átomo de nitrogênio pode ser um átomo de nitrogênio secundário e um dos átomos de hidrogênio restantes pode ser substituído por grupos alquil, hidroxialquil ou alcoxialquil, cujos componentes alquil podem ter um a quatro átomos de carbono, de preferência dois átomos de carbono. Exemplos específicos incluem beta-aminoetilvinil éter, beta-aminoetil vinil sulfeto, N-monometil-beta-aminoetil vinil éter ou sulfeto, N-monoetil-beta-aminoetil vinil éter ou sulfeto, N-monobutil-beta-aminoetil vinil éter ou sulfeto, N-monometil-3-aminopropil vinil éter ou sulfeto, ou misturas destes.

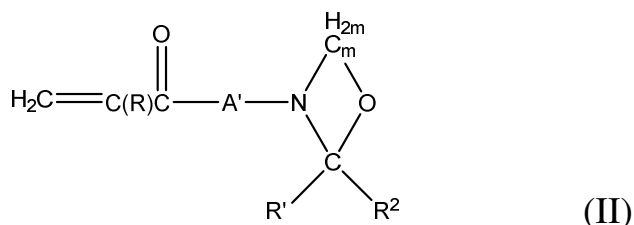
[0031] Os monômeros contendo amina úteis na preparação do polímero de amina polifuncional podem incluir uma acrilamida ou ésteres acrílicos, tais como os da fórmula (I):



em que R é H ou CH<sub>3</sub>; n é 0 ou 1; X é O ou N (H); quando n é zero, A é O(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> em que x é 2 a 3 ou (O-alquileno)<sub>y</sub> em que (O-alquileno) y é um grupo poli(oxialquileno), com um peso molecular na faixa de 88 a 348, em que os radicais alquileno individuais são iguais ou diferentes e são ou etileno ou propileno; e quando n é 1, A é um grupo alquileno com 2 a 4 átomos de carbono; R\* é H, metil ou etil; e R<sup>0</sup> é H, fenil, benzil, metilbenzil, ciclo-hexil ou (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquil.

[0032] Exemplos de compostos de fórmula (I) incluem dimetilaminoetilacrilato ou metacrilato; beta-aminoetil acrilato ou metacrilato; N-beta-aminoetil acrilamida ou metacrilamida; N-(monometilaminoetil)-acrilamida ou metacrilamida; N-(mono-n-butil)-4-aminobutil acrilato ou metacrilato; metacriloxietoxi etilamina; acriloxipropoxipropoxipropilamina; e misturas destes.

[0033] Os monômeros contendo amina úteis na preparação do polímero de amina polifuncional podem incluir N-acriloxialquil-oxazolidinas e N-acriloxialquiltetra-hidro-1,3-oxazinas e os componentes correspondentes em que a ligação "alquil" é substituída por alcoxialquilo e poli (alcoxi-alquil), todos os quais são adotados pela fórmula (II):

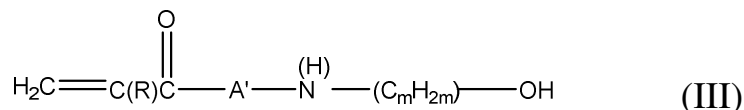


em que R é H ou CH<sub>3</sub>; m é um número inteiro com um valor de 2 a 3;

R', quando não está diretamente associado a R<sup>2</sup>, é selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio, fenil, benzil e (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) alquil; R<sup>2</sup>, quando não está diretamente unido a R', é selecionado do grupo que consiste em grupos hidrogênio e (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alquil; R' e R<sup>2</sup>, quando unidos diretamente entre si, formam um anel de carbono de 5 a 6 átomos de carbono com o átomo de carbono do anel na fórmula, isto é, R' e R<sup>2</sup>, quando unidos, são selecionados do grupo que consiste em pentametileno e tetrametileno; e

A' é O(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>)- ou (O-alkileno)<sub>n</sub> no qual (O-alkileno)<sub>n</sub> é um grupo poli(oxialquileno), com um peso molecular na faixa de 88 a 348, em que os radicais alquileno individuais são iguais ou diferentes e são ou etileno ou propileno.

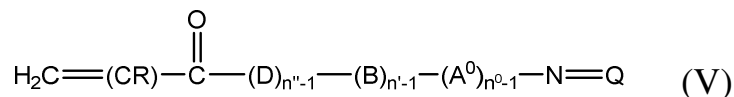
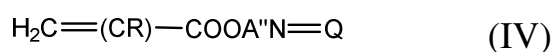
[0034] Os compostos de fórmula (II) podem hidrolisar sob várias condições para aminas secundárias. A hidrólise produz produtos com a estrutura de fórmula (III):



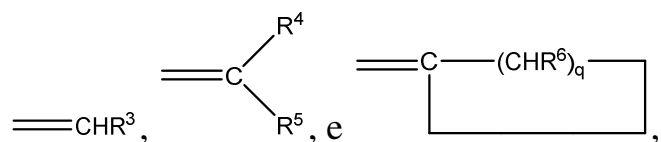
[0035] Os compostos de fórmula (II) são divulgados nas Patentes US 3.037.006 e 3.502.627 podem ser utilizados para tornar os polímeros de amina polifuncionais a serem utilizados na composição aquosa estável em prateleira da presente invenção.

[0036] Exemplos de compostos de fórmula (II) incluem oxazolidiniletil metacrilato; oxazolidiniletil acrilato; 3-(gama-metacriloxipropil)-tetra-hidro-1,3-oxazina; 3-(beta-metacriloxietil)-2,2-pentametileno oxazolidina; 3-(beta-metacriloxietil-2-metil-2-propiloxazolidina; N-2-(2-acriloxietoxi)etiloxazolidina; N-2-(2-etacriloxietoxi)etil-oxazolidina; N-2-(2-metacriloxietoxi)etil-5-metil-oxazolidina; N-2-(2-acriloxietoxi)etil-5-metil-oxazolidina; 3-[2-(2-metacriloxietoxi)etil]-2,2 penta-metileno-oxazolidina; 3-[2-(2-metacriloxietoxi)etil]-2,2-dimetiloxazolidina; 3-[2-(metacriloxietoxi)etil]-2-fenil-oxazolidina; ou misturas destes.

[0037] Os monômeros contendo amina úteis na preparação do polímero de amina polifuncional podem incluir monômeros que geram facilmente aminas por hidrólise. Exemplos de tais monômeros são as acriloxi-cetiminas e -aliminas, tais como as das fórmulas (IV) e (V):



em que R é H ou CH<sub>3</sub>; A'' é um grupo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) alquilenos; A<sup>0</sup>, B e D são os mesmos ou diferentes grupos oxialquilenos com a fórmula -OCH(R<sup>7</sup>)-CH(R<sup>7</sup>)-, em que R<sup>7</sup> é H, CH<sub>3</sub>, ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; n<sup>0</sup> é um número inteiro de 1 a 200; n' é um número inteiro de 1 a 200; n'' é um número inteiro de 1 a 200; e a soma de n<sup>0</sup>-1, n'-1 e n''-1 tendo um valor de 2 a 200; e Q é selecionado do grupo que consiste em



em que R<sup>3</sup> é selecionado do grupo que consiste em grupos fenil, halofenil, (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) alquil, ciclo-hexil e (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alcoxifenil; R<sup>4</sup> é selecionado do grupo que consiste em (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) alquil e ciclo-hexil; R<sup>5</sup> é selecionado do grupo que consiste em grupos (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>) alquil e ciclo-hexil; R<sup>6</sup> é H ou metil em uma

unidade de  $\text{CHR}^6$ ; e q é 4 ou 5.

[0038] Exemplos de compostos de fórmulas (IV) e (V) incluem 2-[4-(2,6-dimetilheptilideno)-amino]-etil metacrilato; 3-[2-(4-metilpentilidina)-amino]-propil metacrilato; beta-(benzilidenoamino)-etil metacrilato; 3-[2-(4-metilpentilideno)-amino]-etil metacrilato; 2-[4-(2,6-dimetilheptilideno)-amino]-etil acrilto; 12-(ciclopentilideno-amino)-dodecil metacrilato; N-(1,3-dimetilbutilideno)-2-(2-metacriloxietoxi) etilamina; N-(benzilideno)-metacriloximetoxietilamina; N-(1,3-dimetilbutilideno)-2-(2-acriloxietoxi) etilamina; N-(benzilideno)-2-(2-acriloxietoxi)etilamina; ou misturas destes.

[0039] Os compostos das fórmulas (IV) e (V) hidrolizam-se em meios aquosos ácidos, neutros ou alcalinos para produzir as correspondentes aminas primárias ou sais destes nos quais o grupo  $-\text{N} = \text{Q}$  das fórmulas torna-se  $-\text{NH}_2$  e  $\text{O} = \text{Q}$ . Os compostos das fórmulas (IV) e (V) são divulgados nas Patentes US 3.037.969 e 3.497.485, e qualquer um dos compostos monoméricos aqui divulgados pode ser usado na fabricação do polímero de amina polifuncional.

[0040] O polímero de amina polifuncional preferido é o polioxazolidinoetilmetacrilato. O polímero de amina polifuncional útil na presente invenção pode estar presente, por meio de sólidos com base no peso de sólidos da dispersão aquosa de polímero estabilizado anionicamente, numa quantidade de 0,1% ou mais, 0,5% ou mais, ou mesmo 1,0% ou mais, e ao mesmo tempo, 4% ou menos, 3% ou menos, ou mesmo 2% ou menos.

[0041] O polímero de amina polifuncional úteis na presente invenção podem ser preparados por polimerização em solução dos monômeros contendo amina descritos acima em meios aquosos, quer neutros, alcalinos ou ácidos, dependendo do polímero de amina polifuncional particular procurado, como é geralmente conhecido na técnica, por exemplo, de acordo com o método ensinado na Patete US 4.119.600. Geralmente, a polimerização é realizada num meio aquoso contendo uma pequena quantidade de um ácido, orgânico ou inorgânico, tal como ácido acético ou ácido clorídrico.



[0042] A composição aquosa estável em prateleira da presente invenção compreende ainda (c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato disperso em uma base volátil ("suspensão ou dispersão de filossilicato"). O filossilicato útil na presente invenção pode ser um silicato de sódio e magnésio. O filossilicato também pode ser um silicato de sódio e magnésio de sódio. O filossilicato preferido é laponita. A laponita é um silicato misturado com magnésio de sódio também possivelmente contendo lítio, que tem uma estrutura de camada em forma de placa que pode ter uma folha octaédrica central intercalada entre duas folhas de cristal microscópicas tetraédricas. De preferência, a laponita utilizada na presente invenção é um silicato de sódio e magnésio de sódio. A laponita é a forma sintética do mineral natural conhecido como hectorita. A laponita, a origem sintética desta família de silicatos, é mais preferencialmente do que a forma natural, uma vez que a laponita tem um tamanho de partícula muito menor que o dos hecétritos minerais naturais. Exemplos de laponitas comercialmente disponíveis incluem LAPONITE<sup>TM</sup> XLS, LAPONITE XLG, LAPONITE RD e LAPONITE RDS todos disponíveis na BYK Additives & Instruments; e mais preferencialmente LAPONITE XLG.

[0043] O tamanho de partícula do filossilicato útil na presente invenção pode ser de 10 nm ou maior, 15 nm ou maior, ou mesmo 25 nm ou maior, e ao mesmo tempo, 500 nm ou menor, 100 nm ou menor, ou mesmo 40 nm ou menor.

[0044] A concentração do filossilicato na suspensão ou dispersão de filossilicato pode ser, em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão de filossilicato, 1% ou mais, 5% ou mais, 8% ou mais, ou mesmo 9% ou mais, e ao mesmo tempo, 18% ou menos, 17% ou menos, 16% ou menos, ou mesmo 15% ou menos.

[0045] O filossilicato útil na presente invenção precisa ser disperso numa base volátil antes de misturar com o polímero estabilizado

anionicamente, de preferência o polímero de emulsão estabilizado anionicamente e/ou o polímero de amina polifuncional à base de água para formar a composição aquosa estável em prateleira da presente invenção. "Base volátil" refere-se a uma base com um ponto de ebulição inferior a 100°C a pressão padrão (1 atm ou 760 mm/Hg). O filossilicato dispersos na base volátil podem formar uma suspensão ou dispersão. Exemplos de bases voláteis adequadas úteis na presente invenção incluem solução de amoníaco; morfolina; alquil aminas inferiores, tais como C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquil aminas; 2-dimetilaminoetanol; N-metilmorfolina; etilenodiamina; ou uma mistura destes. A base volátil geralmente está na forma de uma solução aquosa de base volátil. A base volátil preferida é a solução de amônia. A concentração da base volátil na suspensão ou dispersão pode ser, em peso com base no peso total da suspensão ou dispersão, 5% ou mais, 10% ou mais, ou mesmo 15% ou mais, e ao mesmo tempo, 30% ou menos, 25% ou menos, ou mesmo 20% ou menos.

[0046] A suspensão ou dispersão de filossilicato pode, opcionalmente, compreender ainda de 0 a 3% ou de 0,1% a 1% de uma ou mais bases não voláteis, em peso com base no peso total da suspensão ou dispersão. "Bases não voláteis" referem-se a bases com um ponto de ebulição superior a 100°C a pressão padrão (1 atm ou 760 mm/Hg). Exemplos de bases não voláteis adequadas incluem hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, óxido de zinco, mono-etanolamina, trietilamina, dietilamina, dimetilamina, hidróxido de alumínio, 2-amino-2-metil-1-propanol, ou combinações destes. Além do filossilicato, a base volátil e, opcionalmente, a base não volátil, o resto da suspensão ou dispersão de filossilicato pode ser água. A suspensão ou dispersão de filossilicato pode ser preparada misturando o filossilicato com a base volátil e opcionalmente a base e a água não voláteis, de preferência com agitação. A mistura pode ser realizada a uma temperatura de 30°C a 80°C, de 40°C a 70°C, ou de 40°C a 60°C.

[0047] A suspensão ou dispersão de filossilicato na composição aquosa estável em prateleira pode estar presente, por peso de sólidos com base no peso da dispersão de polímero aquoso anionicamente estabilizado, numa quantidade de 0,1% ou mais, 0,2% ou mais, ou mesmo 0,3% ou mais e, ao mesmo tempo, 1% ou menos, 0,8% ou menos, ou mesmo 0,6% ou menos.

[0048] A base volátil na composição aquosa estável em prateleira pode resultar da base volátil adicionada através da suspensão ou dispersão de filossilicato. Alternativamente, além da base volátil incluída pela adição da suspensão ou dispersão de filossilicato, a composição aquosa estável em prateleira pode também incluir base volátil adicionado diretamente na composição. A quantidade total de base volátil deve ser suficiente para aumentar o pH da composição aquosa, em que substancialmente todos os polímeros de amina polifuncional estão em um estado não iônico. Por exemplo, a composição aquosa estável em prateleira da presente invenção pode ter um pH de 9,5 a 14 ou de 10 a 11. A quantidade total da base volátil necessária para atingir o pH acima pode ser calculada a partir do número de equivalentes de base necessária para neutralizar todos os grupos ácidos no látex (ou seja, grupos ácidos de: monômero portador de carboxilato copolimerizado, tensoativo ou iniciador) e o ácido conjugado da base de amina. Um equivalente de base volátil (com base em ácidos látex e títulos de poliamina) é geralmente suficiente para produzir um sistema estável, embora possam ser necessários níveis mais altos de base volátil (~ 3 a 4 equivalentes) para estabilidade a longo prazo. Podem ser utilizadas quantidades mais elevadas de base volátil sem se afastar do espírito da invenção, embora as propriedades de "secagem acelerada" (secagem) do revestimento possam ser reduzidas. Se o polímero de amina polifuncional não for suficientemente desprotonado, a composição aquosa da presente invenção exibirá sinais observáveis de instabilidade ao longo do tempo, tais como aumento de viscosidade e rafting de partículas observável microscopicamente, uma fase

inicial de agregação/gelificação.

[0049] Além da propriedade estável em prateleira, a solução aquosa estável em prateleira da presente invenção também pode proporcionar um alto teor de sólidos, por exemplo, 35% ou superior, 40% ou superior, ou mesmo 45% ou superior, e ao mesmo tempo, 65% ou inferior, 60% ou inferior, ou mesmo 55% ou superior, em peso com base no peso da composição aquosa estável em prateleira.

[0050] A presente invenção também proporciona um método de preparação da solução aquosa estável em prateleira que compreende: misturar a dispersão de polímero anionicamente estabilizado aquoso, a suspensão ou dispersão de filossilicato e o polímero de amina polifuncional à base de água descrito acima. O filossilicato a ser incluído na composição aquosa deve ser na forma de uma suspensão ou dispersão em uma base volátil, dispersando o filossilicato na base volátil, de modo a garantir que a composição da presente invenção tenha uma boa estabilidade em prateleira. A suspensão ou dispersão de filossilicato pode ser misturada com o polímero estabilizado anionicamente e o polímero de amina polifuncional em qualquer ordem para proporcionar a solução aquosa estável em prateleira da presente invenção. De preferência, após a finalização da polimerização do polímero estabilizado anionicamente, a suspensão ou dispersão de filossilicato e a dispersão de polímero anionicamente estabilizada aquosa são primeiro misturadas e depois adicionadas com o polímero de amina polifuncional à base de água. Misturando a suspensão ou dispersão de filossilicato com a dispersão de polímero estabilizado anionicamente e/ou o polímero de amina polifuncional pode ser conduzido a temperaturas variando de 30 a 80°C, de 40 a 70°C ou de 40 a 60°C.

[0051] A composição aquosa estável em prateleira da presente invenção tem boa estabilidade em prateleira. O termo "boa estabilidade em prateleira" significa que a composição, quando introduzida em um cilindro de

medição de 250 mL, 20 cm de altura e armazenada à temperatura ambiente por pelo menos 3 meses, não mostra estratificação ou sedimentação visível a olho nu e tem diferença de sólidos entre a camada superior (dentro de 5 centímetros (cm) na superfície) e a camada inferior (dentro de 5 cm para o fundo) inferior a 1,0% em peso. A composição aquosa estável em prateleira pode ter uma estabilidade em prateleira de pelo menos 4 meses, pelo menos, 9 meses ou pelo menos 12 meses à temperatura ambiente. A propriedade de estabilidade de prateleira é medida de acordo com o método de teste descrito na seção de exemplo.

[0052] A presente invenção também proporciona um método para melhorar a estabilidade de prateleira de uma composição de aglutinante convencional compreendendo (a) a dispersão de polímero estabilizado anionicamente e (b) o polímero de amina polifuncional solúvel em água. O método compreende: fornecer a suspensão ou dispersão de filossilicato em uma base volátil e misturar a suspensão ou dispersão de filossilicato com a dispersão de polímero estabilizado anionicamente e o polímero de amina polifuncional solúvel em água. Surpreendentemente, o método pode ser usado para melhorar a estabilidade de prateleira de uma composição aglutinante compreendendo o copolímero de estireno-acrílico. A suspensão ou dispersão de filossilicato é adicionada na composição, isto é, a adição é realizada após completar a polimerização de monômeros utilizados para a preparação do polímero estabilizado anionicamente. A composição aquosa obtida pelo método da presente invenção tem boa estabilidade como descrito acima. De preferência, a suspensão ou dispersão de filossilicato é misturada com a dispersão de polímero estabilizada anionicamente antes da mistura com o polímero de amina polifuncional.

[0053] A presente invenção também proporciona uma composição de revestimento compreendendo a composição aquosa estável à prateleira da presente invenção. A composição de revestimento pode ainda compreender

pigmentos. "Pigmentos" aqui referem-se a materiais que podem proporcionar brancura e cor, incluindo pigmentos inorgânicos e pigmentos orgânicos. Os pigmentos inorgânicos incluem tipicamente óxidos metálicos. Exemplos de óxidos metálicos adequados incluem dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco, óxido de ferro, sulfureto de zinco, sulfato de bário, carbonato de bário ou uma mistura dos mesmos. Em uma modalidade preferida, o pigmento utilizado na presente invenção é  $\text{TiO}_2$ .  $\text{TiO}_2$  existe tipicamente em duas formas de cristal, anástase e rutil. O  $\text{TiO}_2$  adequado disponível comercialmente inclui, por exemplo, KRONOS<sup>TM</sup> 2310 disponível na Kronos Worldwide, Inc., Ti-Pure<sup>TM</sup> R-706 disponível na DuPont (Wilmington, Del.), TiONA<sup>TM</sup> AT1 disponível na Millenium Inorganic Chemicals, ou misturas dos mesmos. O  $\text{TiO}_2$  pode estar também disponível na forma de dispersão concentrada. Os pigmentos orgânicos referem-se tipicamente a polímeros opacos como o ROPAQUE<sup>TM</sup> Ultra E disponível na The Dow Chemical Company (ROPAQUE é uma marca registrada da The Dow Chemical Company). Quando o pigmento compreende  $\text{TiO}_2$ , a concentração de  $\text{TiO}_2$  pode ser de 10% ou menos, 5% ou menos, ou mesmo 3% ou menos, em peso com base no peso total da composição de revestimento.

[0054] A composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender enchimentos. Exemplos de enchimentos adequados incluem carbonato de cálcio, argila, sulfato de cálcio, aluminossilicatos, silicatos, zeólitas, mica, terra de diatomáceas, vidro sólido ou oco, esferas de cerâmica, sienita de nefelina, feldspato, terra de diatomáceas, terra de diatomáceas calcinada, talco (silicato de magnésio hidratado), sílica, alumina, caulino, pirofilita, perlita, barita, volastonita ou misturas destes.

[0055] Enquanto a composição aquosa estável em prateleiras da presente invenção tem um elevado teor de sólidos, a composição de revestimento que a compreende pode ter um sólido de alto volume (VS), por exemplo, 45% ou superior, 55% ou superior, ou mesmo 60% ou superior. O

VS aqui é calculado pelo volume seco total de tinta (isto é, a soma do volume de pigmentos, volume de extensores, volume de enchimento e volume de aglutinante) dividido pelo volume total de tinta molhada (ou seja, volume seco total de tinta mais volume de água). A composição de revestimento da presente invenção pode ter uma elevada concentração de volume de pigmento (PVC), por exemplo, 40% ou superior, 50% ou superior, ou mesmo 60% ou superior. O PVC aqui é calculado pela seguinte equação:

$$PVC(\%) = \frac{Volume_{pigmento(s)} + Volume_{extensor(es)} + Volume_{enchimento(s)}}{Volume\ seco_{tinta}} \times 100$$

[0056] A composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender um ou mais antiespumantes. "Antiespumantes" aqui referem-se a aditivos químicos que reduzem e dificultam a formação de espuma. Os antiespumantes podem ser antiespumantes à base de silicone, antiespumantes à base de óleo mineral, antiespumantes à base de óxido de etileno/óxido de propileno, alquil poliacrilatos ou misturas destes. Os antiespumantes adequados comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, emulsões de copolímero de poliéter siloxano TEGO<sup>TM</sup> Airex 902 W e TEGO Foamex 1488 ambas disponíveis na TEGO, antiespumante de silicone BYK<sup>TM</sup>-024 disponível na BYK, ou misturas destes. Quando presente, a concentração do antiespumante pode ser, em peso com base no peso total da composição de revestimento, de 0,01% a 1%, de 0,05% a 0,8%, ou de 0,1% a 0,5%.

[0057] A composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender um ou mais espessantes, também conhecidos como "modificadores de reologia". Os espessantes podem incluir álcool polivinílico, materiais de argila, derivados de ácido, copolímeros de ácido, espessantes associados a uretano, poliuretanos de poliéter ureia, poliuretanos de poliéter ou misturas destes. Exemplos de espessantes adequados incluem emulsões intumescíveis alcalinas (ASE); emulsões intumescíveis alcalinas modificadas

hidrofobicamente (HASE); espessantes associativos, tais como uretanos etoxilados modificados hidrofobicamente (HEUR); e espessantes celulósicos, tais como éteres de metil celulose, hidroximetil celulose, hidroxietil celulose, hidroxietilcelulose hidrofobicamente modificada, 2-hidroxipropilmetilcelulose, 2-hidroxietilmetilcelulose, 2-hidroxibutilmetilcelulose e 2-hidroxietil etilcelulose. De preferência, o espessante é a hidroxietilcelulose. O espessante pode estar presente, em peso com base no peso total de sólidos da composição, em uma quantidade de 0 a 3%, de 0,1% a 2%, ou de 0,3% a 1%.

[0058] A composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender um ou mais coalescentes. "Coalescentes" aqui refere-se a solventes de evaporação lenta que fundem partículas de polímero em uma película contínua em condições ambiente. Exemplos de coalescentes adequados incluem 2-n-butoxietanol, dipropileno glicol n-butil éter, propileno glicol n-butil éter, dipropileno glicol metil éter, propileno glicol metil éter, propileno glicol n-propil éter, dietileno glicol monobutil éter, etileno glicol monobutil éter, etileno glicol monohexil éter, trietileno glicol monobutil éter, dipropileno glicol n-propil éter, n-butil éter ou misturas destes. O coalescente pode estar presente, em peso com base no peso total de sólidos da composição de revestimento, em uma quantidade de 0 a 10%, de 0,1% a 8%, ou de 1% a 5%.

[0059] A composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender um ou mais agentes umectantes. "Agentes umectantes" refere-se aqui a aditivos químicos que reduzem a tensão superficial de uma composição de revestimento, fazendo com que a composição de revestimento se disperse mais facilmente ou penetre na superfície de um substrato. Os agentes umectantes podem ser policarboxilatos, aniônicos, zwitteriônicos ou não iônicos. Agentes umectantes adequados comercialmente disponíveis incluem, por exemplo, agente umectante não iônico SURFYNOL™ 104 à



base de um diol actacetilênico disponível na Air Products, BYK<sup>TM</sup>-346 e BYK-349 siloxanos modificados com poliéter ambos disponíveis na BYK, ou misturas dos mesmos. A concentração do agente umectante pode ser, em pesocombase no peso total da composição de revestimento, de 0 a 2,5%, de 0,1% a 2%, ou de 0,5% a 1%.

[0060] Além dos componentes descritos acima, a composição de revestimento da presente invenção pode ainda compreender qualquer um ou combinação dos seguintes aditivos: tampões, dispersantes, umectantes, agentes antimoho, biocidas, agentes antiesfoliantes, corantes, agentes fluentes, antioxidantes, plastificantes, niveladores, corantes, agentes de reticulação, promotores de adesão, agentes de pegajosidade, conservantes, agentes anticongelantes, protetores de congelamento/descongelamento, aditivos deslizantes, ceras, inibidores de corrosão, antifloculantes, e veículos de trituração. Estes aditivos podem estar presentes numa quantidade combinada de 0 a 5% ou de 0,01% a 2%, por peso com base no peso total de sólidos da composição de revestimento.

[0061] A presente invenção também proporciona um método de preparação da composição de revestimento descrita acima, que compreende: a mistura da composição aquosa estável em prateleira com outros componentes opcionais para formar a composição de revestimento. Qualquer dos componentes opcionais acima mencionados pode ser adicionado à composição durante ou antes da mistura para formar a composição de revestimento da presente invenção.

[0062] A composição de revestimento da presente invenção seca rapidamente, isto é, sendo uma composição de secagem rápida. O termo "composição de secagem rápida" significa que, quando aplicada a um substrato com uma espessura úmida de cerca de 400 microns, exibe um tempo de secagem inferior a 45 minutos a 50% de umidade relativa (HR) e à temperatura ambiente ( $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ).

[0063] A composição de revestimento da presente invenção desenvolve uma resistência inicial à lavagem com água. Um revestimento (isto é, um filme de revestimento) obtido a partir da composição de revestimento, tem uma boa resistência inicial à lavagem com água, por exemplo, tendo um tempo inicial de lavagem de pelo menos 5 minutos, pelo menos 8 minutos ou pelo menos 10 minutos, quando a composição de revestimento é aplicada a um substrato para formar um filme de revestimento com uma espessura úmida de cerca de 400 microns e depois seca a 50% de RH e à temperatura ambiente durante 30 minutos, conforme medido de acordo com o método de teste descrito na seção de Exemplo abaixo.

[0064] A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada a um substrato por meios históricos incluindo pintura, imersão, rolamento e pulverização. A composição é de preferência aplicada por pulverização. Podem ser utilizadas as técnicas e equipamentos de pulverização padrão para pulverização, tais como pulverização com ar atomizado, pulverização de ar, pulverização sem ar, pulverização de alta pressão a baixa pressão e pulverização eletrostática, tais como aplicação de sino eletrostático e métodos manuais ou automáticos. Depois da composição de revestimento ter sido aplicada a um substrato, a composição de revestimento pode ser seca, ou ser deixada secar, à temperatura ambiente, ou a uma temperatura elevada, por exemplo, de 35°C a 60°C para formar um revestimento.

[0065] A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada a, e aderidos a, vários substratos. Exemplos de substratos adequados incluem madeira, metais, plásticos, espumas, pedras, substratos elastoméricos, vidro, tecidos, concreto, substratos cementícios ou substratos pré-revestidos. A composição de revestimento é adequada para várias aplicações de revestimento, tais como revestimentos marinhos e protetores, revestimentos automotivos, revestimentos de madeira, revestimentos metálicos em geral,

revestimentos em bobina, revestimentos de telhado, revestimentos de plástico, revestimentos em pó, revestimentos de lata, tintas de trânsito, revestimentos de manutenção e revestimentos de engenharia civil.

[0066] A presente invenção também proporciona um método para produzir um revestimento sobre uma superfície externa, compreendendo: aplicar sobre a superfície a composição de revestimento da presente invenção e secar, ou permitir a secagem, a composição de revestimento para produzir o revestimento. O método de produção de um revestimento pode ainda incluir evaporar a base volátil da composição de revestimento depois de aplicar a composição no substrato. O revestimento exterior obtido podem ser revestimentos de manutenção, revestimentos de tinta de casa, marcação de estrada e marcação de calçada em uma superfície, ou uma marcação resistente à água em uma estrada ou superfície de pavimento, como uma marca de trânsito em uma estrada ou superfície de pavimento. A natureza de secagem rápida da composição de revestimento da presente invenção a torna particularmente útil como tintas de trânsito e como revestimentos de manutenção para substratos onde o desenvolvimento rápido de resistência à água é desejável. A composição de revestimento da presente invenção pode ser utilizada sozinha, ou em combinação com outros revestimentos para formar revestimentos de multicamadas.

### EXEMPLOS

[0067] Algumas modalidades da invenção agora serão descritas nos Exemplos a seguir, no qual todas as partes e percentagens são em peso a menos que especificado de outra forma. Os seguintes materiais são usados nos exemplos:

[0068] Ácido metacrílico ("MAA"), metil metacrilato ("MMA"), persulfato de amônio ("APS"), butil acrilato ("BA"), e n-dodecil mercaptano (n-DDM) estão disponíveis na Sinoreagent Group.

[0069] FASTRACK™ 3427 ("FT 3427") é um aglutinante acrílico

puro para aplicação de tinta de trânsito disponível na The Dow Chemical Company (FASTRACK é uma marca registrada da The Dow Chemical Company).

[0070] Argila de filossilicato sintético HZ-200, disponível na Jiangsu Province Sihong County Ebizal Fine Chemical Co., Ltd., é silicato de magnésio e lítio.

[0071] Dispersante OROTAN™ 901, disponível na The Dow Chemical Company, é poliácido e usado como um dispersante de pigmento (OROTAN é uma marca registrada da The Dow Chemical Company).

[0072] NOPCO™ NXZ, disponível na The San Nopco, é um óleo mineral e usado como um antiespumante.

[0073] TRITON™ CF-10, disponível na The Dow Chemical Company, é um tensoativo não iônico (TRITON é uma marca registrada da The Dow Chemical Company).

[0074] TRITON X-405, disponível na The Dow Chemical Company, é octilfenol etoxilato e utilizado como um tensoativo não iônico.

[0075] Ti-PURE™ R-902, disponível na DuPont, é dióxido de titânio e usado como pigmento.

[0076] CC-500, disponível na Zhengfa Company, é  $\text{CaCO}_3$  e usado como um enchimento.

[0077] Etanol, disponível na Sinopharm, é usado como coalescente.

[0078] Éster álcool TEXANOL™, disponível na Eastman Chemical Company, é 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato e utilizado como coalescente.

[0079] A solução de amoníaco (28%), disponível na Sinopharm, é usada como neutralizador.

[0080] NATROSOL™ 250 HBR, disponível na Ashland Inc., é hidroxietilcelulose (HEC), um polímero não iônico solúvel em água derivado da celulose.

[0081] Diatomácea, disponível na Zhengfa Company, é um silicato natural.

[0082] Os seguintes equipamentos e métodos analíticos padrão são utilizados nos Exemplos.

#### Viscosidade das unidades Krebs durante a noite (KU)

[0083] Uma composição de revestimento é preenchida em 200 mL de jarro cilíndrico com raio de 5 cm e depois à esquerda à temperatura ambiente durante 20 horas. Em seguida, a viscosidade KU durante a noite é medida usando um viscosímetro Stormer.

#### Viscosidade de Brookfield

[0084] A viscosidade de Brookfield (BF) é determinada por um Medidor de Viscosidade Brookfield DV II+ Pro (60 rpm, eixo #2) à temperatura ambiente de acordo com o padrão ASTM D 562-2001.

#### Estabilidade de prateleira

[0085] Um cilindro de medição transparente de 250 ml, 20 cm de altura é preenchido com uma composição aquosa para ser testado e depois armazenado à temperatura ambiente. A composição é observada pela inspeção visual e os teores de sólidos da camada superior e da camada inferior da composição, respectivamente, são medidos em intervalos regulares. A camada superior aqui refere-se à camada dentro de 5 cm até a parte superior do cilindro (ou seja, a superfície da composição). A camada inferior aqui se refere à camada dentro de 5 cm até a parte inferior do cilindro. A estabilidade de prateleira é determinada como o período de tempo em que a composição aquosa não apresenta camadas ou sedimentação visíveis, e a diferença de sólidos entre a camada superior e a camada inferior é de até 1% em peso.

#### Dureza do pêndulo König

[0086] A dureza do pêndulo König é medida de acordo com o método ASTM D4366.

#### Tempo de secagem sem recolhimento

[0087] Este método de teste é derivado do método ASTM D711-89. O equipamento (15 kg) usado no teste consiste em um cilindro de aço, equipado com 2 juntas tóricas substituíveis de borracha sintética. Uma composição de revestimento a ser testada é aplicada a uma fina lâmina de cloreto de polivinil (PVC) com uma espessura de filme molhada de 400 µm usando um espalhador mecânico. O ponto de partida do tempo de retirada sem recolhimento está gravado como o momento em que a composição de revestimento é aplicada no slide de PVC. Os painéis de teste são imediatamente colocados numa câmara de teste numa posição horizontal com 50% de HR e à temperatura ambiente. Em seguida, os painéis de teste são removidos da câmara de teste em intervalos de 2 minutos para avaliar o tempo de secagem sem recolhimento, rolando uma roda de secagem de tinta de trânsito sobre o filme úmido. O ponto final para o tempo de secagem sem recolhimento é definido como o ponto no momento em que nenhuma tinta adere aos anéis de borracha da roda de teste.

#### Tempo de secagem total

[0088] Este método de teste para medir o tempo de secagem total é derivado do método ASTM D 1640-95. As composições de revestimento são extraídas em painéis de vidro limpos com uma espessura úmida de 400 µm. Os painéis revestidos são imediatamente colocados em uma câmara de teste (Victor, Associates. Inc. Ivyland. PA) mantida à temperatura ambiente e a 50% de RH e 89% de RH, respectivamente. Os painéis de vidro revestidos são removidos da câmara em intervalos de 5 minutos para testes de 50% de RH ou em intervalos de 10 minutos para testes de 89% de RH. O tempo de secagem total é definido como o tempo necessário para que um revestimento úmido atinja um estado de modo que o revestimento não seja distorcido por uma torção de polegar de 90°, quando o polegar é colocado no filme de revestimento com a pressão aplicada.

#### Resistência à captação de sujeira (DPUR)

[0089] A DPUR é medida de acordo com o método GB T-9870-2005 (mancha: óxido de ferro vermelho, detergente: 1% de solução de TRITON X-405, ciclos de abrasão: 20 ciclos).

Tempo inicial de lavagem com água

[0090] Uma composição de revestimento é aplicada a um substrato de vidro limpo por um aplicador de 400 µm para formar filmes de revestimento com uma espessura úmida de 400 µm. Os painéis de teste então secam a 25°C e a 50% de RH por 30 minutos. Os painéis obtidos são então colocados sob uma corrente de água corrente, de modo que a água entre em contato com a superfície dos filmes de revestimento em um ângulo perpendicular. O tempo inicial de lavagem com água é definido como o tempo que é preciso para que os painéis de teste mostrem uma quebra nos filmes de revestimento ou em qualquer remoção de filme sob água corrente por inspeção visual.

Preparação de polímero de amina polifuncional QR-1188 (usado como um aditivo de ajuste rápido)

[0091] A um reator de 2 litros contendo 600 gramas (g) de água desionizada (DI) sob uma atmosfera de nitrogênio a 60°C, 2,8 g de uma solução aquosa de sulfato de ferro hepta-hidratado (0,15%) e 0,8 g de uma solução aquosa do sal de tetra-sódio de ácido etilenodiamino tetra-acético (1%) diluído com 10 g de água DI foram adicionados com agitação. Uma alimentação composta por 200 g de 2-(3-oxazolidinil)etil metacrilato (OXEMA) e 100 g de água DI foi adicionada durante um período de 2 horas. Simultaneamente, foram adicionadas alimentações de 2 g de t-butil hidroperóxido (70% ativo) dissolvido em 23 g de água DI e 2 g de sulfoxilato de sódio formaldeído di-hidratado dissolvido em 23 g de água DI durante um período de 2 horas. Após a conclusão das alimentações, a reação foi mantida a 60°C durante 30 minutos, depois adicionou-se 0,16 g de t-butil hidroperóxido (70% ativo) dissolvido em 10g de água DI. Quinze minutos depois, foram adicionados 0,1 g de t-butil hidroperóxido (70% ativo) dissolvidos em 10 g de

água DI e 0,06 g de sulfoxilato de sódio formaldeído di-hidratado dissolvido em 10 g de água DI. Quinze minutos depois, a reação foi resfriada até à temperatura ambiente. O polímero de amina polifuncional tinha um pH de 8,2, um teor de sólidos de 17,6% e uma viscosidade Brookfield (fuso 2 a 60 rpm) de 30 cps.

#### Preparação de Aglutinante BZ0587 Latex

[0092] A mistura de monômeros utilizada para preparar o aglutinante foi preparada como se segue: Para 212,3 g de água DI, foram adicionados 8,44 g de tensoativo de sal de nonilfenol etoxilatos de amônio Rhodapex CO-436 (Solvay Chemicals) (61%), 401g de estireno, 438,65g de BA, 26,16g MAA, 2,03g de viniltrimetoxisilano SILQUEST™ A-171 (Momentive Specialty Chemicals), e 0,66g de n-DDM foram misturados entre si para produzir uma mistura de emulsão monomérica estável.

[0093] A 502,3 g de água DI sob atmosfera de nitrogênio a 90°C, foram adicionados 5,57 g de tensoativo Rhodapex CO-436 (61%), 3,64 g de amônio (25%) em 33,06 g de água DI, 2,43 g de bicarbonato de amônio dissolvido em 30,15 g de água DI, 47,37 g de mistura de monômeros obtidos acima e 2,54 g de APS dissolvido em 11,78 g de água DI seguido por 4,72 g de água DI para formar uma mistura de reação. A mistura de monômeros remanescente foi então adicionada a 89°C durante 90 minutos (min) seguido por 20,61 g de água DI. No final da polimerização, uma mistura de 0,0087 g de FeSO<sub>4</sub> dissolvido em 4,35 g de água DI e 0,089 g de ácido etilenodiamina tetra-acético dissolvido em 2,34 g de água DI foi adicionada a 85°C. Em seguida, adicionou-se uma solução de 1,22 g de t-butil hidroperóxido dissolvido em 9,36 g de água DI. Em seguida, adicionou-se uma solução de 0,87 g de ácido isoascórbico dissolvido em 16,5 g de água DI ao longo de 15 min e manteve-se durante 10 min. A 65 ~ 75°C, foram adicionados 4,37 g de MMA e 4,71 de água DI, seguidos por uma solução de 0,76 g de t-butil hidroperóxido dissolvido em 9,43 g de água DI. Finalmente, uma solução de



0,53 g de ácido isoascórbico dissolvido em 9,43 g de água DI foi adicionada a 60°C para obter o aglutinante de látex BZ0587. O aglutinante de látex obtido tinha as seguintes propriedades: T<sub>g</sub>: cerca de 35°C, pH: 6,04, teor de sólidos: 50,67%, tamanho médio de partícula: 102 nm, viscosidade: 1,406 centipoises (cps).

#### Preparação de aglutinante de látex BX17-20

[0094] O látex BX17-20 foi preparado de acordo com o mesmo procedimento que a preparação do aglutinante de látex BZ0587 acima, exceto que a mistura de emulsão de monômero utilizada foi preparada como se segue:

[0095] 357,6 g de água DI, 44,28 g de Disponil Fes-32 (30%), 870,33 g de MMA, 625,36 g de BA, 25,87 g de MAA e 19,02 g de n-DDM foram misturados para produzir uma mistura de emulsão monomérica estável.

[0096] O aglutinante de látex obtido tinha as seguintes propriedades: T<sub>g</sub>: cerca de 32°C: pH: 8,05, teor de sólidos: 50,87%, tamanho médio de partícula: 128nm e viscosidade: 210 cps.

#### Exemplo (Ex) 1

A composição aglutinante de Ex 1 foi preparada como se segue:

[0097] Preparação de um suspensão de argila: 5,65g de filossilicato HZ-200 foram adicionados em 90g de NH<sub>4</sub>OH (25%) seguido pela adição de 2,66 g de água DI com agitação para formar a suspensão de argila.

[0098] 98,31g de suspensão de filossilicato obtida acima foram adicionados ao aglutinante de látex BZ0587 conforme preparado acima a  $\leq 45^{\circ}\text{C}$ , seguido de adição de 20,86 g de água DI. Adicionou-se ainda hidróxido de amônio para dar um pH final = 9,9. A isso foi adicionado 41,12 g de QR-1188 conforme preparado acima (27,5%) em  $\leq 45^{\circ}\text{C}$  seguido de 10,64 g de água DI. A composição obtida foi filtrada com uma malha 325 para dar a composição de aglutinante do Ex 1.

#### Ex 2

[0099] A composição de aglutinante do Ex 2 foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto por usar 11,3 g de silicato de HZ-200 em vez de 5,65 g de filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila

#### Ex 3

[00100] A composição de aglutinante do Ex 3 foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto que a suspensão de argila foi preparada adicionando 3,77 g de filossilicato HZ-200 em 90 g de NH<sub>4</sub> (25%) seguido de adição de 2,66 g de água DI com agitação.

#### Ex 4

[00101] A composição de aglutinante do Ex 4 foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto por usar 1,88 g de filossilicato HZ-200 em vez de 5,65 g de filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila.

#### Ex. Comp. A

[00102] A composição aglutinante do Ex Comp. A foi preparada onde não foi adicionada nenhuma suspensão de argila. Os detalhes são os seguintes: 90 g de NH<sub>4</sub>OH (25%) e 2,66 g de água DI foram adicionados ao aglutinante de látex BZ0587 conforme preparado acima a  $\leq 45^{\circ}\text{C}$ , seguido de adição de 20,86 g de água DI. Adicionou-se ainda hidróxido de amônio para dar um pH final = 9,9. A isso foi adicionado 41,12 g de QR-1188 conforme preparado acima (27,5%) em  $\leq 45^{\circ}\text{C}$  seguido de 10,64 g de água DI. A composição obtida foi filtrada com uma malha 325 para dar a composição de aglutinante do Ex Comp A.

#### Ex. Comp. B

[00103] A composição aglutinante do Ex Comp B foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto que, em vez de preparar a suspensão de argila, 90 g de NH<sub>4</sub>OH (25%) e 2,66 g de água DI foram adicionados ao aglutinante de látex BZ0587, seguido de adicionar diretamente

0,3% de pó de filossilicato HZ-200, por peso de sólidos com base no peso úmido do aglutinante de látex (a seguir "sólidos/látex").

#### Ex. Comp. C

[00104] A composição aglutinante do Ex Comp C foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto por usar 0,3% (sólidos/látex) de diatomáceas em vez de filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila.

#### Ex. Comp. D

[00105] A composição do aglutinante do Ex Comp D de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto por usar bentonita a 0,3% (sólidos/látex) (BENTONE LT disponível na Elementis Specialties) em vez do filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila.

#### Ex 5

[00106] A composição do aglutinante do Ex 5 foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex 1, exceto por usar o aglutinante de látex BX17-20 em vez do aglutinante de látex BZ0587 ao preparar a composição de aglutinante.

#### Ex. Comp. E

[00107] A composição aglutinante do Ex. Comp E foi preparada de acordo com o mesmo procedimento que o Ex Comp A, com exceto por usar o aglutinante de látex BX17-20 em vez do aglutinante de látex BZ0587 ao preparar a composição de aglutinante.

#### Ex. Comp. F

[00108] A composição do aglutinante do Ex Comp F foi preparada de acordo com o mesmo procedimento para Ex Comp E, exceto por usar bentonita a 0,3% (sólidos/látex) (BENTONE LT disponível na Elementis Specialties) em vez do filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila.

#### Ex. Comp. G

[00109] A composição aglutinante do Ex Comp G foi preparada de

acordo com o mesmo procedimento para Ex Comp E, exceto por usar 0,3% (sólidos/látex) de bentonita em vez de filossilicato HZ-200 ao preparar a suspensão de argila.

[00110] A Tabela 1 resume as composições de aglutinantes aquosas de Exs 1-5 e Exs Comp A-G e os resultados das propriedades de estabilidade de prateleira destas composições, conforme medida de acordo com o método de teste descrito acima. Conforme ilustrado na Tabela 1, a composição do Ex Comp B foi preparada por adição de 0,3% de pó de filossilicato HZ-200 no aglutinante de látex. A composição aglutinante do Ex Comp B mostrou decantação óbvia após armazenamento à temperatura ambiente durante apenas cerca de 2 dias. Isso indica que a estabilidade de prateleira de uma composição não foi melhorada depois de adicionar o pó de filossilicato diretamente. As composições que não contêm argila apresentaram fraca estabilidade de prateleira (Exs Comp A e E), não importa se estireno-acrílico ou látex acrílico puro foi usado como aglutinante. Por exemplo, observou-se estratificação óbvia para a composição do Ex Comp A após 1 mês de armazenamento à temperatura ambiente e para a composição de Ex Comp E após 3 dias de armazenamento à temperatura ambiente. Para composições dos Exs Comp C e D, adicionar argila, como diatomáceas ou bentonita, não apresentou melhora na estabilidade de prateleira. Em contraste, as composições de Exs 1-5 compreendendo 0,3%, 0,6%, 0,2%, 0,1%, e 0,3% das suspensões de filossilicato HZ-200, respectivamente, apresentaram boa estabilidade à prateleira após o armazenamento à temperatura ambiente durante 4 meses ou ainda mais. Estes resultados indicam que a estabilidade de prateleira de composições de revestimento aquosas foi significativamente melhorada por pós adição de composições a suspensão de filossilicato disperso em solução de amônia.

Tabela 1

Exemplos	Aglutinante	Argila	Dosagem de argila*	Estabilidade de prateleira
Ex. Comp. A	BZ0587	n/a	n/a	1 mês

Ex. Comp. B	BZ0587	Pó HZ-200	0,3%	Decantação após 24 horas
Ex. Comp. C	BZ05-87	Suspensão de diatomáceas/amônia	0,3%	Decantação após 1 mês
Ex. Comp. D	BZ05-87	Suspensão de bentonita/amônia	0,3%	1 mês
Ex 1	BZ05-87	HZ-200/suspensão de amônia	0,3%	10 meses
Ex 2	BZ05-87	HZ-200/suspensão de amônia	0,6%	10 meses
Ex 3	BZ0587	HZ-200/suspensão de amônia	0,2%	4 meses
Ex 4	BZ0587	HZ-200/suspensão de amônia	0,1%	4 meses
Ex. Comp. E	BX17-20	n/a	n/a	3 dias
Ex. Comp. F	BX17-20	Suspensão de diatomáceas/amônia	0,3%	Decantação após 1 mês
Ex. Comp. G	BX17-20	Suspensão de bentonita/amônia	0,3%	1 mês
Ex 5	BX17-20	HZ-200/suspensão de amônia	0,3%	5 meses

\* BZ0587 é um látex de estireno-acrílico e BX17-20 é um látex acrílico puro;

\*\* Dosagem de argila: por peso sólido de argila com base no peso úmido do aglutinante de látex.

[00111] A Figura 1 fornece viscosidades versus tempo de armazenamento para suspensões de filossilicato em água DI ou em solução de amônia. Conforme ilustrado na Figura 1, as viscosidades de suspensões compreendendo 20% de filossilicato em solução de amônia, 6% de filossilicato em água DI e 4% de filossilicato em água DI, respectivamente, aumentaram significativamente ao longo do tempo. Por exemplo, a viscosidade de 4% de suspensão de água de filossilicato/DI atingiu mais de 2.000 cp após o armazenamento à temperatura ambiente por cerca de 40 minutos. Estas suspensões de alta viscosidade são difíceis de manusear nas plantas. Embora 2% de suspensão de filossilicato/água DI não tenha apresentado aumento significativo da viscosidade, adicionar uma concentração tão baixa de suspensão de água e filossilicato em um aglutinante de látex diminuirá significativamente o teor de sólidos da composição de aglutinante obtida. Em contraste, a suspensão de filossilicato/amônia compreendendo 15% em peso ou menos de filossilicato, com base no peso total da suspensão, demonstrou um aumento lento da viscosidade e teve uma viscosidade inferior a 1000 cp mesmo após o armazenamento à temperatura ambiente durante 6 horas. Os resultados demonstram que o filossilicato pode ser disperso em solução de amônia e depois adicionado em um aglutinante de látex durante a fase de neutralização da fabricação do aglutinante de látex, o que não tem impacto significativo sobre o teor de sólidos do aglutinante de

látex.

[00112] A Tabela 2 dá viscosidades BF das composições aglutinantes de Exs 1 e 2 e Ex Comp A antes e depois do aquecimento. Após o aquecimento a 50°C durante 2 semanas, a composição aglutinante de Ex Comp A mostrou estratificação. Em contraste, a viscosidade das composições aglutinantes de Exs 1 e 2 compreendendo a suspensão de filossilicato/amônia aumentou após o aquecimento, mas ainda estava em um alcance viável.

Tabela 2

Exemplos	Viscosidade BF inicial (temperatura ambiente)	Viscosidade BF após aquecimento (50°C, 2 semanas)
Ex. Comp. A	126 cps	Estratificação
Ex 1	335 cps	473 cps
Ex 2	481 cps	797 cps

#### Composições de aglutinante de Exs Comp H-J

[00113] As composições aglutinantes dos Exs Comp H-J foram preparadas adicionando diferentes espessantes descritos na Tabela 3 na composição dos Ex Comp A, respectivamente. As propriedades de estabilidade de prateleira destas composições de aglutinantes foram avaliadas de acordo com o método de teste descrito acima e os resultados estão listados na Tabela 3.

[00114] Conforme ilustrado na Tabela 3, quando se pós adiciona de 0,6% de espessante TT-615 ou ASE-60, as composições aglutinantes obtidas dos Exs Comp H e I ambas gelificaram. A composição aglutinante do Ex Comp J contendo espessante RM12-8W apresentou estratificação após cerca de 3 meses. Isso indica que a adição de espessantes é menos eficaz para melhorar a estabilidade de prateleira do que a adição de suspensão de filossilicato/amônia.

Tabela 3

	Espessante	Tipo	Fornecedor	Dosagem, em peso*	Estabilidade de prateleira à temperatura ambiente
Ex. Comp. H	ACRYSOL TT-615	HASE	The Dow Chemical Company	0,5%	Gelificou imediatamente
Ex. Comp. I	ACRYSOL ASE-60	ASE		0,5%	Gelificou imediatamente
Ex. Comp. J	ACRYSOL RM-8W	HEUR		0,5%	Estratificação após cerca de 3 meses

\* com base no peso úmido do aglutinante.

### Composições de revestimento

[00115] As composições aglutinantes do Ex Comp A e Ex 1 foram ainda formuladas para composições de revestimento FT-35 e FT-36, respectivamente, com base nas formulações descritas na Tabela 5. Um aglutinante comercial, FT-3427, foi formulado para composição de revestimento FT-28 com base nas formulações descritas na Tabela 5.

Tabela 5

Composição de revestimento		FT-28	FT-35	FT-36
Millbase	Composição de aglutinante	FT 3427	Ex Comp A (sem argila)	Ex 1 (0,3% de argila)
	Dosagem de aglutinante, g	204	204	204
	NOPCO NXZ, g	0,9	0,9	0,9
	TRITON CF-10, g	1,218	1,218	1,218
	OROTAN 901, g	2,22	2,22	2,22
	Ti-Pure R-902, g	43,2	43,2	43,2
	CC-500(CaCO <sub>3</sub> ), g	317,4	317,4	317,4
	Subtotal, g	568,9	568,9	568,9
Diluição	Etanol, g	12	12	12
	NOPCO NXZ, g	0,9	0,9	0,9
	Água, g	6,762	6,762	6,762
	TEXANOL, g	9,6	9,6	9,6
	Amônia (28%), g	0,6	0,6	0,6
	2% de solução HEC, g	1,2	0	0
Total, g		600	598,8	598,8

[00116] As propriedades das composições de revestimento acima e os filmes de revestimento feitas a partir delas estão listadas na Tabela 6. Conforme mostrado na Tabela 6, a viscosidade KU inicial de FT-36 compreendendo a composição de aglutinante do Ex 1 foi comparável com o de FT-28 contendo um aglutinante comercial, indicando que o FT-36 é viável durante a aplicação. O FT-35 compreendendo a composição de aglutinante de Ex Comp A tinha uma viscosidade KU inicial mais baixa do que o FT-36.

[00117] Em comparação com a do FT-28 e FT-35, o desempenho de secagem e DPUR de FT-36 não foram comprometidos por pós-adição da suspensão de filossilicato/amônia. Além disso, o FT-36 desenvolveu rapidamente a dureza do pêndulo, por exemplo, no prazo de 1 dia, com a adição da suspensão de filossilicato/amônia. A resistência inicial à lavagem com água de FT-36 foi significativamente melhor que a do FT-28 e comparável com a do FT-35 sem nenhum filossilicato.

[00118] Em resumo, pós adicionando suspensão de filossilicato/amônia em uma pasta de látex, a estabilidade de prateleira da composição de aglutinante obtida foi significativamente melhorada sem comprometer o peso sólido do aglutinante de látex. As composições de tintas de trânsito compreendendo a composição de aglutinante da presente invenção também demonstraram uma resistência inicial à lavagem com água significativamente melhor que as tintas de trânsito convencionais, ao mesmo tempo que mantêm o desempenho da tinta tal como tempo de secagem e dureza do pêndulo.

Tabela 6

Composição de revestimento		FT-28	FT-35	FT-36
Viscosidade KU durante a noite		88	79	92
Tempo de secagem sem recolhimento (50% de RH, temperatura ambiente)		13 min	11 min	11 min
Tempo de secagem sem recolhimento (50% de RH, temperatura ambiente)		35 min	32 min.	30 min
Tempo de secagem sem recolhimento (89% de RH, temperatura ambiente)		250 min	300 min	300 min
Dureza de pêndulo	1 dia	17	10	10
	4 dias	17	11	11
	7 Dias	17	11	11
DPUR (Y-Y')/Y		0,63	0,63	0,60
Resistência inicial a à lavagem com água (tempo de separação)		~3 min	> 10 min	> 10 min



## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa estável em prateleira, caracterizada pelo fato de que compreende

(a) uma dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente selecionado de um (co)polímero acrílico, um poliuretano modificado acrílico, ou misturas dos mesmos,

(b) um polímero de amina polifuncional solúvel em água, e

(c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato em uma base volátil, em que a concentração do filossilicato é de 1% a 18% em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão,

em que a base volátil é utilizada em uma quantidade tal que a composição possui um pH em que substancialmente todo o polímero de amina polifuncional está em um estado não iônico, e

em que a composição aquosa estável em prateleira tem uma estabilidade em prateleira de pelo menos 3 meses quando armazenada à temperatura ambiente ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

2. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o filossilicato na composição está presente numa quantidade de 0,1% a 1% por peso sólido, com base no peso da dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente.

3. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o filossilicato é selecionado de um silicato misturado com sódio e magnésio, laponita, um silicato magnésio lítio sódio, um silicato lítio magnésio ou misturas destes.

4. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o tamanho de partícula do filossilicato varia entre 10 nm e 500 nm.

5. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de amina

polifuncional tem de 20% a 100% em peso das unidades de monômero contendo um grupo amina, com base no peso do polímero de amina polifuncional.

6. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de amina polifuncional está presente numa quantidade de 0,1% a 4% por peso de sólidos, com base no peso de sólidos do polímero estabilizado anionicamente.

7. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que tem um teor de sólidos de 40% a 65% em peso.

8. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero estabilizado anionicamente é selecionado de um polímero acrílico, um copolímero estireno-acrílico ou misturas destes.

9. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o pH da composição está na faixa de 9,5 a 14.

10. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a base volátil é selecionada de amônia, morfolina, uma C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> alquil amina, 2-dimetilaminoetanol, N-metilmorfolina, etilenodiamina, ou misturas destes.

11. Composição aquosa estável em prateleira de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a composição é obtida

fornecendo a dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente,

fornecendo o polímero de amina polifuncional solúvel em água;

dispersando o filossilicato em uma base volátil para formar uma suspensão ou dispersão; e

misturando a dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente, o polímero de amina polifuncional solúvel em água e a suspensão ou dispersão de filossilicato.

12. Processo para preparação de uma composição aquosa estável em prateleira conforme definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende misturar:

(a) uma dispersão aquosa de um polímero estabilizado anionicamente selecionado de um (co)polímero acrílico, um poliuretano modificado acrílico, ou misturas dos mesmos,

(b) um polímero de amina polifuncional solúvel em água, e

(c) uma suspensão ou dispersão de um filossilicato em uma base volátil para formar a composição aquosa estável em prateleira, em que a concentração de filossilicato é de 1% a 18% em peso, com base no peso total da suspensão ou dispersão, e

em que a base volátil é utilizada numa quantidade tal que a composição possui um pH em que substancialmente todo o polímero de amina polifuncional está num estado não iônico, e

em que a composição aquosa estável em prateleira tem uma estabilidade em prateleira de pelo menos 3 meses quando armazenada à temperatura ambiente ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dispersão aquosa de dispersão de polímero estabilizado anionicamente e a suspensão ou dispersão de filossilicato são em primeiro lugar misturadas e depois misturadas com o polímero de amina polifuncional.

14. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de que compreende uma composição aquosa estável em prateleira como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.

15. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que compreende ainda pigmentos,

enchimentos, espessantes, coalescentes, corantes, dispersantes, agentes umectantes, antiespumantes ou misturas destes.

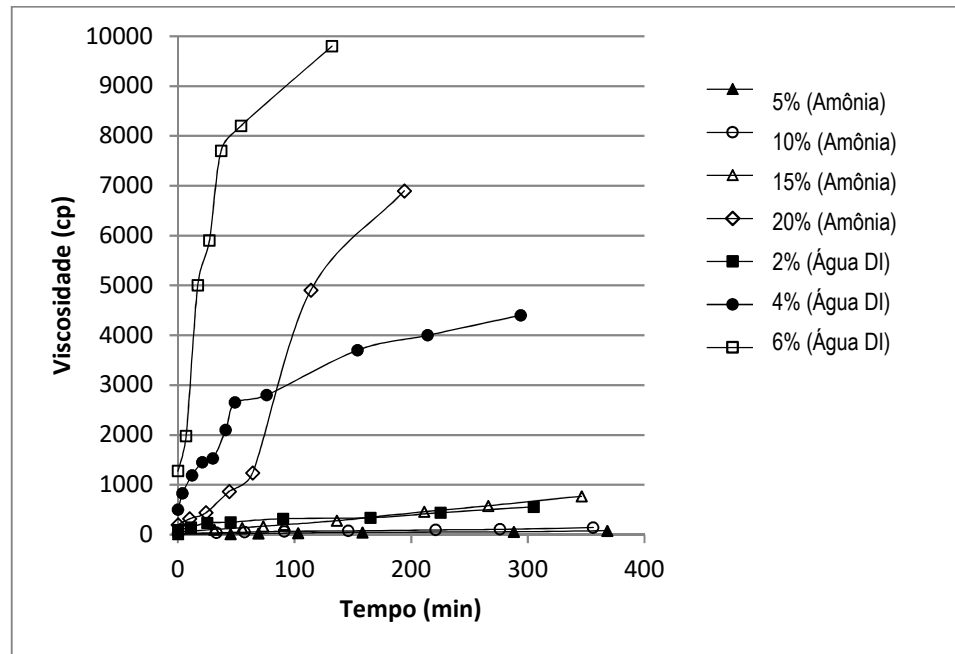


Figure 1. Viscosidades de suspensões de filossilicato em água ou solução de amônia em diferentes concentrações versus tempo de armazenamento.