



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

(21) BR 102017014265-5 A2

(22) Data do Depósito: 29/06/2017

(43) Data da Publicação: 06/02/2018



* B R 1 0 2 0 1 7 0 1 4 2 6 5 A

(54) Título: LÁTEX FUNCIONALIZADO COM
ÁCIDO DE FÓSFORO E GRUPOS
FOTOINICIADORES

(51) Int. Cl.: C09D 119/02; C09D 7/12

(30) Prioridade Unionista: 14/07/2016 US US
62/362,326

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

(72) Inventor(es): MATTHEW BELOWICH;
MEGHAN KOBACK; JORDAN STRACKE;
JOSEPH TANZER

(74) Procurador(es): CITY PATENTES E
MARCAS LTDA.

(57) Resumo: LÁTEX FUNCIONALIZADO COM
ÁCIDO DE FÓSFORO E GRUPOS
FOTOINICIADORES A presente invenção é uma
composição compreendendo uma dispersão
aquosa estável de partículas de polímero
compreendendo unidades estruturais de um
monômero de ácido de fósforo ou um sal do
mesmo e unidades estruturais de um monômero
iniciador. A retenção de brilho de tintas contendo
o látex descrito aqui é marcadamente melhorada
em relação a tintas que não têm fotoiniciador
ligado quimicamente às partículas do látex.

**LÁTEX FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO DE FÓSFORO E GRUPOS
FOTOINICIADORES**

[1] A presente invenção se refere a uma composição compreendendo uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero (isto é, um látex) funcionalizadas com grupos de ácido de fósforo e grupos fotoiniciadores. A composição é útil em tintas para reter brilho e melhorar a resistência à adesão de sujeira em aplicações de revestimento exterior.

[2] Um dos modos mais eficazes de melhorar a durabilidade exterior de tintas acrílicas é adicionar uma pequena quantidade (tipicamente $\leq 1,0\%$) de benzofenona à tinta. Apesar disso, após 1 a 2 anos de exposição exterior (ou ~1500 horas de intemperismo acelerado no QUV), a maioria das tintas perdem uma quantidade significativa de brilho. Além disso, a benzofenona sofre de outras desvantagens, incluindo: 1) classificação como um composto orgânico volátil (VOC); 2) lixiviação com o tempo; e 3) toxicidade potencial. Portanto, seria uma vantagem no campo de revestimentos exteriores encontrar um modo de manter o brilho por um período de tempo estendido sem o uso de um material com as desvantagens da benzofenona.

Sumário da Invenção

[3] A presente invenção é direcionada a uma necessidade no campo de revestimentos exteriores fornecendo uma composição compreendendo uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero compreendendo unidades estruturais de um monômero de ácido de fósforo ou um sal do mesmo e unidades estruturais de um monômero fotoiniciador, em que a concentração de unidades estruturais do monômero de ácido de fósforo ou sal do mesmo está na faixa de 0,2 a 5 por cento em peso, com base no peso das partículas do polímero; e a concentração de unidades estruturais

do monômero fotoiniciador está na faixa de 0,05 a 10 por cento em peso, com base no peso das partículas do polímero. A composição da presente invenção fornece um modo de melhorar o brilho por um período de tempo estendido sem o VOC, toxicidade e problemas regulatórios associados com a benzofenona.

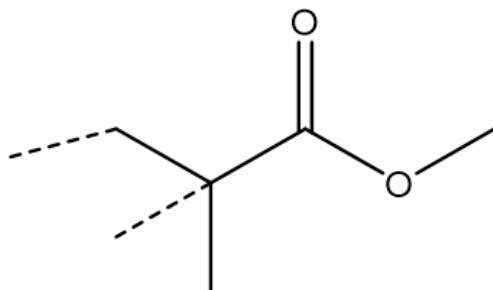
Descrição Detalhada da Invenção

[4] A presente invenção é uma composição compreendendo uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero compreendendo unidades estruturais de um monômero de ácido de fósforo ou um sal do mesmo e unidades estruturais de um monômero fotoiniciador, em que a concentração de unidades estruturais do monômero de ácido de fósforo ou sal do mesmo está na faixa de 0,2 a 5 por cento em peso, com base no peso das partículas de polímero; e a concentração de unidades estruturais do monômero fotoiniciador está na faixa de 0,05 a 10 por cento em peso, com base no peso das partículas do polímero.

[5] A composição da presente invenção é preferencialmente uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero baseadas em acrílico. Como utilizado aqui, o termo "partículas de polímero baseadas em acrílico" se refere às partículas de polímero (incluindo partículas de polímero semente) que compreendem pelo menos 30 por cento em peso, com base no peso das partículas de polímero, de unidades estruturais de metacrilato e/ou monômeros acrilato. Preferencialmente, as partículas de polímero baseadas em acrílico compreendem unidades estruturais de um ou mais monômeros de metacrilato, tais como metil metacrilato, etil metacrilato e ureído metacrilato; e um ou mais monômeros de acrilato, tais como etil acrilato, butil acrilato, 2-propilheptil acrilato e 2-etilhexil acrilato. Os polímeros baseados em acrílico podem

também incluir unidades estruturais de outros monômeros, tal como estireno.

[6] Como utilizado aqui, o termo “unidade estrutural” do monômero nomeado se refere ao remanescente do monômero após a polimerização. Por exemplo, uma unidade estrutural de metil metacrilato é como ilustrada:



unidade estrutural de metil metacrilato

em que as linhas pontilhadas representam os pontos de ligação da unidade estrutural à estrutura do polímero.

[7] As partículas do polímero preferencialmente compreendem, com base no peso das partículas do polímero, de 40 a 50 por cento em peso de unidades estruturais de metil metacrilato ou estireno; de 23, mais preferencialmente de 25 por cento em peso a 33, mais preferencialmente a 30 por cento em peso de unidades estruturais de 2-etilhexil acrilato; de 15 a 25 por cento em peso de unidades estruturais de butil acrilato; de 0,1, mais preferencialmente de 0,5 por cento em peso a 5, mais preferencialmente a 3, e mais preferencialmente a 2 por cento em peso de unidades estruturais de ureído metacrilato; e de 0,05 a 2 por cento em peso de unidades estruturais de ácido metacrílico ou ácido acrílico ou um sal dos mesmos.

[8] As partículas de polímero ainda compreendem, com base no peso das partículas de polímero, de 0,05, preferencialmente de 0,1, mais preferencialmente de 0,2, e mais preferencialmente de 0,5 por cento em peso, a 10, preferencialmente a 5, e mais preferencialmente a 3 por cento em peso de unidades estruturais do monômero fotoiniciador; e de 0,2, preferencialmente de 0,5, mais preferencialmente de 0,8 por cento em peso, a 5, preferencialmente 3, mais preferencialmente a 2 por cento de unidades estruturais do monômero de ácido de fósforo, com base no peso das partículas de polímero.

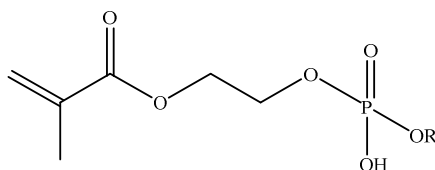
[9] O látex é vantajosamente preparado em dois estágios. Em um primeiro estágio, uma dispersão aquosa das primeiras partículas de polímero é preferencialmente preparada por polimerização de emulsão de monômeros compreendendo a) metil metacrilato ou estireno ou uma combinação dos mesmos, preferencialmente metacrilato de metilo; b) um ou mais acrilatos selecionados a partir do grupo que consiste em etil acrilato, butil acrilato, 2-propilheptil acrilato e 2-etilhexil acrilato, preferencialmente uma combinação de butil acrilato e 2-etilhexil acrilato; c) um monômero de ácido carboxílico ou um sal do mesmo, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico ou ácido itacônico, ou um sal dos mesmos. A caldeira pode opcionalmente ser tamponada antes da iniciação da polimerização com uma base adequada, tal como uma solução aquosa diluída de Na_2CO_3 .

[10] O segundo estágio também preferencialmente compreende metil metacrilato (e/ou estireno), um ou mais dos acrilatos mencionados acima e o monômero de ácido carboxílico. Também foi descoberto que é vantajoso incluir um monômero funcionalizado com ureído, tal como ureído metacrilato, em uma concentração preferencialmente na faixa de 0,2, mais preferencialmente de 0,5

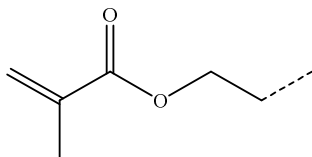
por cento em peso, a preferencialmente 10, mais preferencialmente a 5, e mais preferencialmente a 3 por cento em peso, com base no peso dos monômeros do segundo estágio.

[11] Um monômero fotoiniciador e um monômero de ácido de fósforo também estão incluídos em tanto o primeiro ou o segundo estágio da reação. Preferencialmente, o monômero de ácido de fósforo e o monômero fotoiniciador são organizados juntos, no primeiro ou o segundo estágio, mais preferencialmente juntos no primeiro estágio. Apesar de não estar ligado por teoria, acredita-se que a copolimerização do monômero de ácido de fósforo e o monômero iniciador no mesmo estágio, especialmente o primeiro estágio, fornece um mecanismo para os grupos fotoiniciadores funcionalizados estarem vantajosamente situados na superfície das partículas de látex; tal funcionalização de superfície fornece acessibilidade a luz UV, que causa reticulação promovida pelos grupos fotoiniciadores, assim concedendo a retenção de brilho vantajosa e resistência à adesão de sujeira melhorada.

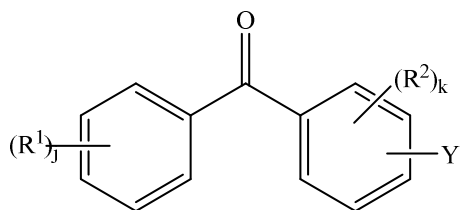
[12] Exemplos de monômeros de ácido de fósforo adequados incluem ésteres fosfonatos e di-hidrogênio fosfato de um álcool em que o álcool contém ou é substituído com um grupo vinil ou olefínico polimerizável. Ésteres di-hidrogênio fosfato preferidos são fosfatos de acrilatos ou metacrilatos de hidroxialquil, incluindo fosfoetil metacrilato (PEM) e fosfopropil metacrilatos. PEM, que é um monômero de ácido de fósforo especialmente preferido, é representado pela seguinte estrutura:



em que R é H ou

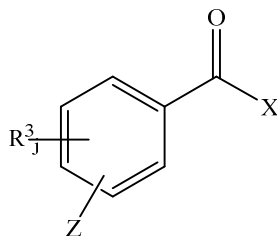


[13] Como utilizado aqui, o termo “monômero fotoiniciador” se refere a um composto com funcionalidade benzoil e um grupo insaturado etilenicamente que é capaz de polimerizar em uma reação de polimerização de emulsão. Uma classe de compostos com funcionalidade benzoil e insaturação etilênica é uma classe polimerizável de compostos ilustrados como segue:



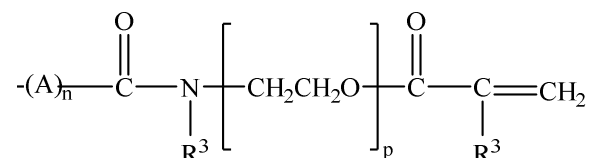
em que j é 0, 1, 2 ou 3; k é 0, 1 ou 2; cada R^1 e R^2 são independentemente C_1 - C_6 -alquil, CF_3 , OH, NH_2 , COOH ou $COOCH_3$; ou R^1 e R^2 , juntos com o átomo de carbono ao qual eles estão ligados, formam um grupo de formação de ponte S, O, NH ou NH_3 ; e Y é um radical contendo hidrocarboneto orgânico opcionalmente compreendendo pelo menos um heteroátomo O, N ou S, cujo radical ainda compreende um substituinte insaturado que é copolimerizável com um monômero acrílico, metacrílico, estireno ou éster vinil.

[14] Outra classe de monômeros fotoiniciadores adequados é ilustrada como segue:



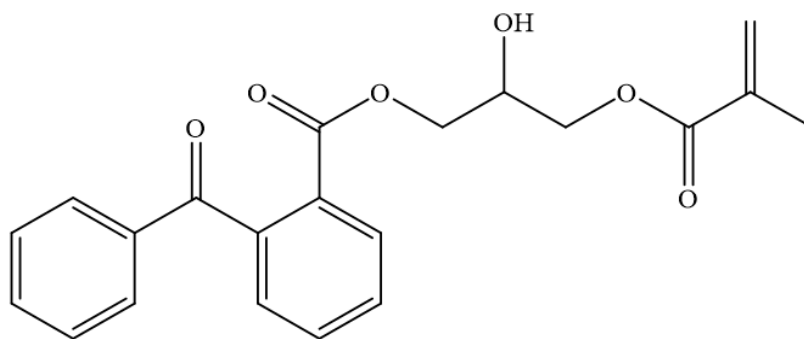
em que cada R^3 é independentemente CF_3 , C_1 - C_6 -alquil, $-O$ - C_1 - C_6 alquil, $-COO$ - C_1 - C_6 -alquil, halo, CN, COOH ou OH; X é C_1 - C_6 -alquil; Z é um grupo funcionalizado com acrilato ou metacrilato.

[15] Preferencialmente, Z é caracterizado pela seguinte fórmula:

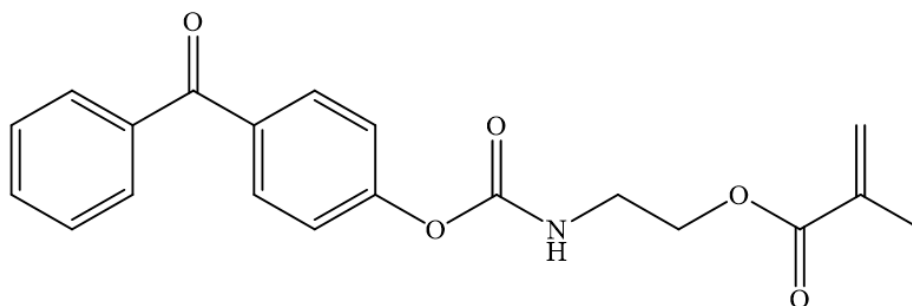


em que A é O ou NR^3 ; n é 0 ou 1; p é 1 a 12; e cada R^3 é independentemente H ou CH_3 .

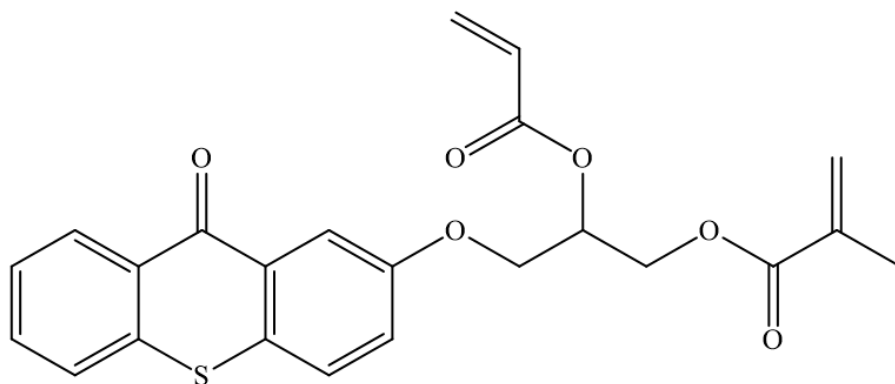
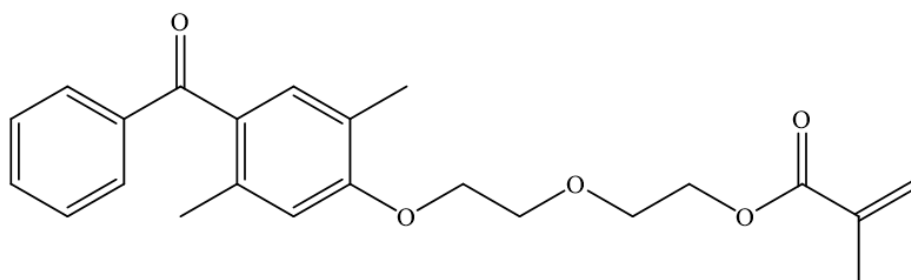
[16] Exemplos de monômeros fotoiniciadores específicos são ilustrados abaixo:



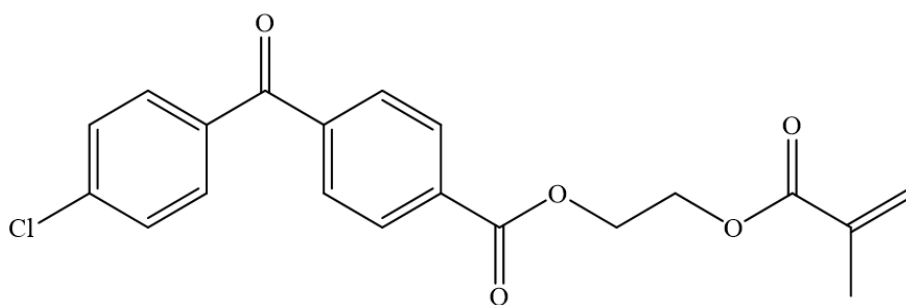
2-hidroxi-3-(metacriloiloxy)propil 2-benzoilbenzoato



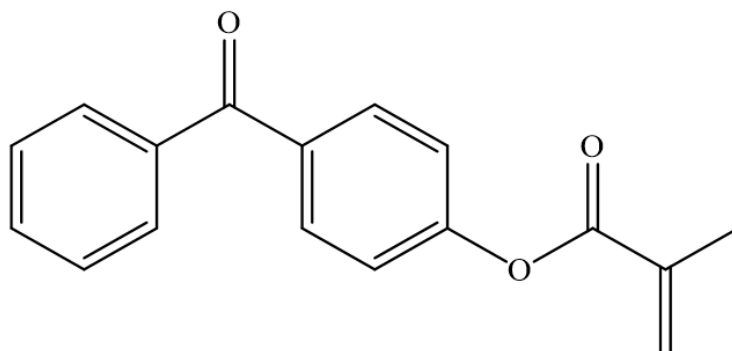
2-(((4-benzoifenoxi)carbonil)amino)etil metacrilato

2-(acrilóiloxi)-3-((9-oxo-9*H*-tioxanten-2-il)oxi)propil metacrilato

2-(2-(4-benzóil-2,5-dimetilfenoxi)etoxi)etil metacrilato



2-(metacrilóiloxi)etil 4-(4-clorobenzóil)benzoato



4-benzoilfenil metacrilato

[17] A proporção peso-para-peso do primeiro estágio para o segundo é preferencialmente na faixa de 10:90 a 70:30, mais preferencialmente de 20:80 a 50:50; e mais preferencialmente de 25:75 a 40:60. Preferencialmente, cada estágio compreende, de 20 a 30 por cento em peso de unidades estruturais de 2-etilhexil acrilato, de 15 a 25 por cento em peso de unidades estruturais de butil acrilato, de 40 a 50 por cento em peso de unidades estruturais de metil metacrilato, de 0,4 a 1,2 por cento em peso de unidades estruturais de ácido acrílico ou metacrílico.

[18] A dispersão aquosa das partículas do polímero é útil como um ligante em formulações de revestimento, mais particularmente formulações de tinta. Por conseguinte, em outro aspecto, a composição da presente invenção ainda inclui um ou mais materiais selecionados a partir do grupo que consiste em pigmentos, espessantes, dispersantes, surfactantes, agentes de coalescência, agentes de quebra de espuma, promotores de adesão, biocidas e agentes neutralizantes.

[19] Foi surpreendentemente descoberto que a retenção de brilho de tintas contendo o látex descrito aqui é marcadamente melhorada em relação a tintas que não têm fotoiniciador ligado

quimicamente às partículas de látex. As tintas são ainda favorecidas pela ausência de qualquer lixiviação do fotoiniciador, toxicidade diminuída e VOC menor do que tintas contendo benzofenona.

[20] A composição da presente invenção é combinada com outros materiais para preparar uma tinta e então testada para retenção de brilho.

**Exemplo 1 - Preparação do Látex de 2 Estágios: Monômero
Fotoiniciador e Monômero de Ácido de fósforo Adicionados no
Primeiro Estágio**

[21] Uma primeira emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (195 g), surfactante Disponil FES-993 (29,2 g, 30% de ativo), 2-etilhexil acrilato (155,0 g), butil acrilato (99,4 g), metil metacrilato (227,2 g), fosfoetil metacrilato (39,2 g, 60% de ativo), ácido metacrílico (4,6 g) e 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato (38,3 g). Em um balão de fundo redondo de quatro gargalos de 5 L equipado com um agitador de pás, um termômetro, entrada de nitrogênio e um condensador de refluxo foi adicionada água deionizada (929,2 g) e surfactante Disponil FES-32 (11,2 g, 31% de ativo). Os conteúdos do balão foram aquecidos para 83°C sob N₂ e a agitação foi iniciada. Uma porção da primeira emulsão de monômero (112 g) foi então adicionada seguido por uma lavagem de água deionizada (40 g). Uma solução de persulfato de amônio (3,76 g) dissolvido em água deionizada (20 g) foi adicionada ao balão seguido por uma lavagem de água deionizada (5 g). Após a exotermia máxima ser observada, o restante da primeira emulsão de monômero foi adicionado em uma taxa constante por 30 min enquanto mantendo a temperatura a 85°C. Simultaneamente, 30% de uma solução iniciadora de persulfato de amônio (3,49 g) em água deionizada (85 g) foi adicionada

separadamente por 30 min. Uma vez que a primeira emulsão de monômero foi adicionada, o balão contendo a primeira emulsão de monômero foi lavado com água deionizada (30 g) e a adição da solução iniciadora foi interrompida. Os conteúdos da reação foram mantidos a 85°C por 15 min. Enquanto isso, uma segunda emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (337 g), surfactante Disponil FES-32 (36,0 g, 31% de ativo), 2-etilhexilacrilato (361,8 g), butil acrilato (235,6 g), metil metacrilato (706,8 g), ácido metacrílico (10,7 g), e ureído metacrilato (24,9 g). Hidróxido de amônio (13,9 g, 30% de ativo) foi adicionado à solução iniciadora seguido por uma lavagem de água deionizada (23,0 g). Após os 15 min de espera, a segunda emulsão de monômero e o restante da solução iniciadora foram adicionados linearmente e separadamente por 80 min enquanto mantendo a temperatura a 85°C. Uma vez que as alimentações foram concluídas, os tanques da emulsão de monômero e da solução iniciadora foram lavados com água deionizada (75 g e 5 g, respectivamente). Os conteúdos do balão foram resfriados para 65°C e um par de catalisador/ativador foi adicionado ao balão para reduzir o monômero residual. O polímero foi neutralizado para pH 8,5 com hidróxido de amônio (30% de ativo). O tamanho de partícula medido utilizando um analisador de partícula Brookhaven BI 90 Plus foi 110-130 nm, e o conteúdo de sólidos foi 50%.

**Exemplo 2 - Preparação do Látex de 2 Estágios: Monômero
Fotoiniciador e Monômero de Ácido de fósforo Adicionados no
Segundo Estágio**

[22] Uma primeira emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (307 g), surfactante Disponil FES-32 (20,5 g, 31% de ativo), 2-etilhexil acrilato (206,7 g), butil acrilato (139,8 g), metil metacrilato (415,2 g) e ácido metacrílico

(3,8 g). Em um balão de fundo redondo de 5 L equipamento com um agitador de pás, um termômetro, uma entrada de nitrogênio e um condensador de refluxo foi adicionada água deionizada (929,2 g) e surfactante Disponil FES-32 (11,2 g, 31% de ativo). Os conteúdos do balão foram aquecidos para 83°C sob N₂ e a agitação foi iniciada. Uma porção da primeira emulsão de monômero (112 g) foi então adicionada seguido por uma lavagem do balão com água deionizada (40 g). Uma solução de persulfato de amônio (3,76 g) dissolvida em água deionizada (20 g) foi adicionada ao balão seguido por uma lavagem de água deionizada (5 g). Após a exotermia máxima ser observada, o restante da emulsão de monômero foi adicionada em uma taxa constante por 35 min enquanto mantendo a temperatura da reação a 85°C. Simultaneamente, 42% de uma solução iniciadora de persulfato de amônio (3,49 g) em água deionizada (170 g) foi adicionada separadamente por 35 min. Uma vez que a primeira emulsão de monômero foi alimentada, o balão foi lavado com água deionizada (30 g) e a solução iniciadora foi interrompida. Os conteúdos da reação foram mantidos a 85°C por 15 min. Enquanto isso, uma segunda emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (397 g), surfactante Disponil FES-993 (58,5 g, 30% de ativo), 2-etilhexilacrilato (310,1 g), butil acrilato (195,2 g), metil metacrilato (530,3 g), ácido metacrílico (11,5 g), fosfoetil metacrilato (39,2 g, 60% de ativo), ureído metacrilato (24,9 g) e 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato (38,2 g). Depois dos 15 min de espera, a segunda emulsão de monômero e o restante da solução iniciadora foram adicionadas linearmente e separadamente por 85 min enquanto mantendo a temperatura a 85°C. Uma vez que as alimentações foram concluídas, os tanques da emulsão de monômero e da solução iniciadora foram lavados com água deionizada (50 g e 5 g, respectivamente). Os conteúdos do balão

foram resfriados para 65°C e um par de catalisador/ativador foi adicionado ao balão para reduzir o monômero residual. O polímero foi neutralizado para pH 8,5 com hidróxido de amônia (30% de ativo). O tamanho de partícula medido utilizando um analisador de partícula Brookhaven BI 90 Plus foi 110-130 nm, e o conteúdo de sólidos foi 48%.

Exemplo Comparativo 1 - Preparação do Látex de 2 Estágios:
Monômero de Ácido de fósforo Adicionado no Primeiro Estágio,
nenhuma adição do Monômero Fotoiniciador

[23] O polímero de 2 estágios foi preparado essencialmente como descrito no Exemplo 1, exceto que nenhum monômero fotoiniciador foi utilizado. A proporção de estágio p/p do primeiro estágio para o segundo estágio foi 30:70.

[24] As quantidades p/p relativas dos monômeros utilizados para preparar o primeiro estágio foram 27 de 2-EHA/19,3 de BA/46,2 de MMA/6,7 de PEM (60% de ativo)/e 0,8 de MAA; e as quantidades p/p relativas dos monômeros utilizados para preparar o segundo estágio foram 27 de 2-EHA /19,3 de BA /50,8 de MMA /1,9 de UMA/e 0,8 de MAA.

[25] 2-EHA se refere a 2-etilhexil acrilato; BA se refere a butil acrilato; MMA se refere a metil metacrilato; PEM se refere a fosfoetil metacrilato; UMA se refere a ureído metacrilato; e MAA se refere a ácido metacrílico. Adicionalmente, o látex do Exemplo Comparativo 1 incluiu 0,6% em peso benzofenona com relação aos sólidos totais no látex. Os látex experimentais foram formulados em tinta com outros aditivos como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulação de Tinta

Estágio	Material	P (g)	P (g)	P (g)
Moagem				

	Água	50,00	49,96	50,0
	Dispersante TAMOL™ 165A	4,20	4,20	4,20
	Agente de quebra de espuma FoamStar A34	1,00	1,00	1,00
	Dióxido de Titânio Ti-Pure R-746	237,43	237,43	237,40
	Microbicida ROCIMA™ 63	11,00	11,00	11,00
Extração				
	Látex Exemplo 1	534,05		
	Látex Exemplo 2		568,43	
	Látex Exemplo Comparativo 1			542,72
	Coalescente Optifilm Enhancer 400	9,13	9,20	9,23
	Coalescente Éster Álcool Texanol	6,98	7,03	7,06
	Amônia (28% em água)	0,40	0,40	0,50
	Espessante ACRY SOL™ RM-3000	11,08	11,57	13,00
	Espessante ACRY SOL™ RM-8W	0,97	2,84	1,00
	Água	134,75	100,22	126,92
	Total	1001,00	1003,29	1004,05

[26] TAMOL, ROCIMA e ACRY SOL são todas marcas comerciais da The Dow Chemical Company ou seus Afiliados.

Medições de QUV

[27] As tintas experimentais foram revestidas em um substrato e submetidas a testes de intemperismo acelerado utilizando o seguinte procedimento. O intemperismo acelerado foi conduzido utilizando um instrumento QUV de acordo com ASTM-D 4587, Prática Padrão para Exposições de Condensação UV Fluorescente de Tinta e Revestimentos Relacionados. Um ciclo consistindo de 8 h de exposição UV (0,89 W/m²) a 60°C seguido por 4 h de um período de condensação escura a 50°C. As formulações foram revestidas (15 mil de espessura) em painéis de alumínio tratados em cromato e curados

por 7 dias em um ambiente controlado (25°C, 50% de RH) antes de iniciar a exposição a QUV. O brilho foi medido utilizando um medidor de brilho BYK Gardner micro-TRI em intervalos de 500, 1500 e 2000 de exposição a QUV. Os resultados para mudança no Brilho 60° são mostrados na Tabela 2. Na tabela, Δ_{60} Ex. 1 se refere às mudanças no brilho 60° para o revestimento preparado a partir da tinta que incluía o látex do Exemplo 1; Δ_{60} Ex. 2 se refere às mudanças no brilho 60° para o revestimento preparado a partir da tinta que incluía o látex do Exemplo 2; e Δ_{60} Comp. Ex. 1 se refere às mudanças no brilho 60° para o revestimento preparado a partir da tinta que incluía o látex do Exemplo Comparativo 1.

Tabela 2 - Mudança nas Unidades de Brilho 60° com Intemperismo
QUV Acelerado

Exposição (h)	0	100	500	1500	2000
Δ_{60} Ex. 1	79	76	77	81	82
Δ_{60} Ex. 2	78	72	67	65	66
Δ_{60} Comp. Ex. 1	79	69	74	83	51

[28] Os dados demonstram uma perda de brilho pronunciada em 2000 h para um revestimento derivado de uma tinta que incluía benzofenona livre como comparado a um preparado de uma tinta contendo um látex funcionalizado com grupos benzofenona ligados quimicamente. Os resultados ainda demonstram as vantagens de copolimerizar PEM e o fotoiniciador no primeiro estágio do látex.

Exemplo 3 - Preparação do Látex de 2 Estágios: Monômero
Fotoiniciador, Monômero de Ácido de fósforo e Ureído metacrilato
Adicionados no Primeiro Estágio

[29] Uma primeira emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (139 g), surfactante Disponil FES-993 (28,2 g, 30% de ativo), 2-etilhexil acrilato (158,8 g), butil acrilato (96,4 g), metil metacrilato (230,2 g), fosfoetil metacrilato (39,2 g, 60% de ativo), ácido metacrílico (4,7 g) e 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato (72,6 g, 54% de ativo). Em um balão de fundo redondo de quatro pescoços de 5L equipado com um agitador de pás, um termômetro, entrada de nitrogênio e um condensador de refluxo foi adicionada água deionizada (931 g) e surfactante Disponil FES-32 (11,9 g, 30% de ativo). Os conteúdos do balão foram aquecidos para 82°C sob N₂ e a agitação foi iniciada. Uma porção da primeira emulsão de monômero (116,1 g) foi então adicionada seguido por uma lavagem de água deionizada (32 g). Uma solução de persulfato de amônio (4,0 g) dissolvido em água deionizada (26 g) foi adicionada no balão. Uma solução de água deionizada (15,0 g), surfactante Disponil FES-993 (3,0 g, 30% de ativo) e ureído metacrilato (39,2 g, 50% de ativo) foi então adicionada à primeira emulsão de monômero. Após a exotermia máxima ser observada, o restante da primeira emulsão de monômero foi adicionado em uma taxa constante por 30 min enquanto mantendo a temperatura a 85°C. Simultaneamente, 30% de uma solução iniciadora de persulfato de amônio (3,7 g) em água deionizada (118 g) foi adicionada separadamente por 30 min. Uma vez que a primeira emulsão de monômero foi alimentada, o balão contendo a primeira emulsão de monômero foi lavado com água deionizada (15 g) e a adição da solução iniciadora foi interrompida. Os conteúdos da reação foram mantidos a 85°C por 15 min. Enquanto isso, uma segunda emulsão de monômero foi preparada misturando água deionizada (398 g), surfactante Disponil FES-32 (39,4 g, 30% de ativo), 2-etilhexilacrilato (370,4 g), butil acrilato (221,2 g), metil

metacrilato (769,4 g), ácido metacrílico (11,0 g) e hidróxido de amônia (14,4 g, 29% de ativo). Após os 15 min de espera, a segunda emulsão de monômero e o restante da solução iniciadora foram adicionados linearmente e separadamente por 80 min enquanto mantendo a temperatura a 85°C. Uma vez que as alimentações foram concluídas, os tanques da emulsão de monômero e da solução iniciadora foram lavados com água deionizada (30 g). Os conteúdos do balão foram resfriados para 75°C e um par de catalisador/ativador foi adicionado no balão para reduzir o monômero residual. O polímero foi neutralizado para pH 9,0 com hidróxido de amônio (29% de ativo). O tamanho de partícula medido utilizando um analisador de partícula Brookhaven BI 90 Plus foi 110-130 nm, e o conteúdo de sólidos foi 51%.

Exemplo 4 - Preparação do Látex de 2 Estágios: Monômero Fotoiniciador e Monômero de Ácido de fósforo no Primeiro Estágio

[30] O polímero de 2 estágios foi preparado essencialmente como descrito no Exemplo 3, exceto que nenhum monômero de ureído metacrilato foi utilizado. A proporção de estágio p/p do primeiro estágio para o segundo estágio foi 30:70.

[31] As quantidades p/p relativas dos monômeros utilizados para preparar o primeiro estágio foram 27,0 de 2-EHA/16,4 de BA/39,2 de MMA/6,7 de PEM (60% ativo)/6,7 de 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato/0,8 de MAA, e a quantidades p/p relativas dos monômeros utilizados para preparar o segundo estágio foram 27,0 de 2-EHA/16,12 de BA/56,08 de MMA/0,8 de MAA.

Medições de Resistência à Adesão de Sujeira

[32] Outros experimentos foram conduzidos para demonstrar o efeito de funcionalizar o látex com ureído metacrilato na

resistência à adesão de sujeira, como medido por refletância Y. Um látex foi preparado substancialmente como descrito no Exemplo 1, exceto que a emulsão de monômero do segundo estágio não continha ureído metacrilato. As composições de tinta foram preparadas como descrito na Tabela 3 e os substratos foram revestidos com uma tinta contendo o látex do Exemplo 1 e um contendo um látex similar que não foi funcionalizado com ureído metacrilato. As formulações de tinta foram despejadas sobre painéis de alumínio tratados em cromato com um aplicador de 5-mil e foram secadas em um ambiente controlado (25°C, 50% de RH) durante a noite. Os painéis foram então colocados para fora de frente para o Sul em um ângulo de 45° por 6 dias. Após a exposição externa, as medições de refletância foram feitas. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma caixa Fox por 1,5h, e foram então secas suavemente. Uma pasta de óxido de ferro marrom foi aplicada com escova, e deixada secar por 4 h, e foi lavada sob água corrente quente enquanto esfregando com gaze. Após secar, os valores de refletância Y finais foram medidos. A refletância Y mantida é igual à refletância Y final dividida pela refletância Y inicial multiplicada por 100%. As medições de refletância Y foram feitas utilizando um medidor BYK Gardner color-guide 45/0. A pasta de óxido de ferro marrom foi preparada dispersando Óxido de Ferro Marrom Davis Colors 641 (125 g) em água (250 g) e o Dispersante TAMOL™ 731A (0,1 g). Verificou-se que a refletância Y mantida foi 95,7% para a tinta contendo o látex do Exemplo 1 e 93,2% para a tinta contendo o látex não funcionalizado com ureído metacrilato. Os resultados, mostrado na Tabela 3, demonstram que a inclusão de ureído metacrilato no látex de polímero tem um efeito positivo da resistência à adesão de sujeira.

Tabela 3 - Formulações de Tinta 0 VOC

Material	P (g)	P (g)
Água	67,36	67,19
Dióxido de Titânio Ti-Pure R-746	129,19	129,19
Látex Exemplo 1	285,63	
Látex Exemplo 1 sem ureído metacrilato		285,46
Surfactante BYK-348	1,10	1,10
Agente de quebra de espuma Rhodoline 643	1,50	1,50
Coalescente Optifilm Enhancer 400	11,67	11,67
Amônia (28% em água)	0,70	0,52
Espessante ACRY SOL™ RM-2020NPR	9,00	9,00
Espessante ACRY SOL™ RM-8W	0,70	0,70
Água	0,30	0,48
Total	507,15	506,81

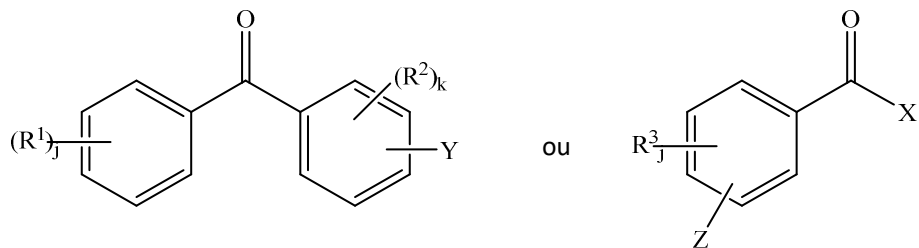
REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero compreendendo unidades estruturais de um monômero de ácido de fósforo ou um sal do mesmo e unidades estruturais de um monômero fotoiniciador, em que a concentração de unidades estruturais do monômero de ácido de fósforo ou sal do mesmo está na faixa de 0,2 a 5 por cento em peso, com base no peso das partículas do polímero; e a concentração de unidades estruturais do monômero fotoiniciador está na faixa de 0,05 a 10 por cento em peso, com base no peso das partículas do polímero.

2. Composição, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o monômero de ácido de fósforo ou sal do mesmo é fosfoetil metacrilato ou um sal do mesmo.

3. Composição, de acordo com a Reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que as partículas de polímero compreendem de 0,5 a 3 por cento em peso de unidades estruturais de fosfoetil metacrilato ou um sal do mesmo, com base no peso das partículas do polímero.

4. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o monômero fotoiniciador tem qualquer uma das seguintes fórmulas:



em que j é 0, 1, 2 ou 3; e k é 0, 1 ou 2;

cada R^1 e R^2 são independentemente C_1 - C_6 -alquil, CF_3 , OH , NH_2 , $COOH$ ou $COOCH_3$; ou R^1 e R^2 , juntos com o átomos de carbono ao qual

eles estão ligados, formam um grupo de formação de ponte S, O, NH ou N-CH₃;

cada R³ é independentemente CF₃, C₁-C₆-alquil, -O-C₁-C₆-alquil, -COO-C₁-C₆-alquil, halo, CN, COOH ou OH;

X é C₁-C₆-alquil;

Y é um radical contendo hidrocarboneto orgânico opcionalmente compreendendo pelo menos um heteroátomo O, N ou S, cujo radical ainda compreende um substituinte insaturado que é copolimerizável com um monômero acrílico, metacrílico, estireno ou éster vinil; e

Z é um grupo acrilato ou metacrilato funcionalizado.

5. Composição, de acordo com a Reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o monômero fotoiniciador é selecionado a partir do grupo que consiste em 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato; 2-(((4-benzoilfenoxi)carbonil)amino)etil metacrilato; 2-(acriloiloxi)-3-((9-oxo-9H-tioxanten-2-il)oxi)propil metacrilato; 2-(2-(4-benzoil-2,5-dimetilfenoxi)etoxi)etil metacrilato; 2-(metacriloiloxi)etil 4-(4-clorobenzoil)benzoato; e 4-benzoilfenil metacrilato.

6. Composição, de acordo com qualquer uma das Reivindicações 3 a 5, caracterizada pelo fato de que as partículas do polímero compreendem de 0,8 a 2 por cento em peso de unidades estruturais de fosfoetil metacrilato e de 0,2 a 5 por cento em peso de unidades estruturais do monômero fotoiniciador, com base no peso das partículas do polímero, em que o monômero fotoiniciador é 2-hidroxi-3-(metacriloiloxi)propil 2-benzoilbenzoato.

7. Composição, de acordo com a Reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que as partículas do polímero ainda compreendem 40 a 50 por cento em peso de unidades estruturais de metil metacrilato ou estireno; de 15 a 25 por cento em peso de unidades estruturais de butil acrilato, de 23 a 33 por cento em peso de unidades

estruturais de 2-etilhexil acrilato; de 0,05 a 2 por cento em peso de unidades estruturais de ácido metacrílico ou um sal do mesmo.

8. Composição, de acordo com a Reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que as partículas do polímero ainda compreendem de 0,1 a 5 por cento em peso de unidades estruturais de ureído metacrilato, com base no peso das partículas do polímero.

RESUMO**LÁTEX FUNCIONALIZADO COM ÁCIDO DE FÓSFORO E GRUPOS
FOTOINICIADORES**

A presente invenção é uma composição compreendendo uma dispersão aquosa estável de partículas de polímero compreendendo unidades estruturais de um monômero de ácido de fósforo ou um sal do mesmo e unidades estruturais de um monômero iniciador. A retenção de brilho de tintas contendo o látex descrito aqui é marcadamente melhorada em relação a tintas que não têm fotoiniciador ligado quimicamente às partículas do látex.