



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 736573 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C08L033/04 A C08L057/00 B
C09D133/04 B C09D157/00 B
C09D004/06 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

<p>(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.04.04</p> <p>(30) <i>Prioridade:</i> 1995.04.05 GB 9507078</p> <p>(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1996.10.09</p> <p>(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.03.21</p>	<p>(73) <i>Titular(es):</i> CRAY VALLEY LIMITED WATERLOO WORKS, MACHEN, NEWPORT GWENT NP1 8YN GB</p> <p>(72) <i>Inventor(es):</i> PATRICK GUERIN GB PAUL SUTTON GB EMMANUELLE REYNOLDS GB PHILIP COSSAR GB</p> <p>(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT</p>
---	--

(54) *Epígrafe:* DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMEROS

(57) *Resumo:*

DISPERSÕES AQUOSAS DE POLÍMEROS

Descrição

“Dispersões aquosas de polímeros”

Esta invenção refere-se a dispersões aquosas de polímeros, à sua preparação e a composições que as contêm.

É um objectivo da presente invenção proporcionar dispersões aquosas de polímeros que são particularmente apropriadas para utilizar como componentes ligantes de composições de revestimento superficial aquosas endurecíveis.

É particularmente um objectivo da presente invenção proporcionar dispersões aquosas de polímeros úteis para a fabricação de composições de revestimento aquosas endurecíveis por radiação e/ou por calor tais como tintas, vernizes, lacas e tintas (incluindo vernizes de impressão) para aplicação a substratos tais como plásticos, betão, madeira e papel. As composições são especialmente apropriadas para aplicação a madeira como composições endurecíveis por radiação.

De acordo com uma primeira forma de realização da invenção, portanto, proporciona-se uma dispersão aquosa de polímero que contém partículas de polímero formada por pelo menos dois polímeros, tendo as partículas de polímero da dispersão uma temperatura mínima de formação de película inferior a 100°C, por exemplo inferior a 60°C e sendo formadas por dois polímeros diferentes, nomeadamente o polímero A que tem uma temperatura de transição vítrea (T_{gA}) não maior do que 10°C, preferivelmente de -70 a 10°C e especialmente de -35 a 5°C, e formando 5 a 65% em peso do sistema de polímero total; e o polímero B que tem uma temperatura de transição vítrea (T_{gB}) mais alta do que 25°C, preferivelmente compreendida no intervalo de mais de 25 a 150°C e especialmente de 60 a 130°C, e constituindo 5 a 65% em peso do sistema de polímero total; juntamente com um

material multifuncional (C) presente numa quantidade de 5 a 70% em peso do sistema de polímero total; somando os referidos polímeros A e B e o mencionado material multifuncional (C) 100% em peso.

A expressão “material multifuncional”, tal como é utilizada na presente memória descritiva, destina-se a designar um monómero ou outro material orgânico que tem pelo menos dois grupos etilenicamente insaturados que podem cada um deles, participar separadamente numa reacção de copolimerização por adição iniciada por radicais. A reacção destes grupos não saturados não é necessariamente a mesma; assim eles podem ser da mesma natureza química (por exemplo, podem ser grupos (met)acrilato) ou podem ser de natureza química diferente (por exemplo, pode ser um grupo (met)acrilato mais reactivo e um grupo alílico menos reactivo).

A fim de tornar a composição endurecível pelo calor ou por radiação, esta pode também conter apropriadamente numa quantidade de até 5%, preferivelmente de 1 a 2,5% em peso do sistema de polímero total, de um sistema iniciador apropriado que, se não for solúvel em água, pode ser emulsionado na água da emulsão ou pode enxertado num polímero de látex.

As temperaturas de transição vítrea dos polímeros da dispersão podem ser calculadas usando a equação de Fox [T. G. Fox. Bull. Am. Physics Soc., Vol. (3), página 123 (1956)] e, na prática, podem ser medidas por calorimetria diferencial programada.

Os polímeros (A) e (B) podem-se preparar por um processo de polimerização em andares múltiplos ou por mistura de látices dos polímeros formados individualmente. Quando preparado por fases de polimerização e emulsão sucessivas, o polímero produzido no primeiro andar pode ser referido como o

“primeiro polímero” e o formado no segundo andar como o “segundo” polímero. O polímero do primeiro andar pode compreender um qualquer dos polímeros A ou B enquanto o polímero do segundo andar pode ser proporcionado pelo outro de ambos os polímeros individuais que estejam presentes. Cada andar de polimerização que origina a formação de um polímero particular pode em si próprio compreender uma ou mais fases de polimerização, desde que cada andar produza polímeros que têm os mesmos valores de Tg. Assim, por exemplo, quando se utilizam os procedimentos de sementeira convencionais, o primeiro polímero pode ser produzido por uma primeira fase que produz esse polímero seguida por uma segunda fase que utiliza a mesma composição monomérica para proporcionar polímero adicional.

Cada um dos polímeros que constituem a dispersão aquosa de acordo com a invenção é preparado por polimerização de, pelo menos, um monómero etilenicamente insaturado, usando uma composição monomérica que torna possível atingir a temperatura de transição vítrea pretendida. Monómeros etilenicamente insaturados que podem ser usados incluem por exemplo ésteres de ácido acrílico ou de ácido metacrílico tais como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de metilo e metacrilato de n-butilo; e monómeros vinílicos aromáticos tais como estireno e os seus derivados, por exemplo, alfa-metil estireno, vinil-tolueno e terc.-butil estireno. Os monómeros que formam polímero (A) podem ser idênticos aos que formam o polímero (B) ou diferentes dos que formam o polímero (B). É dada particular preferência à utilização de acrilato de butilo, metacrilato de metilo e estireno.

Cada polímero que constitui a dispersão aquosa de acordo com a invenção pode opcionalmente compreender até 10 partes em peso de pelo menos um

comonómero solúvel em água que é copolimerizável com os monómeros etilenicamente insaturados por 100 partes em peso dos referidos monómeros. Como comonómeros solúveis em água que podem ser utilizados é possível mencionar, em particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, N-metilol-acrilamida e N-metilol-metacrilamida.

De maneira semelhante, cada polímero constituinte pode conter até 5 partes em peso por 100 partes em peso daquele monómero, de pelo menos um monómero que reticula. Tipicamente, estes monómeros reticulam durante a formação do polímero sem necessidade de subsequente secagem ou de outras técnicas de endurecimento. É possível mencionar, em particular, diacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol e divinil-benzeno.

Semelhantemente, cada constituinte polimérico pode conter até 15 partes em peso, por 100 partes em peso daquele monómero, de pelo menos um monómero funcional copolimerizável, não incluído na gama previamente referida de monómeros solúveis em água, capaz de com um grupo funcional específico melhorar as propriedades da película como por exemplo adesão ou capacidade de reticulação e de enxerto. Como grupos funcionais e monómeros relacionados capazes de melhorar a adesão em substratos, é possível mencionar, em particular o grupo amina tais como grupos oxazolidina em, por exemplo, metacrilato de oxazolidiniletilo e grupo acetoacetilo em, por exemplo, metacrilato de acetoacetoxietilo.

Como grupos funcionais e monómeros relacionados para melhorar a capacidade de reticulação e de enxerto, é possível mencionar particularmente o grupo hidroxilo em, por exemplo, metacrilato de hidroxilo etilo, grupo insaturado

em por exemplo metacrilato de dicitopentadienilo, grupo acetoacetilo em, por exemplo, metacrilato de acetoacetoxietilo, grupo amina em por exemplo N-(isobutoximetil)-acrilamida e metacrilato de 2-terc-butilamino-etilo. As reacções de enxerto e de reticulação podem ter lugar em látex, durante a coalescência do látex ou o envelhecimento da película. Condições específicas tais como temperatura, UV de endurecimento, pH, reagentes externos ou catalisador podem ser necessárias. Podem-se adicionar, depois da síntese, reagentes específicos tais como isocianato, resinas de epoxi, carbodi-imida.

Semelhantemente, cada polímero constituinte pode conter enxertado um grupo fotoiniciador. Este grupo fotoiniciador enxertado pode ser obtido, por exemplo, usando até 10 partes em peso pelo menos de um monómero funcionalizado de benzofenona tal como UVECRYL® P 36 (Red Cure Specialities S.A., Anderlecht, Bélgica).

Além disso, é possível que pelo menos um destes três tipos de monómeros (solúveis em água, funcionais e de reticulação) e o grupo fotoiniciador não seja incorporado uniformemente em pelo menos um dos polímeros constituintes mas que seja adicionado durante um limitado intervalo de tempo durante a polimerização de monómeros de uma fase numa concentração apropriadamente maior (por exemplo, até 90%). Estes processo é conhecido como “processo do tiro”.

A temperatura mínima de formação de película das partículas de polímero como um todo é menor do que 100°C, por exemplo inferior a 60°C. A transição mínima de formação de película (MFFT ou MFT) pode definir-se como a temperatura mínima à qual as partículas de uma dispersão de polímero coalescem para formar uma película contínua isenta de fendas.

A dispersão de polímero preferivelmente tem um tamanho das partículas de 50 a 250 nm.

Os métodos de medição e de controlo do tamanho médio das partículas são bem conhecidos na técnica, por exemplo, como é descrito por E. A. Collins. 18th Annual Short Course (Junho 1987) of the Institute of Polymer Emulsion, Lehigh University (Pennsylvania); por E. A. Collins, J. A. Davidson e C. A. Daniels, J. Paint Technology 47, 35 (1975) ou usando os princípios de funcionamento do aparelho AutoSize® Lo-C de Malvern Instruments.

Como se notou antes, as dispersões aquosas de polímero de acordo com a invenção podem preparar-se por um processo de polimerização de andares múltiplos usando em cada andar uma combinação de monómeros adaptada para conferir as características de Tg pretendidas ao polímero produzido. É muitas vezes conveniente utilizar as primeiras operações de polimerização em duas fases, isto é, uma fase de produção de polímero de semente seguida por uma posterior fase de polimerização.

A polimerização pode realizar-se na presença de até aproximadamente 1 parte em peso por 100 partes em peso dos monómeros, de pelo menos um agente de transferência da cadeia a fim de regular o peso molecular médio em número do polímero resultante. Exemplos de compostos que podem ser utilizados como agentes de transferência da cadeia incluem ácidos mercaptocarboxílico e mercaptoálcoois tendo 2 a 8 átomos de carbono tais como ácido mercaptoacético, ácido 2-mercaptobenzóico, 2-mercaptoetanol e 3-mercapto-2-butanol e alquiltióis ou alquilariltióis tais como butanotiol, dodecilmercaptano e 2-metil-5-terc-butil-tiofenol.

Os monómeros etilenicamente insaturados que constituem cada polímero da dispersão podem ser emulsionados por meio de pelo menos um agente tensioactivo aniónico ou não iónico ou podem simplesmente ser introduzidos num reactor sob a forma de uma mistura homogénea de monómeros. Neste último caso, pode adicionar-se uma solução aquosa de um ou mais agentes tensioactivos simultaneamente. É preferível utilizar uma combinação de agente tensioactivo não iónico e agente tensioactivo aniónico afim de preparar as emulsões. Exemplos de agentes tensioactivos não iónicos incluem poliglucósidos tais como alquilpoliglucósidos, poliéteres tais como condensados de óxido de etileno e óxido de propileno, ésteres alquílicos e alquilarílicos e tioéteres de polietileno glicóis e polipropileno glicóis, alquilfenoxipoli(etilenoxi)etanóis, derivados de polioxialquileno de ésteres parciais de ácidos gordos de cadeia comprida tais como ácidos láurico, mirístico, palmítico e oleico, condensados de óxido de etileno com alcanotióis superiores, derivados de óxido de etileno de ácidos carboxílicos e de álcoois de cadeia comprida, etc. Estes agentes tensioactivos não iónicos preferivelmente contêm aproximadamente 5 a 100 unidades de óxido de etileno por molécula e, mais preferivelmente, aproximadamente 20 a 50 dessas unidades. Exemplos de agentes tensioactivos aniónicos que podem ser usados, preferivelmente em combinação com os agentes tensioactivos não iónicos incluem, sulfatos e sulfonatos de elevado peso molecular, por exemplo, alquilo, arilo e alquilarilo sulfatos e alquil-, aril- e alquilarilsulfonatos de sódio e de potássio, tais como 2-etil-hexil-sulfato de sódio, 2-etil-hexil-sulfato de potássio, nonil-sulfato de sódio, undecil-sulfato de sódio, tridecil-sulfato de sódio, pentadecil-sulfato de sódio, lauril-sulfato de sódio, metilbenzenossulfonato de sódio, metilbenzenossulfonato de potássio, toluenossul-

fonato de potássio, e xileno-sulfonato de sódio, os derivados sulfonados dos agentes tensioactivos não iónicos referidos antes; o sal de ésteres de ácido fosfónico de agentes tensioactivos não iónicos da lista mencionada antes; ésteres de dialquilo de sais de metais alcalinos de ácido sulfossuccínico, tais como diamilsulfossuccinato de sódio; e produtos da condensação de formaldeído/ácido naftalenossulfónico. A quantidade total de agentes tensioactivos utilizados no processo de polimerização em emulsão varia desde aproximadamente 2 a 20% em peso, preferivelmente aproximadamente de 4 a 12% em peso, dos componentes monoméricos. A proporção em peso de agente tensioactivo aniónico para agente tensioactivo não iónico deve estar compreendida entre 0,01 e 1 aproximadamente de preferência entre aproximadamente 0,05 e 0,5. A quantidade de água utilizada no meio reaccional é em geral determinado pelo teor de sólidos pretendido na dispersão aquosa de acordo com a invenção que está geralmente compreendida entre 40% e 70%, preferivelmente entre 45 e 60% em peso.

Os componentes monoméricos da dispersão são polimerizados por meio de quantidades eficazes, preferivelmente entre 0,1 e 2%, aproximadamente, em peso da carga total de monómeros, de pelo menos um iniciador por radicais livres convencional. Esse iniciador é de preferência substancialmente solúvel em água. Esses iniciadores compreendem peróxidos inorgânicos tais como peróxido de hidrogénio e sais de persulfato, peróxidos orgânicos tais como hidroperóxido de terc-butilo, compostos azóicos tais como 2,2'-azo-bis-(2-amidinopropano)-di-hidrocloro e ácido 4,4'-azo-bis-(4-cianopentanóico), e sistemas redox tais como por exemplo combinações de sal de persulfato e bissulfito de metal alcalino.

A temperatura de polimerização necessária para produzir os polímeros aquosos em cada uma das fases do processo está geralmente compreendida dentro do intervalo de aproximadamente 40 a 95°C – preferivelmente de aproximadamente 55 a 85°C – dependendo do tempo pretendido para a polimerização. O tempo de polimerização está geralmente compreendido entre aproximadamente 45 minutos e 6 horas para cada uma das duas fases, este tempo aumenta quando a temperatura de polimerização desce.

A fim de na reacção de polimerização atingir um grau de conversão final igual a 100%, pode ser desejável seguir a fase final por cozimento da emulsão polimérica aquosa durante aproximadamente 30 a 90 minutos a uma temperatura que é preferivelmente pelo menos 9°C mais alta que a temperatura de polimerização.

Um aperfeiçoamento complementar das operações consiste no tratamento da emulsão aquosa do polímero, depois da fase final ou, se for apropriado, depois da fase de cozimento, por meio de um sistema de iniciação por radicais livres que tem um curto semiperíodo de duração à temperatura sob consideração, a fim de atingir um grau de conversão global que é próximo de 100% e/ou um teor residual de monómero que não ultrapassa aproximadamente 50 ppm. Como exemplos de sistemas iniciadores de radicais livres é possível mencionar peróxidos orgânicos e inorgânicos tais como hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de butilo, peróxido de hidrogénio ou persulfatos de metais alcalinos, em combinação com um agente redutor como formaldeído-sulfoxilato de sódio, ácido ascórbico, sal de Mohr, etc. Esse tratamento pode realizar-se a temperaturas compreendidas entre 40°C e 90°C, aproximadamente, dependendo a sua duração da temperatura escolhida e sendo preferivelmente compreendida entre 15 minutos e 3 horas, aproximadamente.

Se o látex preparado em conformidade com a presente invenção parecer demasiadamente ácido para a formulação de tintas, pode ser desejável ajustar o seu pH para um valor maior do que 6, por exemplo por meio de qualquer substância alcalina tal como hidróxido de sódio, de potássio ou de amónio; ou uma amina orgânica tal como trietanolamina.

Para o primeiro andar da polimerização prefere-se polimerização semeada.

Quando se produz o polímero sob a forma dispersada por mistura de duas dispersões pré-formadas, cada dispersão pode ser preparada por polimerização em emulsão usando a técnica geral, os ingredientes e os agentes auxiliares discutidos antes para uma polimerização em andares múltiplos.

O material multifuncional C pode ou não ser emulsionado na água da dispersão do polímero. Quando é assim emulsionado, pode ser emulsionado com a ajuda de agentes tensioactivos como se discute antes para a utilização num processo de polimerização em emulsão.

Pode empregar-se uma larga variedade de materiais multifuncionais.

Exemplos típicos incluem:

1. Epoxi (met)acrilatos.
2. Uretano (met)acrilatos.
3. (Met)acrilatos monoméricos multifuncionais.
4. Aductos amina-(met)acrilato.

Epoxi (met)acrilatos são os produtos formados pela reacção de ácido (met)acrílico com um componente funcional de epoxi(glicidilo) por exemplo, resinas alifáticas e aromáticas contendo epoxi, óleos epoxidados, polímeros acrílicos e polímeros acrílicos enxertados em que o componente acrílico contém grupos epoxi

pendentes. Alguma quantidade dos ácidos (met)acrílicos pode ser substituídas por outros ácidos, quer etilenicamente insaturados quer saturados, de modo a proporcionar propriedades específicas, por exemplo ácidos alifáticos, ácidos gordos e ácidos aromáticos.

Estes produtos podem como alternativa ser preparados pela reacção de um componente funcional de ácido carboxílico (por exemplo, poliésteres e polímeros acrílicos) com um segundo componente que contém tanto grupos epoxi como insaturação etilénica, por exemplo (met)acrilato de glicidilo.

Uretano (met)acrilatos são os produtos formados pela reacção de um componente que contém isocianato com um componente que contém hidroxilo. Pelo menos, um destes componentes deve conter insaturação etilénica. Exemplos de componentes funcionais de isocianato são hexametileno di-isocianato, isoforona di-isocianato, polímeros acrílicos funcionais de isocianato e poliuretanos, produtos da reacção de componentes com a função hidroxilo (por exemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol e álcoois di-, tri- e poli-hidroxi alifáticos (por exemplo, glicerol e trimetilolpropano) e os seus análogos etoxilados, propoxilados e policaprolactona) com di-, tri- e poli-isocianatos (por exemplo, hexametileno di-isocianato, isoforona di-isocianato e TDI). Exemplos de componentes etilenicamente insaturados contendo hidroxilo são hidroxietil (met)acrilato e os seus análogos etoxilados, propoxilados e policaprolactona.

Monómeros de (met)acrilato multifuncionais são ésteres do ácido (met)acrílico de álcoois di-, tri- e poli-hidroxilo (por exemplo, polietileno glicol, polipropileno glicol, dióis alifáticos, neopentil glicol, bisfenol A etoxilado, trimetilolpropano, pentaeritritol, glicerol, di-trimetilolpropano, poliésteres com a

ZSS

função hidroxilo, dipentaeritritol e os análogos etoxilados, propoxilados e policaprolactona de todos os compostos referidos antes.

Os aductos de amina-(met)acrilato são produtos preparados pela "Adição do Tipo de Michael" parcial de aminas primárias e secundárias a insaturação etilénica, isto é, a ligação dupla de compostos contendo (met)acrilato. São de particular interesse neste caso os monómeros de (met)acrilato multifuncionais como se mencionou antes. Exemplos de aductos de amina-acrilato são triacrilato de trimetilolpropano modificado com dietilamina e triacrilato de trimetilolpropano etoxilado modificado com etanolamina.

Todos os acrilatos e metacrilatos referidos na lista mencionada antes podem incorporar componentes hidrofílicos específicos para facilitar serem dissolvidos, emulsionados ou dispersados numa fase aquosa. São exemplos a adição de aminas secundárias, ácido fosfórico e anidridos (por exemplo, anidrido succínico, anidrido ftálico e anidrido tetra-hidroftálico). As aminas terciárias resultantes e os grupos ácido carboxílico pendentos são então neutralizados. Outro grupo hidrófilo de particular interesse é polietileno glicol.

Pode-se empregar uma grande variedade de fotoiniciadores ou de iniciadores térmicos. O fotoiniciador pode ser adicionado à composição numa quantidade compreendida entre cerca de 0,1% em peso de não voláteis totais até cerca de 5,0% em peso de não voláteis totais e, mais preferivelmente, de aproximadamente 1,0% de não voláteis totais até cerca de 2,5% em peso de não voláteis totais. Os fotoiniciadores úteis incluem iniciadores do tipo de clivagem, cetonas polinucleares halogenadas tais como benzantronas clorossulfonadas, fluorenonas clorossulfonadas, benzanotronas halogenoalquiladas e fluorenonas halogenoalquiladas como se

descreve em US-A-3 827 957 e US-A-3 827 959; benzoína, os seus éteres tais como éter metílico, éter etílico, éter isopropílico, éter butílico, éter octílico e semelhantes; compostos de carbonilo tais como diacetilo, benzilo e semelhantes; compostos de enxofre tais como sulfureto de difenilo ditiocarbamato e semelhantes; um clorometil naftaleno e antraceno. Outros fotoiniciadores úteis incluem alquilfenonas e benzofenonas com reveladas em US-A-3 759 807. Fotoiniciadores apropriados para revestimentos pigmentados são sugeridos em US-A-3 915 824 e US-A-3 847 771. São de particular interesse para formulações pigmentadas de dióxido de titânio, os óxidos de fosfina, por exemplo óxido de 2,4,6-(trimetilbenzoi)difenilfosfina.

A composição pode conter um iniciador térmico se o revestimento for endurecido por acção do calor ou um catalisador se o revestimento for endurecido por auto-oxidação. O iniciador térmico é adicionado à composição numa quantidade compreendida entre 0,5% em peso de não voláteis totais até cerca de 2% em peso de não voláteis totais. Iniciadores térmicos úteis incluem compostos azóicos, tais como azo-bis-isobutironitrilo e semelhantes; peróxidos orgânicos, tais como peróxidos de cetona, hidroperóxidos, peróxidos de alquilo, peróxido de acrílo, peroxi ésteres e semelhantes; e peróxidos inorgânicos, tais como persulfato de amónio, persulfato de potássio, peróxido de hidrogénio e semelhantes. Catalisadores úteis para o endurecimento por auto-oxidação incluem os sais de cobalto, tais como acetato de cobalto, naftenato de cobalto e semelhantes.

A presente invenção proporciona ainda uma tinta que compreende uma emulsão polimérica aquosa como se definiu, descrita antes.

O método de formulação utilizado pode ser um qualquer dos conhecidos na técnica de formulação de tintas de látex. As tintas aquosas de acordo com a invenção

258

compreendem uma mistura de agentes corantes, por exemplo pigmento e látex. Pode também estar presente uma carga pulverizada.

Exemplos de cargas pulverizadas incluem carbonato de cálcio, dolomite, talco, mica, sulfato de bário, cal e cimento; e exemplos de pigmentos incluem óxido de titânio, negro de fumo, ftalocianina de cobre, óxido de zinco, óxidos de ferro e óxido de crómio.

Além dos pigmentos e das cargas, as composições de revestimento da invenção podem conter outros agentes auxiliares tais como dispersantes [silicatos de metais alcalinos (especialmente, metassilicatos), polifosfatos de metais alcalinos e sais de metais alcalinos de poliácidos orgânicos (especialmente, poliacrilatos)]; agentes molhantes [por exemplo, agentes tensioactivos não iónicos (por exemplo, óxidos de poliéter)]; agentes de modificação da reologia ou agentes espessantes (por exemplo, polímeros solúveis em água modificados por grupos hidrófobos e derivados de hidroxialquilcelulose); agentes antiespumificantes; agentes biocidas e anticorrosivos.

As tintas aquosas da presente invenção podem ser aplicadas ao substrato pretendido por meios convencionais, por exemplo, pincel, rolo, pistola de "spray", etc.

As tintas da invenção, depois da aplicação ao substrato, podem, quando contiverem um iniciador térmico ou um reagente externo, ser endurecidas por aquecimento, por exemplo a uma temperatura compreendida entre 70 e 150°C durante períodos de tempo de 3 minutos a 1 hora. Quando as tintas contêm agentes fotossensibilizadores elas podem ser endurecidas por irradiação com luz UV. A radiação útil inclui radiação ionizante, irradiação de feixe de electrões e radiação

ultravioleta. Fontes de radiação ultravioleta incluem luz do sol, lâmpada de mercúrio, lâmpada de eléctrodos de carbono, lâmpada de xénon e semelhantes. Preferem-se as lâmpadas de vapor de mercúrio de pressão média.

A fim de que a invenção possa ser bem compreendida, apresentam-se os seguintes exemplos apenas a título de ilustração.

A resistência ao bloqueio das formulações foi avaliada por um método de ensaio baseado no ensaio de resistência ao bloqueio ASTM D4946.

A solução de ensaio é aplicada ao cartão vedado usando um aplicador de barra com a folga de 0,004. Os painéis aplicados são condicionados à temperatura ambiente durante 1 hora (bloqueio precoce) e 24 horas (bloqueio tardio) antes de ensaiar.

As películas de emulsão endurecidas são colocadas face a face e aplica-se uma pressão de cerca de 127 g/M. Estas películas de tinta são ou deixadas à temperatura ambiente ou colocadas numa estufa a 50°C para tornar o ensaio mais preciso. Depois de arrefecer, os painéis bloqueados são despeliculados à parte. O grau de bloqueio é classificado subjectivamente relativamente à pegajosidade ou vedação usando uma série de termos descritivos que correspondem aos valores numéricos ASTM de 10-0.

Classificação Numérica da Resistência ao Bloqueio	Tipo de separação	Comportamento
10	Ausência de pegajosidade	Perfeito
9	Vestígio de pegajosidade	Excelente
8	Pegajosidade muito ligeira	Muito bom
7	Pegajosidade muito ligeira a ligeira	Bom a muito bom
6	Pegajosidade ligeira	Bom
5	Pegajosidade moderada	Medíocre
4	Muito pegajosa; ausência de vedação	Fraco a medíocre
3	5 a 25% de vedação	Fraco
2	25 a 50% de vedação	Fraco

1	50 a 75% de vedação	Muito fraco
0	75 a 100% de vedação	Muito fraco

Nota: Os valores numéricos podem diferir de operador para operador mas a classificação relativa deve ser a mesma. A repetibilidade calcula-se ser mais ou menos uma unidade de bloqueio.

A resistência química das películas foi ensaiada pelo ensaio do esfregão com xileno. Os resultados são apresentados em segundos antes da falha. Ensaiou-se a dureza das películas pelo ensaio de dureza de Koenig.

Exemplos 1-9

Prepararam-se dez emulsões de polímero por polimerização em andares múltiplos, usando duas pré-emulsões que têm as seguintes formulações:

Pré-emulsão 1 (Polímero A)

$X_1/1,5$ partes água
 $X_1/10$ partes solução aquosa de dodecil sulfato de sódio a 15%
 X_1 partes monómeros

Pré-emulsão 2 (Polímero B)

$X_2/2$ partes água
 $X_2/10$ partes solução aquosa de dodecil sulfato de sódio a 15%
 X_2 partes monómeros

[A soma de X_1 e X_2 é 100 partes].

Preparou-se a emulsão mediante o seguinte processo geral.

- 1) Colocou-se num reactor uma carga inicial contendo 41,4 partes de água e 1,5 partes de solução aquosa a 15% de dodecil sulfato de sódio e aqueceu-se a 85°C.

2) Uma vez que a carga inicial tenha atingido 85°C, adicionou-se a solução inicial de iniciador (0,19 partes de água e 0,05 partes de persulfato de sódio) e simultaneamente efectuou-se a alimentação de

(a) pré-emulsão (tempo de alimentação : 1 hora), e

(b) a solução de iniciador (20 partes de água e 0,4 partes de persulfato de sódio: tempo de alimentação - 3 horas) começou a reagir mantendo uma temperatura do reactor constante de 85°C +/-1°C.

3) No fim da alimentação da pré-emulsão 1, efectuou-se a adição da alimentação de pré-emulsão 2 (tempo de alimentação : 1 hora) foi iniciada mantendo uma temperatura de reacção de 85°C +/-1°C.

4) No fim da alimentação da segunda pré-emulsão, os tubos e tanques são lavados com 4,5 partes de água e manteve-se a reacção durante 1 hora a 85°C.

5) Então, arrefeceu-se o reactor a uma temperatura inferior a 40°C antes de começar a alimentação da solução de agente de neutralização (tempo de alimentação : 20 minutos) (1,18 partes de água e 1,18 partes de amoníaco a 25%).

As características das emulsões foram:

Teor de sólidos: 43-44%

PH 7,5-8,5.

Empregaram-se as seguintes composições de monómero para originar polímeros com o valor pretendido de Tg.

258

Tg(°C)	MMA(%)	BA(%)	MAA(%)
-13	22,5	75	2,5
22	51,0	46,5	2,5
70	77,7	19,8	2,5
130	97,5	0	2,5

MMA = metacrilato de metilo
BA = acrilato de butilo
MAA = ácido metacrílico

Cada uma das dispersões foi formulada para originar uma composição do revestimento de acordo com a seguinte formulação

Ingredientes	Função	Fornecedores	0%*	10%*	20%*	30%*
Exemplo 1 -> 9 - polímero (43-44%) - SR 351 emulsionado (75%)	Agente ligante		92 0	79 5	68,7 9,85	61 15
Darocur® 1173	Fotoiniciador	Ciba-Geigy	0	0,07	0,15	0,22
Rheolato® 278 (50% em água)	Agente espessante	Rheox	1,1	1,24	1,24	1,21
Rheolato® 255 (50% em água)	Agente espessante	Rheox	1,1	0,57	0,52	0,59
Fluorad® FC 129 (10% em isopropanol: água 1:2,75)	Agente Tensioactivo	3M	0,02	0,18	0,19	0,19
Água			5,8	14,1	19,3	21,6

* Percentagem em peso de SR 351 em relação à quantidade total do polímero sólido

Os revestimentos referidos antes foram, como se notou antes (no caso dos Exemplos 4-9), modificados misturando uma quantidade apropriada de uma emulsão preparada a partir dos seguintes ingredientes.

Ingrediente	Função	Fornecedores	Quantidades
SR 351*	Material multifuncional	Craynor	75,0
BHT	Inibidor		0,075
Triton GR-5M	Dispersante	Union Carbide	2,5
Água			22,5

* Triacrilato de trimetilol propano

Preparou-se esta emulsão pelas operações de colocar à temperatura ambiente num vaso pela seguinte ordem, SR 351, BHT e Triton® GR-5M e em seguida misturar vigorosamente com agitador Silverson, adicionando água durante 20 minutos para obter um emulsão cremosa e estável.

A resistência de bloqueio, dureza Koenig e resistência química e a ruptura das formulações foram avaliadas. Os resultados são indicados abaixo. O Composto C é material polifuncional introduzido como uma emulsão.

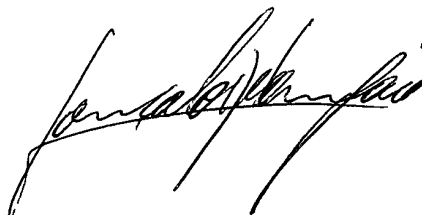
Para ensaiar, aplicaram-se películas transparentes sobre vidro usando aplicador ICI de 0,004" de folga de barra. O horário do endurecimento antes da exposição à luz UV foi 30 minutos à temperatura ambiente seguida por 30 minutos a 50°C. As condições de endurecimento por UV foram:

- Velocidade linear de UV : 3,25 m/min/Lâmpada
- Lâmpada : Lâmpada de arco de Hg de média pressão
- Os painéis foram deixados 24 horas à temperatura ambiente antes de ensaiar (Bloqueio, dureza Koenig, Esfregão de Xileno).

	T _{gA}	%	T _{gB}	%	C	Bloqueio Inicial (20°C/50°C)	Bloqueio Final (20°C/50°C)	Dureza (%)	Esfregão com xileno
Exemplo 1	-13	50	22	50	0	0/0	2/0	12	1
Exemplo 2	-13	50	70	50	0	6/3	8/3	17	4
Exemplo 3	-13	50	130	50	0	7/4	8/4	27	3
Exemplo 4	-13	45	22	45	10	2/0	4/0	20	12
Exemplo 5	-13	40	22	40	20	2/0	4/0	27	25
Exemplo 6	-13	35	22	35	30	3/0	5/0	31	50
Exemplo 7	-13	45	70	45	10	8/7	9/8	27	12
Exemplo 8	-13	40	70	40	20	10/9	10/9	36	25
Exemplo 9	-13	35	70	35	30	10/9	10/9	41	60

Lisboa, 12 de Junho de 2001

J. de Sampaio O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1269-063 LISBOA

ZSS

Reivindicações

1. Dispersão aquosa de polímero contendo partículas de polímero formadas por pelo menos dois polímeros, tendo as partículas de polímero da dispersão uma temperatura mínima de formação de película inferior a 100°C e sendo formada por dois polímeros diferentes, nomeadamente polímero A que tem uma temperatura de transição vítrea (T_{gA}) não superior a 10°C e formando 5 a 65% em peso do sistema total de polímero; e o polímero B que tem uma temperatura de transição vítrea (T_{gB}) de mais que 25°C e formando 5 a 65% em peso do sistema total de polímeros; em conjunto com um material multifuncional (C) presente numa quantidade de 5 a 70% em peso do sistema de polímeros total; somando os referidos polímeros A e B e o mencionado sistema multifuncional (C) 100% em peso; sendo o mencionado material multifuncional (C) escolhido entre epoxi (met)acrilatos, uretano (met)acrilatos, monómeros multifuncionais de (met)acrilatos e aductos de amina-(met)acrilato.

2. Dispersão aquosa de polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o polímero A tem uma temperatura de transição vítrea de -70 a 10°C e o polímero B tem uma temperatura de transição vítrea compreendida no intervalo de mais do que 25 até 150°C.

3. Dispersão aquosa de polímero de acordo com a reivindicação 2, em que o polímero A tem uma temperatura de transição vítrea de -35 a 5°C e o polímero B tem uma temperatura de transição vítrea de 60 a 130°C.

4. Composição de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 3, contendo também até 5% em peso, com base no peso do sistema polimérico total, de

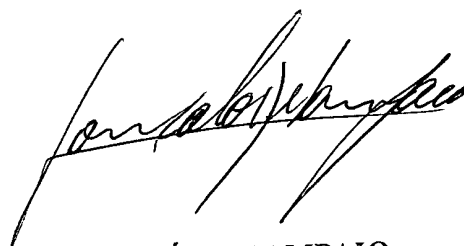
um sistema iniciador para tornar a composição endurecível pelo calor ou por radiação.

5. Dispersão aquosa de polímero de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, em que as partículas do polímero da dispersão tem uma temperatura mínima de formação de película inferior a 60°C.

6. Tinta compreendendo uma composição de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4.

Lisboa, 12 de Junho de 2001

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.O.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1269-063 LISBOA