



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

**(11) PI 0701286-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 23/03/2007

**(45) Data de Concessão:** 08/08/2017



---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO AQUOSA, E, MÉTODOS DE FORMAÇÃO E PRODUÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

**(51) Int.Cl.:** C08L 33/12; C08L 33/08

**(30) Prioridade Unionista:** 11/04/2006 US 60/791,520

**(73) Titular(es):** ROHM AND HAAS COMPANY

**(72) Inventor(es):** JEAN M. BRADY; WILLIAM D. ROHRBACH; WEI ZHANG

“COMPOSIÇÃO AQUOSA, E, MÉTODOS DE FORMAÇÃO E PRODUÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO”

A presente invenção refere-se a uma composição de um aglutinante de revestimentos transportado em água que compreende o produto de polimerização de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados e um ou mais monômeros de beta-dicarbonila ou cianocarbonila, em que o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila é introduzido no polímero de látex pela adição do dito monômero durante a segunda metade da alimentação de monômero total. A presente invenção também se refere ao método de formação da dita composição de um aglutinante de revestimento transportado por água. O aglutinante de revestimento produz revestimentos que são altamente aderentes a substratos e adequados para uso em revestimentos resistentes à captação de sujeira.

É vantajoso que os revestimentos externos adiram a uma variedade de substratos especialmente substratos de giz umedecidos e substratos de compostos alquídicis lisos. Também é vantajoso que estes revestimentos aderentes sejam resistentes à captação de sujeira durante o tempo de vida do revestimento. Previamente, os polímeros de látex tendo uma parte pendente funcional de acetoacetil foram usados para alcançar alta adesão com resistência à captação de sujeira. Infelizmente, os polímeros de vinila contendo acetoacetato pendente são sujeitos à hidrólise em água, particularmente em envelhecimento em calor, e em qualquer pH, produzindo ácido acetoacético, que, por sua vez, se decompõe em acetona e dióxido de carbono. Em formulações de revestimento conhecidas, este problema foi mitigado pela formação da enamina, quando o pH das formulações de revestimento foi levado para cerca de 9 usando amônia ou amina primária para converter os grupos de acetoacetil em enamina. Contudo, foi verificado que as composições feitas de polímeros de látex contendo funcionalidade de acetoacetil na faixa de 5-10%, em peso com base no peso do polímero, e na

forma de enamina pode levar a recipientes de armazenagem de com abaulamento com o tempo, devido à desgaseificação dos subprodutos de hidrólise.

5 Em adição aos problemas de desgaseificação, o monômero com funcionalidade acetoacetil adiciona custo significativo a um material aglutinante, especialmente nas proporções usadas. Assim, permanece uma necessidade por aglutinantes de revestimento retendo os benefícios de performance fornecido através do uso da funcionalidade acetoacetil, embora usado menos monômero para minimizar custo e desgaseificação.

10 As formulações de revestimento previamente conhecidas para a cura auxiliada por luz de revestimentos compreendem polímeros de vinila tendo grupos funcionais de acetoacetil que são convertidos na forma de enamina pelo tratamento com amônia ou amina primária em um pH de cerca de 9. Tais revestimentos são expostos à luz para acelerar a taxa de cura, que  
15 podem ser também acelerados pela adição de um foto-iniciador. Os revestimentos feitos com látices feitos com 5 e 10% em peso, com base no peso do polímero, de metacrilato de 2-acetoacetoxietil (AAEM) mostram uma cura melhorada com maiores níveis de enamina, como é demonstrado pela exibição de uma relação de intumescimento menor. Além disso, os foto-  
20 iniciadores mostraram fornecer uma taxa mais rápida de cura do que filmes sem o foto-iniciador.

A Patente U.S. 5.922.334 descreve uma composição de revestimento de unha aquosa compreendendo um polímero multi-fase. Os exemplos descrevem o uso de 8-12% em peso, com base no peso de  
25 monômeros, de AAEM, que está presente no estágio de casca do polímero. O método usa um núcleo reticulado com uma  $T_g$  de pelo menos 30°C e contendo pelo menos 2% em peso, com base no peso total de monômeros, de um monômero hidrofóbico. O exemplo 10 descreve uma relação de núcleo:casca de 75:25, resultando em um nível de AAEM global de 4%. O polímero do

Exemplo 10 não foi efetivo na formação um filme (ver Tabela 6). Os resultados da Tabela 6 mostram que uma relação núcleo:casca de 70:30 é requerida neste sistema para ser eficaz para formar um filme.

5 O problema encarado foi para fornecer um revestimento altamente aderente a superfícies umedecidas e tendo excelentes propriedades de resistência à sujeira, embora usando um baixo nível de monômero com funcionalidade acetoacetato.

10 A presente invenção fornece composições que fornecem revestimentos resistentes à sujeira tendo alta adesão a substratos umedecidos e também fornece métodos para a fabricação de um polímero para fornecer tal composição, o método compreendendo introduzir a beta-dicarbonila, por exemplo, funcionalidade acetoacetil ou cianocarbonila no meio de polimerização através de um processo de alimentação em etapas.

15 A presente invenção fornece composições aquosas compreendendo uma dispersão aquosa de um ou mais copolímeros, em uma forma polimerizada, de: (i) 95-98% em peso de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados; e (ii) 2-5% em peso de um monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila. As composições podem também compreender um ou mais foto-iniciadores, na faixa de 0,1-1% em peso, com base no peso total de copolímero. O copolímero é formado pelos processos pelos quais pelo menos 75% em peso do monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado pela alimentação em estágios do monômero durante a segunda metade, em peso, da alimentação dos monômeros (i). Preferivelmente, o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é escolhido dentre 20 monômeros com funcionalidade acetoacetoxi, monômero com funcionalidade acetoacetamido, monômeros com funcionalidade cianoacetoxi, e monômeros com funcionalidade cianoacetamido. Um monômero particularmente preferido (ii) é acetoacetoxietil metacrilato (AAEM). O monômero de beta-

dicarbonila ou monômero de cianocarbonila pode estar na forma de enamina. Além disso, a presente invenção fornece métodos de produção de um revestimento que compreende tais composições.

5 Em uma forma de realização preferida, o copolímero da presente invenção é formado por processos por meio dos quais todo o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios do monômero durante a segunda metade, em peso, da alimentação de monômeros (i).

10 Em outra forma de realização preferida, o copolímero da presente invenção é formado por um processo por meio do qual todo o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios do monômero durante os últimos 25%, em peso, da alimentação de monômeros (i).

15 Em ainda outra forma de realização preferida, a presente invenção fornece composições aquosas em que o aglutinante de copolímero da presente invenção tem um peso molecular médio numérico na faixa de 10.000 a 200.000.

20 Preferivelmente, a presente invenção fornece composições em que o copolímero tem uma distribuição de tamanho de partículas, em que o copolímero compreende um modo de tamanho de partículas pequeno tendo partículas com um diâmetro médio de 50 a 150 nm; e um modo de tamanho de partículas maior tendo partículas com um diâmetro médio entre 150 e 400 nm, e a relação de partículas de modo pequeno para partículas de modo grande está na faixa de 10:90 a 90:10 em peso.

25 A presente invenção fornece, assim, aglutinantes que retêm os benefícios de performance fornecidos pelo uso da funcionalidade beta-dicarbonila, tais como, por exemplo, funcionalidade de acetoacetil, ou a funcionalidade cianocarbonil, embora operando em uma taxa de uso significativamente menor de monômero funcional de forma a minimizar o

custo e a desgaseificação.

Como usados aqui, os termos "(met)acrílico" e "(met)acrilato" se referem aqui a acrílico ou metacrílico, e acrilato ou metacrilato, respectivamente.

5 Como usado aqui, o termo "alimentação em estágios" significa que o monômero com funcionalidade beta-dicarbonila ou cianocarbonila é adicionado em estágios.

10 A "temperatura de transição vítrea" ou "T<sub>g</sub>" do copolímero é a temperatura em ou acima da qual um polímero vítreo vai se submeter a movimento segmentado da cadeia polimérica. É medida por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Para medir a temperatura de transição vítrea de um polímero por DSC, a amostra de polímero é seca, pré-aquecida até 120°C, rapidamente resfriada até -100°C, e então aquecida até 150°C, em uma taxa de 20°C/minuto, enquanto que os dados de DSC são coletados. A temperatura  
15 de transição vítrea para a amostra é medida no ponto médio da inflexão usando o método de meia-altura.

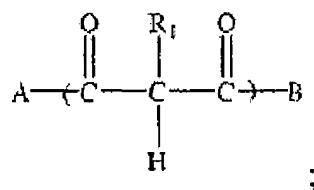
Os pesos moleculares de copolímero relatados aqui são pesos moleculares médios como medidos por cromatografia de permeação de gel (GPC) usando padrões de poliestireno, como é conhecido na técnica.

20 Aqui, os termos "tamanho de partículas" e "diâmetro de partículas" e "diâmetro médio de partículas" significam o diâmetro de partículas médio ponderal determinado como a seguir: a não ser que de outra forma indicado, o diâmetro de partículas médio ponderal é medido por uma técnica de espalhamento de luz quase-elástico, usando um instrumento, tal  
25 como um Brookhaven Model BI-90 Particle Sizer, fornecido pela Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, N.Y. Para colóides com distribuições de tamanhos de partículas multi-modal, a não ser que de outra forma indicado, um método de análise de tamanhos de partículas conhecido como fracionamento hidrodinâmico capilar (CHDF) pode ser usado com um

instrumento, tal como o Matc CHDF 2000 (da Matec Applied Sciences, Northborough, Ma) para obter os tamanhos de partículas médio ponderal do modos de partículas maiores.

Como usado aqui, o termo "monômero de beta-dicarbonila" inclui monômeros com funcionalidade acetoacetoxi etilenicamente insaturados e monômeros com funcionalidade acetoacetamido etilenicamente insaturados, e o termo "monômero de cianocarbonila" inclui monômeros com funcionalidade cianoacetoxi etilenicamente insaturados, e monômeros com funcionalidade cianoacetamido etilenicamente insaturados.

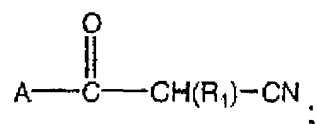
Estes monômeros de reticulação contêm pelo menos um grupo de reticulação selecionado dentre grupos acetoacetoxi, acetoacetamido, cianoacetoxi, e cianoacetamido. Os monômeros contendo grupos acetoacetoxi incluem monômeros com funcionalidade acetoacetoxi tendo a estrutura:



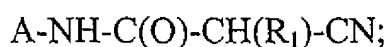
monômeros de reticulação contendo grupos acetoacetamido incluem monômeros com funcionalidade acetoacetamido tendo a estrutura:



monômeros de reticulação contendo grupos cianoacetoxi incluem monômeros com funcionalidade cianoacetoxi tendo a estrutura



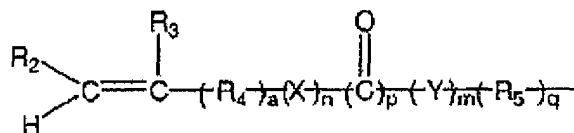
e monômeros de reticulação contendo grupos cianoacetamido incluem monômeros funcionais de cianoacetamido tendo a estrutura:



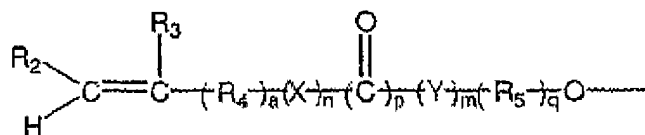
em que

$R_1$  é H, alquil tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou fenil;

A é:



ou



em que

$\text{R}_2$  é H, alquil tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou fenil;  
fenil substituído, halo,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$  ou CN;

5  $\text{R}_3$  é H, alquil tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou fenil;  
fenil substituído, ou halo;

$\text{R}_4$  é alquileno ou alquileno substituído, tendo de 1 a 10 átomos  
de carbono ou fenileno, ou fenileno substituído;

10  $\text{R}_5$  é H, alquileno ou alquileno substituído tendo de 1 a 10  
átomos de carbono;

a, m, n, p e q são independentemente 0 ou 1,

X e Y são independentemente -NH- ou -O-;

B é A, alquil tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou fenil, ou  
fenil substituído, ou heterocíclico.

15 Os monômeros com funcionalidade acetoacetoxi adequados  
podem incluir, por exemplo, (met)acrilato de acetoacetoxietil, (met)acrilato de  
acetoacetoxipropil, acetoacetoxi de alil, (met)acrilato de acetoacetoxibutil,  
(met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propil, e acetoacetato de vinil. Em geral,  
qualquer monômero com funcionalidade hidroxil polimerizável pode ser  
20 convertido aos acetoacetoxi correspondente pela reação com um diceteno ou  
outro agente de acetoacetilação adequado.

Os monômeros com funcionalidade acetoacetamido adequados  
podem incluir, por exemplo, (met)acrilato de acetoacetamidoetil, (met)acrilato  
de acetoacetamidopropil, (met)acrilato de acetoacetamidobutil, (met)acrilato

de 2,3-di(acetoacetamido)propil, acetoacetamida de alil, e acetoacetamida de vinil; como monômeros com funcionalidade cianoacetoxi e também adequados, tais como, por exemplo, (met)acrilato de cianoacetoxietil, (met)acrilato de cianoacetoxipropil, (met)acrilato de cianoacetoxibutil, 5 (met)acrilato de 2,3-di(acetoacetoxi)propil, cianoacetato de alil, e cianoacetato de vinil; bem como monômeros com funcionalidade cianoacetamido, tais como, por exemplo, (met)acrilato de cianoacetamidoetil, (met)acrilato de cianoacetamidopropil, (met)acrilato de cianoacetamidobutil, (met)acrilato de 2,3-di(cianoacetamido)propil, cianoacetamida de alil, e 10 cianoacetamida de vinil.

O copolímero pode ser polimerizado a partir de uma mistura contendo um ou mais de tais monômeros, que são coletivamente referidos aqui como monômeros de beta-dicarbonila ou cianocarbonila.

Preferivelmente, o monômero de beta-dicarbonila ou 15 monômero de cianocarbonila é usado em quantidades de 2-5%, mais preferivelmente 3-5%, e, mais preferivelmente, 3-4%, em peso, com base no peso total do aglutinante polimérico, com metacrilato de acetoacetoxietil, AAEM sendo o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila preferido.

20 O aglutinante também contém de cerca de 95% a cerca de 98% em peso, com base no peso do aglutinante polimérico, de pelo menos um monômero etilenicamente insaturado copolimerizado. Por exemplo, os monômeros de éster acrílico podem ser usados. Assim, os monômeros etilenicamente insaturados adequados podem incluir, por exemplo, ésteres 25 (met)acrílicos incluindo ésteres C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub> de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilato de metil, (met)acrilato de etil, (met)acrilato de butil, (met)acrilato de 2-etilexil, (met)acrilato de decil, (met)acrilato de lauril, (met)acrilato de estearil, (met)acrilato de isobornil; ésteres de hidroxialquil de ácido (met)acrílico, tais como (met)acrilato de hidroxietil e (met)acrilato de

hidroxipropil. (met)acrilamida, propenamida, e dimetilacrilamida, (met)acrilonitrila; monômeros com funcionalidade amino ou amido;  $\alpha$ -olefinas, tais como 1-deceno; estireno ou estirenos substituídos. acetato de vinila, butirato de vinila e outros ésteres de vinila; monômeros de vinila, tais como cloreto de vinila, vinil tolueno, e vinil benzofenona; cloreto de vinilideno; N-vinil pirrolidona; etileno, propileno, e butadieno. Preferidos são copolímeros completamente acrílicos, predominantemente acrílicos, de estireno/acrílico; e acetato de vinil / acrílico.

O copolímero da presente invenção pode também compreender unidades polimerizadas de monômero aniônico ou com funcionalidade ácido etilenicamente insaturado na quantidade de 0,1-7,0% em peso, com base no peso do aglutinante polimérico, mais preferivelmente, 0,5-3,0%, e, mais preferivelmente, 0,8-2,0% em peso. "Monômero com funcionalidade ácido ou aniônico" se refere a monômeros etilenicamente insaturados que contêm grupos ácidos ou seus sais. Os grupos ácidos adequados incluem, por exemplo, monômeros contendo grupos de ácido carboxílico ou seus respectivos ânions. Exemplos de monômeros de ácido carboxílico insaturado (ou seus ânions respectivos) incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido málico, e derivados de mono-éster de diácidos, tais como itaconato de monometil, fumarato de monometil e fumarato de monobutil. Também incluído está anidrido maleico, que é capaz de funcionar similarmente.

Um fotoiniciador é usado na presente invenção em níveis na faixa de 0,1-1,0%, mais preferivelmente 0,2-0,8%, e, mais preferivelmente, 0,4-0,7%, em peso, com base no peso total de copolímero, tal como, por exemplo, uma um derivado de acetona ou benzofenona substituído, como ensinado na Patente U.S. 5.162.415. O fotoiniciador pode ser adicionado em qualquer tempo durante a polimerização, ou via um solvente inerte, ou como uma pós-adição.

O aglutinante polimérico usado na presente invenção é um polímero substancialmente termoplástico ou substancialmente não reticulado quando ele é aplicado ao substrato, embora poucos níveis de reticulação possam estar presentes. Outra reticulação pode ocorrer após a formação de filme ter começado a ocorrer.

A  $T_g$  do copolímero é de cerca de  $-35^\circ\text{C}$  a cerca de  $+35^\circ\text{C}$ , preferivelmente de 0 a  $+25^\circ\text{C}$ , mais preferivelmente de  $+10$  a  $+20^\circ\text{C}$ , e, mais preferivelmente de  $+10$  a  $+15^\circ\text{C}$ .

A prática de polimerização em emulsão é discutida em detalhes em D.C. Backley, *Emulsion Polymerization* (Wiley, 1975). As técnicas de polimerização de emulsão convencionais podem ser usadas para preparar a composição polimérico da presente invenção como uma dispersão aquosa de partículas poliméricas. A prática de polimerização em emulsão é também discutida em H. Warson, *The Applications of Synthetic Resin Emulsions*, Capítulo 2 (Ernest Benn Ltd., Londres, 1972).

Os monômeros etilenicamente insaturados podem ser emulsificados como conhecido na técnica com um reagente estabilizante, tal como um agente de dispersão aniônico ou não-iônico, também referido como um tensoativo. As combinações de agentes de dispersão aniônicos ou não-iônicos podem também ser usadas. A quantidade de tensoativo usado é usualmente de 0,1 a 6% em peso, com base no peso de monômero total. Os polímeros com alto peso molecular, tais como hidróxi etil celulose, metil celulose, e álcool vinílico, podem ser usados como estabilizadores de emulsão e colóides protetores, como podem ser usados polieletrólitos, tais como ácido poliacrílico. Os monômeros ácidos, particularmente aqueles de baixo peso molecular, tais como ácido acrílico e ácido metacrílico, são solúveis em água, e, assim, podem servir como agentes de dispersão que ajudam na emulsificação dos outros monômeros usados.

Os agentes de dispersão aniônicos adequados podem incluir,

por exemplo, os sulfatos de álcool graxo superiores, tais como lauril sulfato de sódio; sulfonatos de alquilaril, tais como isopropilbenzeno sulfonatos de sódio ou potássio ou naftaleno sulfonatos de isopropil.

Os agentes de dispersão não-iônicos adequados podem incluir, por exemplo, alquilfenoxipoliétoxietanóis tendo grupos alquil com de 7 a 18 átomos de carbono e de cerca de 6 a cerca de 60 unidades de oxietileno, tais como heptilfenoxipoliétoxietanóis, metiloctil fenoxipoliétoxietanóis; ou derivados de poliétoxietanol de alquil fenóis ligados a metileno.

Em uma forma de realização da presente invenção, o polímero compreende, como uma unidade polimerizada, um tensoativo copolimerizável tendo pelo menos uma ligação etilenicamente insaturada polimerizável, tais como aqueles descritos no Pedido de Patente U.S. No. 11/255.635. Outros monômeros que podem ser copolimerizados com o polímero, tais como os monômeros tipo (met)acrilato derivados de óxido de polialquileno descritos na Publicação de Patente U.S. 2001/0031826 (parágrafos 0001-0002), também podem ser usados. Tais materiais, e aqueles que funcionam similarmente, podem exercer o papel de reagentes de estabilização.

A polimerização pode ser iniciada pela dissociação térmica de uma espécie de iniciador ou um sistema redox pode ser usado. Os iniciadores de radicais livres (térmicos) convencionais podem ser usados, tais como, por exemplo, compostos azo, compostos de peróxi, tais como, por exemplo, hidroperóxido de t-butil ou hidroperóxido de cumeno, e parácidos e seus sais, por exemplo, persulfatos de amônio e/ou de metal alcalino, em um nível de 0,01 a 3,0% em peso, com base no peso do monômero total. Alternativamente, os sistemas redox usando os mesmos iniciadores (alternativamente, referidos como "oxidantes") acoplados com um redutor adequado, tal como, por exemplo, formaldeído de sulfoxilato de sódio ou ácido isoascórbico, podem ser usados. Os sais de metal que catalisam a reações redox de ferro, cobre, manganês, prata, platina, vanádio, níquel,

cromo, paládio ou cobalto podem ser usados. Em sistemas iniciados redox, o componente de redução é freqüentemente referido como um acelerador. O iniciador e o acelerador, comumente referidos como o catalisador, sistema de catalisador, ou sistema redox, podem ser usados em proporção de cerca de 5 0,01 ou menos cada, com base no peso de monômeros a serem copolimerizados. Exemplos de sistema de catalisador redox incluem hidroperóxido de t-butil / sulfoxilato de formaldeído de sódio / Fe(II) e persulfato de amônio / bissulfito de sódio / hidrossulfito de sódio / Fe(II). A temperatura de polimerização pode ser de 10 a 90°C, ou mais, e pode ser 10 otimizada para o sistema catalítico empregado, como é convencional. A polimerização em emulsão pode ser semeada ou não semeada".

Os agentes de transferência de cadeia, tais como mercaptanos, polimercaptano, poli-halogênio, e compostos de alil na mistura de polimerização podem ser usados para moderar o peso molecular do polímero. 15 Os exemplos de agentes de transferência de cadeia que podem ser usado incluem mercaptanos de alquil lineares ou ramificados C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> longos, tais como mercaptanos de t-dodecil, álcoois, tais como isopropanol, e compostos de poli-halogênio, tais como tetracloreto de carbono. Geralmente, de 0,1 a 3% em peso, com base no peso total de monômeros, podem ser usados. 20 Alternativamente, os pesos moléculas adequados podem ser obtidos aumentando-se o nível de iniciador, ou por uma combinação de nível de iniciador aumentada e um agente de transferência de cadeia.

Para polimerização, uma emulsão de monômero contendo todos ou uma parte dos monômeros a serem polimerizados pode ser preparada usando os monômeros e tensoativos. Uma solução de catalisador contendo 25 catalisador em água pode ser separadamente preparada. A emulsão de monômero e a solução de catalisador podem ser co-alimentadas no vaso de polimerização durante o curso da polimerização em emulsão. O vaso de reação, por si só, pode inicialmente conter água. O vaso de reação também

pode adicionalmente conter a emulsão de semente e também pode adicionalmente conter uma carga inicial do catalisador de polimerização. A temperatura do vaso de reação durante a polimerização de emulsão pode ser controlada pelo resfriamento para remover o calor gerado pela reação de polimerização ou por aquecimento do vaso de reação. Várias emulsões de monômero podem ser simultaneamente co-alimentadas no vaso de reação. Quando as emulsões de monômero múltiplas são co-alimentadas, elas podem ser de composições de monômero diferentes. A seqüência e as taxas nas quais as emulsões de monômero diferentes são co-alimentadas podem ser alteradas durante o processo de polimerização em emulsão. O pH do conteúdo do vaso de reação pode também ser alterado durante o curso do processo de polimerização em emulsão.

Em uma forma de realização da presente invenção, o polímero de emulsão pode ser preparado por um processo de polimerização em emulsão, em que pelo menos dois estágios diferindo na composição são polimerizados em uma maneira seqüencial. Tal processo pode resultar na formação de pelo menos duas composições poliméricas mutuamente incompatíveis, desta forma resultando na formação de pelo menos duas fases dentro das partículas poliméricas. Tais partículas são compostas de duas ou mais fases de várias geometrias ou morfologias, tais como, por exemplo, partículas de núcleo/casca ou partículas de casca/bainha, partículas de núcleo/casca com fases de casca incompletamente encapsulando o núcleo, as partículas de núcleo/casca com uma multiplicidade de núcleos, e interceptando partículas de rede. Em todos estes casos, a maioria da área superficial da partícula vai ser ocupada por pelo menos uma fase externa e o interior da partícula vai ser ocupado por pelo menos uma fase interna. Cada um dos estágios do polímero de emulsão multi-estágio pode conter os mesmos monômeros, tensoativos, agentes de transferência de cadeia, etc. como descrito acima para o polímero de emulsão. Assim, em uma forma de

realização, a presente invenção fornece um processo de polimerização emulsão multi-estágio em que o primeiro polímero é um polímero de primeiro estágio e o segundo polímero é um polímero de segundo estágio, i.e., o segundo polímero é formado por polimerização de emulsão na presença do primeiro polímero. Em qualquer evento, o peso do polímero do segundo estágio é de 25 a 50% do peso total do polímero do primeiro estágio e do polímero do segundo estágio, com base nos pesos de polímeros secos. Para uma partícula polimérico multi-estágio, a quantidade de monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila, ou outros monômeros / componentes, deve ser determinado a partir da composição total do polímero de emulsão sem considerar o número de estágios ou fases aí. As técnicas de polimerização usadas para preparar tais polímeros de emulsão multi-estágio são bem conhecidas na técnica, tais como, por exemplo, as Patentes U.S. 4.325.856; 4.654.397; e 4.814.373. Um polímero de emulsão multi-estágio preferido contém monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila em somente um dos estágios.

Em uma forma de realização preferida, algum ou todos os monômeros com funcionalidade ácido é também adicionado, juntamente com o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila, por alimentação em estágios do monômero durante a segunda metade da alimentação dos monômeros. Foi verificado que isto pode ajudar a estabilidade do processo em alguns casos.

Em outra forma de realização preferida, a polimerização das partículas de copolímero é realizada usando um processo de alimentação de adição gradual. Neste processo, um polímero de semente é adicionado ou formado *in situ*, e então crescido através da adição gradual de monômero(s). NO caso onde a semente é formada *in situ*, uma pequena carga de emulsão de monômero ao reator, tipicamente 3% da mistura de emulsão de monômero completa, é feita e a polimerização é iniciada para formar uma semente. Em

outros casos, uma partícula completamente polimerizada de uma composição compatível com os monômeros a serem carregados é adicionada ao reator.

O polímero de látex adequado para a presente invenção pode ter um peso molecular médio ponderal na faixa de 10.000 a 200.000, preferivelmente de 25.000 a 120.000, e, mais preferivelmente, 40.000 a 90.000. Se o peso molecular do polímero de látex exceder 200.000, a adesão do revestimento resultante ao substrato esfarelante é enfraquecida. Além disso, se o peso molecular cair abaixo de 25.000, a sensibilidade à água aumenta, a qual desta forma enfraquece a adesão do revestimento resultante aos substratos umedecidos e, em adição, a retenção de brilho do revestimento resultante em substratos umedecidos diminuiria.

No caso de uma polimerização multi-estágio, pelo menos um dos polímeros é fornecido nesta faixa de pesos moleculares médio ponderais. O polímero de látex tendo um peso molecular médio ponderal na faixa desejada é alcançado pela utilização de 0,1 a 2%, preferivelmente de 0,25 a 1,5%, e, mais preferivelmente, de 0,4 a 1,0% do agente de transferência de cadeia, por exemplo, 1-dodecanotiol, com base no peso do polímero de látex total.

As partículas poliméricas da dispersão aquosa podem ter um tamanho de partículas de 20 a 500 nm, preferivelmente de 20 a 250 nm, mais preferivelmente de 50 a 150 nm. A distribuição de tamanhos de partículas pode ser unimodal, bimodal, multimodal ou ampla.

Em uma forma de realização preferida, a presente invenção usa uma composição bimodal para maximizar o nível de sólidos do aglutinante, embora mantendo um alto teor de modo de tamanho de partículas pequeno apropriado para a performance de bloqueio de tanino. Nesta forma de realização, as partículas de modo de tamanho de partículas pequeno têm um diâmetro de 20 a 150 nm e as partículas de modo de tamanho de partículas grande têm um diâmetro médio entre 150 e 400 nm. Nesta forma de

realização, a relação de partículas de modo de tamanho de partículas pequeno para partículas de modo de tamanho de partículas grande é de 10:90 a 90:10 em peso.

5 A dispersão polimérica aquosa da presente invenção pode ser usada para fazer uma composição de revestimento que também compreende dióxido de titânio como um componente de pigmento e/ou pode compreender cargas. Exemplos de cargas e pigmentos incluem, por exemplo, dióxido de titânio, óxido de zinco, argila, óxido de ferro, silicato de magnésio, carbonato de cálcio e combinações destes. Preferivelmente, a quantidade total de 10 dióxido de titânio e cargas, combinados, como uma percentagem de sólidos de polímero acrílico totais é de 1 a 400%, mais preferivelmente, de 50 a 200%. Preferivelmente, a quantidade de dióxido de titânio como uma percentagem de sólidos de polímero acrílico totais é de 1 a 200%, mais preferivelmente, de 50 a 150%.

15 Outros componentes podem ser adicionados à composição de polímero da presente invenção, incluindo, sem limitação, outros polímeros, tais como polímeros de acetato de vinila, polímeros de estireno butadieno, copolímeros acrílicos, e copolímeros de cloreto de vinila; outros pigmentos ou cargas; tensoativos; plastificantes; tampões; neutralizadores, umectante, ceras; 20 corantes. empelotadores; promotores de adesão; agentes de pegajosidade; dispersantes; removedores de espuma; agentes de nivelamento; abrilhantadores ópticos; estabilizadores de ultravioleta, tais como estabilizadores de luz de amina impedida; co-solventes; coalescentes; modificadores de reologia ou espessantes; conservantes; biocidas; e 25 antioxidantes.

A composição de revestimento da presente invenção pode ser aplicada em substratos usando métodos de aplicação de revestimento convencionais, tais como, por exemplo, métodos de escovação, laminação, afundamento, e aspersão. Os substratos aos quais a composição de

revestimento da presente invenção podem ser aplicados incluem, por exemplo, lignoceluloses, tais como madeira e madeira compensada, que incluem, mas não estão limitadas a, cedro, pinho, teca, carvalho, bordo, e nogueira; madeira processada, incluindo, mas não limitada a, placa de fibras de densidade média, placa de aparas de madeira, laminados; substratos 5 minerais, incluindo mas não limitados a, alvenaria, concreto, estuque, fibra, gral, cimento, asbestos de cimento, gesso, placa de gesso, cerâmica envidraçada e não envidraçada; metal, incluindo, mas não limitado a, ferro galvanizado, aço galvanizado, aço laminado a frio, metal de Zincale™ (BHP Steel Pty. Ltd., Sidnei, Austrália), metal Zincale™ II, alumínio, 10 ferro batido, aço forjado por gota, e aço inoxidável; superfícies revestidas ou previamente pintadas (fresca, envelhecida ou exposta à intempérie), incluindo, mas não limitada a, revestimentos acrílicos, revestimentos acrílicos de vinila, revestimentos acrílicos de estireno, superfícies revestidas com pó, 15 revestimentos acrílicos de solvente, revestimentos de resina alquídica, revestimentos de uretano de solvente, e revestimentos de epóxi; substratos sintéticos, incluindo, mas não limitados a, cloreto de polivinila, cloreto de polivinileno, polietileno, e polipropileno; asfalto; substratos celulósicos, tais como papel, papelão, papel de parede, e placa de parede; vidro; couro; e 20 material tecido e não-tecido, tal como roupa, lã, fibra sintética e natural, e têxteis. A composição de revestimento pode ser usada, por exemplo, como um revestimento de madeira, revestimento de parede interno e externo, revestimento primário ou revestimento de metal, tinta de trânsito, revestimento de couro, revestimento de mola, revestimento arquitetural, 25 vedante de mástique, calafeto, revestimento de placa, tinta, revestimento de piso, e adesivo. Os revestimentos preparados a partir da composição de polímero podem ser revestimentos de plantas, revestimentos de estatina, revestimentos de semi-brilho, revestimentos brilhosos, revestimentos primários, revestimentos texturizados, e semelhantes.

Após a composição de revestimento ter sido aplicada a um substrato, a composição de revestimento é seca ou é deixada secar para formar um filme. Calor pode ser aplicado para secar a composição de revestimento.

5

## EXEMPLOS

### Preparação de Substratos Umedecidos

Preparação de substrato acrílico esfarelante (à base de látex): uma tinta de látex exterior foi feita com 11,3 kg de dióxido de titânio de grau de anatase por 386 litros de tinta e aplicada a painéis de cedro. Os painéis foram secos por uma semana e então expostos em ambiente externo, voltados para o sul, em um ângulo de 45° até que eles tenham desenvolvido uma classificação de giz de ASTM 5 ou 6, como definido pela American Society of Testing Materials, Filadélfia, Pa. em ASTM No. D4214-98 (Standard Test Methods for Evaluating the Degree of Chalking of Exterior Paint Films, 10 de agosto de 1998).

15

### Preparação de Substratos Envelhecidos

Tinta alquídica brilhosa foi aplicada a um painel de cedro e então envelhecida por uma duração de 8 semanas (usando Duron<sup>TM</sup>Gloss Alkyd Paint, de Duron, Inc., Beltsville, Md, USA), ou, alternativamente, 10 meses (usando Dulux<sup>TM</sup>Super Enamel Paint, de Orica Ltd., Melbourne, Vitória, Austrália).

20

## PROCEDIMENTOS DE TESTE

Os seguintes procedimentos de teste foram usados para gerar os dados relatados nos Exemplos abaixo:

25

### Adesão a Úmido por hachuramento, % de retido

Dividir o substrato em tiras com largura de 5,08 a 7,62 cm. Em  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa, aplicar por escova 2 revestimentos das tintas de teste com 4 a 5 horas de tempo de secagem entre os revestimentos. Secar as tintas durante a noite a  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de

umidade relativa, e então colocar o painel na caixa de névoa (i.e., cabine de neblina de água) por 4-5 horas ou mais antes do teste. Remover o painel da caixa de névoa e cobrir o painel úmido imediatamente com gaze úmida (para manter a umidade). Remover a gaze da área de teste individual, secar com tecido, e então testar quanto à adesão de fita como a seguir (Grid Tap Adhesion):

Usar um padrão semelhante a um pente de metal contendo 10 dentes (largura de 1,58 mm x comprimento de 38,1 mm) e 11 fendas (largura de 0,79 dos dentes), ou, alternativamente, um Gardner<sup>TM</sup> (BYK-Gardner, Colúmbia, Md, USA) Adhesion Knife que produz uma grade quadrada 100 em duas passadas. Colocar o padrão de metal tipo dente na superfície da tinta de teste e correr um Stanley<sup>TM</sup> (Stanley Logistics, Inc., New Britain, Ct, USA) Utility Knife or Excel<sup>TM</sup> (Warrensville File & Kniefe, Inc., Norcross, Ga, USA) Adhesion Knife através de cada fenda, assim inscrevendo 11 cortes paralelos no filme de tinta. O padrão é então girado 90° e colocado sobre a mesma área, e um segundo conjunto de 11 cortes é feito. Os cortes horizontal e vertical formam uma área de teste quadrada 100 (The Gardner Adhesion Knife produz áreas de teste similares). Uma fita Permacel<sup>TM</sup> de 2,54 cm de largura (Permacel Corp., New Brunswick, NJ, USA) com uma sobreposição de 10,16 cm em uma extremidade para formar uma aba de puxar é aplicada sobre a área de teste. A fita é esfregada com uma borracha para assegurar bom contato com a área de teste, e então usando a sobreposição para adesão, a fita é puxada rapidamente em um ângulo de 180° do substrato. Então, imediatamente determina a adesão de descascamento por faca, i.e., o número de quadrados de tinta que permanecem, e gravar o número como a percentagem de quadrados de tinta retidos - quanto maior a percentagem retida melhor adesão a úmido. (Estes testes devem ser realizados tão rápido quanto possível, porque a adesão melhora com a secagem e, portanto, exposição em ar).

### Adesão a Úmido por Força para Descascamento

1. Usar uma escova de 2,54 cm, aplicar 2,5 gramas de tinta de teste a uma área de 3,81 cm x 15,24 cm do substrato; imediatamente colocar uma tira de 3,81 cm x 22,86 cm de gaze seca na tinta úmida deixando 3,81 cm pendurada em cada borda; pressionar firmemente a gaze na tinta úmida, e saturá-la por escovação em um adicional de 7,5 gramas de tinta de teste.
2. Os painéis são então condicionados 1 semana a  $25 \pm 3^{\circ}\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  de umidade relativa.
3. Usar a faca de utilidade e o padrão, traçar uma tira de 2,54 cm de largura através do substrato até o comprimento da gaze no painel de teste.
4. Usar tesouras, cortar todas as fibras de gaze até a borda da gaze ao longo da borda fina (topo) da placa.
5. Colocar o painel de teste na caixa de névoa por 30 minutos. O tempo de teste pode ser variado dependendo da severidade requerida. Se um tempo de encharcamento maior for usado, o tempo pode ser gravado.
6. Remover o painel da caixa de névoa e ligá-lo horizontalmente a um suporte de anel que se inclina em aproximadamente 10 graus a partir da perpendicular usando presilhas instalação/bureta. A borda fina do painel deve estar na direção para cima.
7. Ligar o suporte de peso à gaze usando um gancho S ou clipe de papel; aumentar o peso no suporte de peso até que a gaze saia do substrato em uma taxa de 10-20 mm/minuto. O painel pode ser marcado com uma escala ou uma régua pode ser usada como um guia na determinação da taxa de separação. A quantidade de peso, em gramas, requerido para conseguir a separação, até 1500 gramas, é relatada, além dos quais 1500 gramas é relatado.
8. As áreas não testadas devem ser mantidas úmidas por drapejamento de um pedaço de gaze saturada com água sobre o painel de teste

e ocasionalmente aplicar água de uma garrafa de água para manter o painel úmido.

#### Avaliação de Bloqueio de Mancha de Tanino

Escolher painéis de cedro ou sequóia planificados ou arenosos (91 cm x 14,6 cm) com um padrão de mancha consistente através do comprimento da placa. As placas com áreas de pontos ásperos ou formação de areia não uniforme devem ser evitadas, pois elas serão vazadas mais rapidamente. Dividir o painel em sítios de teste iguais (largura de pelo menos 5,08 cm). Usar uma escova de 2,54 cm, aplicar peso suficiente das tintas de teste para alcançar 41,8 m<sup>2</sup> /gal (por exemplo, 0,8 gramas de um revestimento de 4,8 kg/gal de revestimento) a uma área de substrato de 5,08 cm x 14,6 cm. Permitir que as tintas sequem por duas horas. Repetir esta etapa para alcançar dois revestimentos. Adicionar água de torneira quente ao fundo da caixa de névoa ~1 hora antes das placas entrarem. Isto vai gerar uma temperatura elevada, atmosfera de alta umidade. Colocar as placas em uma caixa de névoa de alta umidade (sem aspersão) por de 14 a 16 horas (durante a noite), deixá-las com o lado pintado para cima. Remover cuidadosamente o(s) painel(éis) na manhã seguinte para evitar que gotas de água atinjam o(s) painel(éis). Imediatamente colocar os painéis em prateleiras a 25 ± 3°C e 50 ± 5% de umidade relativa e deixá-los secar por pelo menos um dia. Classificar quantitativamente cada tinta em uma escala de 1-10 para bloqueamento de mancha de tanino, com 10 sendo a melhor (mais limpa) e 1 a pior (mostrando um vazamento de mancha).

#### Resistência à captação de sujeira por Teste de Laboratório

1. Estirar um filme de cada tinta de teste em painéis de alumínio "Q" usando um aplicador de filme de Bird de 76,2 µm (MCD Industries, Medford, Ma, USA).

2. Permitir que as amostras sequem por uma semana a 25 ± 3°C e 50 ± 5% de umidade relativa.

3. Colocar o painel de 7,62 cm x 22,86 cm com sua área de teste voltada para dentro em um Weather-O-meter<sup>®</sup>, Atlas Electric Devices Company, Chicago, Ill. Por 500 horas.

5 4. Remover os painéis do Weather-O-meter<sup>®</sup> e medir a reflectância Y, tirar a média de três leituras.

5. Colocar os painéis na caixa de névoa por 1,5 h, então removê-los.

6. Secar um painel de cada vez, e escovar em um revestimento uniforme da seguinte pasta de ferro Mapico<sup>™</sup> (Rockwood Pigments NA, Inc.,  
10 Beltsville, Md, USA) 422: dissolver duas gotas de Tamol<sup>®</sup> 731 (Rohm and Haas Co., Filadélfia, Pa., USA) em 250 gramas de água e adicionar 125 gramas de óxido de ferro Mapico<sup>™</sup> 422. Dispersar com um misturador de Lightnin<sup>®</sup> (Lightnin, Rochester, NY, USA) até a uniformidade.

7. Secar com ar os painéis revestidos com a pasta por 3 horas.

15 8. Colocar os painéis de teste em um forno a 60°C por 1 hora. Remover os painéis e deixá-los chegar até a temperatura ambiente (30 minutos).

9. Lavar cada painel sob água corrente, enquanto se esfrega suavemente com uma gaze. Ter certeza de que todo o excesso de óxido de  
20 ferro é removido, tratar todos os painéis tão uniformemente quanto possível.

10. Manter uma pressão de esfregamento uniforme para cada amostra.

11. Usar uma nova gaze para cada painel.

25 12. Secar com ar por uma máximo de 4 horas, e tomar três leituras de refletância sobre a área manchada; tirar a média das leituras. Quanto maiores os números de refletância, maior brancura, e, portanto, melhor resistência à captação de sujeira.

#### Resistência à captação de sujeira por Exposição ao Exterior

Estirar um filme de cada tinta de teste em painéis de alumínio

"Q" usando um aplicador de filme Bird de 76,2  $\mu\text{m}$ . Após a secagem do filme de tinta, os painéis são colocados na horizontal (lado do filme) para cima e expostos às condições de intempérie prevalentes na Spring House, Pa. As leituras de refletância são gravadas em intervalos de tempo, começando no tempo,  $t = 0$ . Quanto maiores os números de refletância  $Y$ , maior a brancura e, portanto, melhor resistência à captação de sujeira.

### EXEMPLO 1

#### Amostra Comparativa A: látex acrílico sem AAEM

Um frasco de fundo redondo de quatro gargalos com 5 litros foi equipado com um agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador. Uma mistura de 134 gramas do Tensoativo A<sup>1</sup> e 1104 gramas de água deionizada foram adicionados ao frasco e aquecidos até 84°C sob

<sup>1</sup> Tensoativo A é uma solução 25% em água de uma mistura de tensoativos compreendendo fosfatos de éter de alquil C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> etoxilados tendo de 6 a 9 resíduos de monômero de óxido de etileno por molécula.

atmosfera de nitrogênio. Uma emulsão de monômero ("ME") foi preparada misturando-se 597 gramas de água deionizada, 934 gramas de acrilato de butil, 801 gramas de metacrilato de metil, 47 gramas de ácido acrílico, 18 gramas de metacrilato de ureído, e 24 gramas de Tensoativo A. Uma porção deste ME (194 gramas) foi adicionada ao reator, seguida por uma solução de 6 gramas de carbonato de amônio em 24 gramas de água. Uma solução iniciadora de 5,8 gramas de persulfato de amônio em 34 gramas de água deionizada foi então adicionada. O restante do ME foi gradualmente alimentado ao reator por um período de < 3 horas, enquanto que a mistura de reação foi mantida a 87°C. Após a alimentação estar completa, a temperatura da mistura de reação foi diminuída para 75°C. Após a adição de uma mistura de 7 gramas de uma solução de sulfato de ferro 0,15% e 2 gramas de uma solução de 1% de ácido etilenodiaminotetracético, sal de tetrassódio; duas soluções de busca (2 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 25

gramas de água deionizada e 1,2 gramas de ácido isoascórbico em 25 gramas de água deionizada) foram adicionadas durante 30 minutos. A mistura de reação foi resfriada até 55°C e 18 gramas de amônia aquosa (28%) foram adicionados. A dispersão foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada tinha um pH de 7,5, e 46,4% de teor de sólidos, e um tamanho de partículas médio de 90 nm pelo uso de um dimensionador de partículas BI-90.

### EXEMPLO 2

#### Amostra Comparativa B: látex acrílico com 8% de AAEM, sem estágios

Um frasco de fundo redondo de quatro gargalos com 5 litros foi equipado com um agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador. Uma mistura de 88 gramas do Tensoativo A e 1200 gramas de água deionizada foram adicionados ao frasco e aquecidos até 84°C sob atmosfera de nitrogênio. Uma emulsão de monômero ("ME") foi preparada misturando-se 423 gramas de água deionizada, 867 gramas de acrilato de butil, 655 gramas de metacrilato de metil, 43 gramas de ácido acrílico, 136 gramas de metacrilato de acetoacetoxietil (AAEM), 13 gramas de 1-dodecanotiol, e 61 gramas de Tensoativo A. Uma porção deste ME (160 gramas) foi adicionada ao reator, seguida por uma solução de 7 gramas de bicarbonato de amônio em 38 gramas de água. Uma solução iniciadora de 5,3 gramas de persulfato de amônio em 38 gramas de água deionizada foi então adicionada. O restante do ME foi gradualmente alimentado ao reator por um período de 120 minutos, enquanto que a mistura de reação foi mantida a 85°C. Após a alimentação estar completa, a temperatura da mistura de reação foi diminuída para 75°C. Após a adição de uma mistura de 6 gramas de uma solução de sulfato de ferro 0,15% e 9 gramas de uma solução de 1% de ácido etilenodiaminotetracético, sal de tetrassódio; duas soluções de busca (2 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 25 gramas de água deionizada e 1,2 gramas de ácido isoascórbico em 25 gramas de água

deionizada) foram adicionadas durante 30 minutos. A mistura de reação foi resfriada até 55°C, e 21 gramas de amônia aquosa (28%) foram adicionados. A dispersão foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada tinha um pH de 9,0, e 46,4% de teor de sólidos, e um tamanho de partículas médio de 100 nm pelo uso de um dimensionador de partículas BI-90.

### EXEMPLOS 3 - 5

#### Amostras Comparativas C, D, E: Látices acrílicos com 2-4% de AAEM, sem estágios

10 O procedimento de síntese descrito no Exemplo 2 foi seguido, com a exceção de que as cargas de monômero foram modificadas de acordo com a Tabela 1 abaixo:

TABELA 1: Modificações para as cargas de monômero

	BA carregado	MMA carregado	AAEM carregado
Comparativa C	986 g	638 g	34 g (2,0%)
Comparativa D	986 g	621 g	51 g (3,0 %)
Comparativa E	986 g	603 g	68 g (4,0%)

### EXEMPLOS 6 - 9

15 Preparação de Látices acrílicos com 2-4% de AAEM, alimentado em estágios

O procedimento de síntese descrito no Exemplo 2 foi seguido, com a exceção de que o AAME não foi adicionado na preparação de ME desde o início da batelada. Ao invés, a carga de AAEM foi adicionada ao ME no ponto de 50% de alimentação de ME completados, ou no ponto de 75% da alimentação completados como descritos na Tabela 2 abaixo (e usando as quantidades de monômero listadas na Tabela 1):

TABELA 2: Adição de AAEM

	MMA carregado	AAEM carregado	AAEM carregado para ME a:
Exemplo 6	638 g	34 g	em estágios @ 50% de alimentação carregados
Exemplo 7	638 g	34 g	em estágios @ 75% de alimentação carregados
Exemplo 8	603 g	68 g	em estágios @ 50% de alimentação carregados
Exemplo 9	603 g	68 g	em estágios @ 75% de alimentação carregados

EXEMPLO 10Preparação de Látex acrílico AAEM alimentado em estágios e fotoiniciador

Um frasco de quatro gargalos com 5 litros foi equipado com um agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador. Uma  
5 mistura de 54 gramas do Tensoativo A, 7 g de bicarbonato de amônio, 78 gramas de uma emulsão de polímero acrílico (polímero de semente: 100 nm, 45% de sólidos), e 629 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira e aquecida até 80°C sob atmosfera de nitrogênio. Uma emulsão de monômero ("ME") foi preparada misturando-se 501 gramas de água deionizada, 95  
10 gramas de Tensoativo A, 918 gramas de acrilato de butil, 695 gramas de metacrilato de metil, 8 gramas de 1-dodecanotiol, e 43 gramas de ácido metacrílico. Com uma água de caldeira a 80°C, os seguintes materiais foram adicionados em ordem: uma mistura de 14 gramas de solução 0,15% de sulfato de ferro e 1,4 gramas de uma solução de 1% de ácido etilendiaminotetracético, sal de tetrassódio; uma solução de 0,50 gramas de  
15 hidroperóxido de terc-butil em 10 gramas de água deionizada e uma solução de 0,25 gramas de ácido isoascórbico em 10 gramas de água. A ME foi alimentada gradualmente ao reator enquanto se mantém a temperatura do reator em 80°C. As soluções co-alimentadas (4,6 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 90 gramas de água deionizada e 3,2 gramas de ácido isoascórbico em 90 gramas de água deionizada) foram gradualmente  
20 adicionadas juntamente com a ME. No ponto onde 586 gramas de ME continuou sendo alimentada (a 75% de alimentação), 51 gramas de AAEM e 11 gramas de ácido metacrílico foram adicionados à ME restante. O tempo de alimentação total de ME ao reator foi < 3 horas minutos. Após o término da adição do monômero, o recipiente de ME foi rinsado com 30 gramas de água deionizada e a rinsagem foi adicionada ao reator. A reação foi mantida por 20  
25 minutos, enquanto se permitiu que a temperatura diminuísse para 74°C. Uma solução de 0,8 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 7 gramas de

água deionizada foi co-alimentada com uma solução de 0,4 gramas de ácido isoascórbico em 8 gramas de água deionizada e o reator foi mantido em 74°C por um período de 20 minutos. Uma solução de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 7 gramas de água deionizada foi co-alimentada com uma  
5 solução de 0,4 gramas de ácido isoascórbico em 12 gramas de água deionizada e o reator foi mantido em 74°C por um período de 40 minutos. A dispersão foi então resfriada até 50°C e então 27 gramas de hidróxido de amônio (28% de solução) foi adicionada para alcançar um pH de 9,0. A dispersão foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada para remover  
10 qualquer coágulo. A dispersão filtrada tinha um pH de 9,0, e 54% de teor de sólidos, e um tamanho de partículas médio de 78 nm (41%) e 231 nm (59%) como medido por um instrumento Matec Applied Sciences CHDF-2000. Uma solução de 12 gramas de benzofenona dissolvidos em 18 gramas de acetona foi adicionada vagarosamente com agitação à dispersão à temperatura  
15 ambiente.

### EXEMPLO 11

#### Preparação de um Látex Acrílico de Dois Estágios com AAEM no Segundo Estágio

Um frasco de quatro gargalos com 5 litros foi equipado com  
20 um agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador. Uma mistura de 54 gramas do Tensoativo A, 7 g de bicarbonato de amônio, 78 gramas de uma emulsão de polímero acrílico (polímero de semente: 100 nm, 45% de sólidos), e 629 gramas de água deionizada foi adicionada à caldeira e aquecida até 80°C sob atmosfera de nitrogênio. Uma emulsão de monômero  
25 ("ME") foi preparada misturando-se 376 gramas de água deionizada, 71 gramas de Tensoativo A, 688,5 gramas de acrilato de butil, 521 gramas de metacrilato de metil, 6 gramas de 1-dodecanotiol, e 19 gramas de ácido metacrílico. Com uma água de caldeira a 80°C, os seguintes materiais foram adicionados em ordem: uma mistura de 14 gramas de solução 0,15% de

sulfato de ferro e 1,4 gramas de uma solução de 1% de ácido etilenodiaminotetracético, sal de tetrassódio; uma solução de 0,50 gramas de hidroperóxido de terc-butil em 10 gramas de água deionizada e uma solução de 0,25 gramas de ácido isoascórbico em 10 gramas de água. A ME foi alimentada gradualmente ao reator durante 90 minutos enquanto se mantém a temperatura do reator em 80°C. As soluções co-alimentadas (4,6 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 90 gramas de água deionizada e 3,2 gramas de ácido isoascórbico em 90 gramas de água deionizada) foram gradualmente adicionadas juntamente com a ME durante um período de 120 minutos. Quando a adição de emulsão de monômero estiver completa, uma segunda emulsão de monômero, preparada a partir de 125 gramas de água deionizada, 24 gramas de Tensoativo A, 43,5 gramas de acrilato de 2-etilexil, 360 gramas de metacrilato de butil, 51 gramas de metacrilato de acetoacetoxietil e 17 gramas de ácido metacrílico, é adicionada gradualmente durante 30 minutos. Após o término da adição do monômero, o recipiente de ME foi rinsado com 30 gramas de água deionizada e a rinsagem foi adicionada ao reator. A reação foi mantida por 20 minutos, enquanto se permitiu que a temperatura diminuísse para 74°C. Uma solução de 0,8 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 7 gramas de água deionizada foi co-alimentada com uma solução de 0,4 gramas de ácido isoascórbico em 8 gramas de água deionizada, e o reator foi mantido em 74°C por um período de 20 minutos. Uma solução de 0,7 gramas de 70% de hidroperóxido de terc-butil em 7 gramas de água deionizada foi co-alimentada com uma solução de 0,4 gramas de ácido isoascórbico em 12 gramas de água deionizada e o reator foi mantido em 74°C por um período de 40 minutos. A dispersão foi então resfriada até 50°C e então 27 gramas de hidróxido de amônio (28% de solução) foi adicionada para alcançar um pH de 9,0. A dispersão foi resfriada até a temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada tinha um pH de 9,0, e 54% de teor de sólidos, e um tamanho

de partículas médio de 80 nm (40%) e 230 nm (60%) como medido por um instrumento Matec Applied Sciences CHDF-2000. Uma solução de 12 gramas de benzofenona dissolvidos em 18 gramas de acetona foi adicionada vagorosamente com agitação à dispersão à temperatura ambiente.

## 5 EXEMPLO 12

### Preparação de Amostras de Látex Acrílico

As tintas foram preparadas para adesão, bloqueio de mancha, e teste de durabilidade pelo procedimento descrito na Patente U.S. 5.534.310, Exemplo 7. As características das três formulações de tinta diferentes são descritas na Tabela 3 abaixo:

TABELA 3: características de formulação

Formulação	A	B	C
Concentração de volume de pigmento	45%	31%	41%
Extensores usadas	argila/sílica	Nephaline Syenite	Carbonato de cálcio
nível de óxido de zinco	2 PVC	1 PVC	1 PVC
volume de sólidos	32%	35%	39%
sistema de espessamento	celulósico	Uretano	Uretano

As tintas preparadas usando a Formulação A foram testadas quanto à adesão em uma superfície alquídica brilhosa com 8 semanas de idade, como descrito na Tabela 4 abaixo:

15 TABELA 4: Comparação de Adesão de alquídicos: alimentação em estágios vs sem estágios - % retido

Polímero	nível de AAEM	alimentação	tinta envelhecida em prateleira	tinta envelhecida com calor (10 dias @ 50°C)
Comparativo B	8%	sem estágios	95	60
Comparativo C	2%	sem estágios	0	0
Comparativo D	3%	sem estágios	80	0
Comparativo E	4%	sem estágios	95	0
Exemplo 6	2%	em estágios @ 50	30	0
Exemplo 7	2%	em estágios @ 75	95	10
Exemplo 8	4%	em estágios @ 50	100	95
Exemplo 9	4%	em estágios @ 75	100	100

Os dados na Tabela 4 mostram que, quando a alimentação de monômero de beta-dicarbonila é em estágios, um aumento na eficiência ocorre. Isto é, para um dado nível de AAEM no copolímero, uma melhor

adesão de alquídico é observada para aquele polímero, onde o monômero de AAEM é em estágios versus o polímero onde o monômero de AAEM não é em estágios. Alternativamente, para um nível de performance desejado (adesão de alquídico), a presente invenção possibilita o uso de níveis inferiores de AAEM se a adição do monômero for em estágio versus se o monômero for sem estágios. Em adição, os dados na Tabela 2 mostra que no envelhecimento por calor, os polímeros em estágios são menos suscetíveis à perda de adesão realizada pela perda de funcionalidade por hidrólise.

As tintas preparadas usando os polímeros designados na Tabela 5 foram testados quanto à adesão a úmido em múltiplos substratos e quanto ao bloqueio de mancha de tanino. Para a última, uma classificação de 10 é melhor, e 1 é pior.

TABELA 5: Comparação de Bloqueio de adesão e mancha

	polímero comparativo A	polímero comparativo B	polímero do exemplo 10
	0% de AAEM	8% de AAEM sem estágios	3% de AAEM em estágios a 75% de alimentação
adesão a alquídicos de brilho envelhecidos em 8 semanas	0% retido	100% retido	100% retido
adesão a alquídicos esfarelantes	0% retido	95% retido	60% retido
adesão a alumínio tratado	100% retido	95% retido	100% retido
adesão a aço laminado a frio	20% retido	100% retido	100% retido
adesão a aço galvanizado	80% retido	100% retido	95% retido
bloqueio de mancha de tanino sobre cedro	7	8	8
bloqueio de mancha de tanino sobre sequóia	7	6	7

Os dados na Tabela 5 mostram a adesão melhorada de um polímero feito com funcionalidade beta-dicarbonila em estágios em relação a um polímero sem esta funcionalidade. Os dados na Tabela 5 mostram a coincidência aproximada na adesão comparando um polímero com

funcionalidade acetoacetoxi sem estágios a 8%. Em adição, os dados mostrados na Tabela 5 demonstram melhoras no bloqueio de mancha de tanino para o polímero do Exemplo 10 em relação aos polímeros comparativos sem o monômero de beta-dicarbonila (Polímero Comparativo A), ou sem uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal (Polímero Comparativo B).

As tintas preparadas usando a Formulação C usando os polímeros designados na Tabela 4 foram testados quanto à adesão a úmido a um alquídico envelhecido e quanto à resistência de captação de sujeira por teste de laboratório.

TABELA 6: Comparação de adesão e resistência de captação de sujeira

	Polímero comparativo A	Polímero do Exemplo 10
	0% de AAEM	3% AAEM em estágios a 75% de alimentação
adesão a alquídico brilhoso envelhecido em 10 meses	força ao descascamento = 610 gramas	força ao descascamento = 1270 gramas
Refletância Y do Painel Branco	86,5	89,1
Refletância Y do Painel que foi tratado com a pasta	66,1	84,5

Os dados na Tabela 6 mostram que o polímero do Exemplo 10 tem excelente resistência à captação de sujeira em relação ao polímero comparativo sem a combinação de funcionalidade de beta-dicarbonila em estágios e fotoiniciador.

As tintas preparadas usando a Formulação B foram expostas às condições externas prevalentes na Spring House, Pa. por um período de 13 meses. Os resultados são mostrados abaixo na Tabela 7.

TABELA 7: Resistência à captação de sujeira para tintas em Painéis de alumínio submetidos à exposição ao ambiente externo (Horizontal Up, Spring House, Pa) como medido pela Refletância Y

Duração de exposição (meses)	Tintas do Polímero comparativo B	Tintas do Polímero no Exemplo 10
0	93	93
4	79	83
6	75	81
13	73	79

Os resultados na Tabela 7 mostram que a resistência à captação de sujeira da tinta feita a partir do Polímero no Exemplo 10 excede aquela do Exemplo Comparativo B. A diferença na refletância medida Y plotada na Figura 1 é claramente evidente para alguém que simplesmente observa os painéis pintados a olho nu. Este resultado mostra que a combinação de funcionalidade de beta-dicarbonila em estágios e o fotoiniciador resulta em melhor eficiência de uso de funcionalidade beta-dicarbonila no fornecimento do melhoramento na resistência à captação de sujeira.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa, caracterizada pelo fato de que compreende:

5 (A) uma dispersão aquosa de um copolímero, na forma polimerizada, de:

(i) 95-98% em peso de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados; e

(ii) 2-5% em peso de um monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila; e

10 (B) um fotoiniciador presente na faixa de 0,1-1% em peso, com base no peso total do copolímero,

em que a dita composição é formada por um processo por meio do qual pelo menos 75% do dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) são adicionados por alimentação em estágios do dito monômero durante a segunda metade, em peso, da alimentação de monômeros (i).

20 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é formada por um processo, por meio do qual pelo menos todo monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios do dito monômero durante a segunda metade, em peso, da alimentação de monômeros (i).

25 3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é formada por um processo, por meio do qual pelo menos todo monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios do dito monômero durante pelo menos 25%, em peso, da alimentação de monômeros (i).

4. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada

pelo fato de que o dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é escolhido dentre: monômeros com funcionalidade acetoacetoxi, monômero com funcionalidade acetoacetamido, monômeros com funcionalidade cianoacetoxi, e monômeros com funcionalidade cianoacetamido.

5. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é metacrilato de acetoacetoxietil (AAEM).

6. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) está presente na forma de enamina.

7. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero tem um peso molecular médio ponderal na faixa de 10.000 a 200.000.

8. Composição de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o dito copolímero tem uma distribuição de tamanhos de partículas bimodal, em que o dito copolímero compreende um modo de tamanho de partículas pequeno tendo partículas com um diâmetro médio de 50 a 150 nm; e um modo de tamanho de partículas maior tendo partículas com um diâmetro médio entre 150 e 400 nm, e a relação de partículas de modo pequeno para partículas de modo grande está na faixa de 10:90 a 90:10 em peso.

9. Método de formação de uma composição de revestimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) formar, por polimerização, uma dispersão aquosa de um copolímero de:

(i) 95-98% em peso de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados; e

(ii) 2-5% em peso de um monômero de beta-dicarbonila ou

monômero de cianocarbonila, por meio do qual todo dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios do dito monômero durante a segunda metade, em peso, da alimentação de monômeros (i); e

5 (B) adicionar um fotoiniciador à dispersão na faixa de 0,1-1% em peso, com base no peso total de copolímero; e

em que o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) está opcionalmente na forma de enamina.

10 10. Método de produção de uma composição de revestimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(A) formar, por polimerização, uma dispersão aquosa de um copolímero de:

(i) 95-98% em peso de um ou mais monômeros monoetilenicamente insaturados; e

15 (ii) 2-5% em peso de um monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila, por meio do qual o dito monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) é adicionado por alimentação em estágios durante a segunda metade, em peso, da alimentação de monômeros (i); e em que o dito copolímero compreende um modo de tamanho de partículas pequeno tendo partículas com um diâmetro médio de  
20 50 a 150 nm; e um modo de tamanho de partículas maior tendo partículas com um diâmetro médio entre 150 e 400 nm, e a relação de partículas de modo pequeno para partículas de modo grande está na faixa de 10:90 a 90:10 em peso; e

25 (B) adicionar um fotoiniciador à dispersão na faixa de 0,1-1% em peso, com base no peso total de copolímero; e

em que o monômero de beta-dicarbonila ou monômero de cianocarbonila (ii) está opcionalmente na forma de enamina.