



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

(11) PI 0603204-4 B1

(22) Data do Depósito: 14/08/2006

(45) Data de Concessão: 25/07/2017



(54) Título: DISPERSÃO AQUOSA, COMPOSIÇÃO AQUOSA DE REVESTIMENTO, E, PROCESSO PARA FORMAR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS

(51) Int.Cl.: C08F 265/04; C08F 265/06; C08L 51/00

(30) Prioridade Unionista: 19/08/2005 US 60/709664

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

(72) Inventor(es): JAMES KEITH BARDMAN; ROBERT MITCHELL BLANKENSHIP; JOHN MICHAEL FRIEL

“DISPERSÃO AQUOSA, COMPOSIÇÃO AQUOSA DE REVESTIMENTO, E, PROCESSO PARA FORMAR UMA DISPERSÃO AQUOSA DE PARTÍCULAS POLIMÉRICAS”

Este pedido de patente não-provisório está reivindicando prioridade baseado no Pedido de Patente Provisório U.S. de No. 60/709.664, depositado aos 19 de agosto de 2005, cuja descrição é aqui incorporada como referência.

Esta invenção refere-se aos agentes aglutinantes formadores de filme que podem ser usados em composições aquosas de revestimento. Mais particularmente, esta invenção refere-se a uma dispersão aquosa de partículas poliméricas formadoras de filme que também proporcionam um grau alto de espalhamento de luz branca quando o filme seca.

Composições aquosas de revestimento que, quando secas, possuem integridade de filme melhorada (por exemplo, resistência à fricção) são desejadas, particularmente em composições de revestimento possuindo teor de compostos orgânicos voláteis ("VOC") baixo ou nulo. Em alguns casos, partículas possuindo um ou mais vazios proporcionam tais composições de revestimento, ao mesmo tempo reduzindo a massa de partículas, e deste modo reduzindo os materiais e a energia que teriam que ser consumidos na provisão daquela massa. Partículas, incluindo um ou mais vazios também podem contribuir para a opacidade de filmes de revestimento secos.

Patente U.S. de No. 6.139.961 descreve uma dispersão aquosa de partículas poliméricas de núcleo/casca insolúveis em água. O núcleo contém um vazio encapsulado por um primeiro polímero de casca possuindo uma temperatura de transição vítrea maior do que 50°C, e polimerizado sobre a primeira casca está um segundo polímero de casca possuindo uma temperatura de transição vítrea de -15°C a -50°C. Contudo, na medida em que tais partículas podem formar um filme, temos descoberto que possuem uma

opacidade insatisfatória, provavelmente porque muitos vazios se colapsam sob formação de filme.

As partículas aglutinantes formadoras de filme desta invenção proporcionam características de opacidade superiores i.e., encobrimento consistente e melhorado, em comparação com a arte anterior, quando incorporadas em revestimentos. Um primeiro aspecto da invenção é uma dispersão aquosa compreendendo partículas poliméricas. As partículas compreendem de 10% a 80% em peso, baseado no peso polimérico total das partículas quando secas, de um primeiro polímero, e pelo menos um segundo polímero compreendendo, como unidades polimerizadas, pelo menos um monômero etilenicamente insaturado. O primeiro polímero compreende, quando seco, pelo menos um vazio possuindo um diâmetro de 100 nm a 1.200 nm e o segundo polímero substancialmente encapsula o primeiro polímero e possui uma Tg de -60°C a 50°C. A dispersão aquosa possui um fator de encobrimento de BCOP de pelo menos 0,1.

Um segundo aspecto da invenção é um processo para formar uma dispersão aquosa de partículas poliméricas compreendendo proporcionar uma dispersão aquosa de polímero em emulsão de multi-estágios compreendendo um polímero de estágio de núcleo e um primeiro polímero de estágio de casca; formar um segundo polímero de estágio de casca substancialmente encapsulando o primeiro polímero de estágio de casca pela adição na dispersão aquosa em pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado e fazer com que pelo menos 10% do monômero monoetilenicamente insaturado polimerize, em uma temperatura de 5°C a 65°C, em uma presença do polímero de multi-estágios; e adicionar um agente de intumescimento na dispersão aquosa antes da, durante a, ou depois da polimerização dos monômeros monoetilenicamente insaturados do segundo polímero de estágio de casca.

Neste processo, o polímero de estágio de núcleo compreende, como unidades polimerizadas, de 5 a 100 por cento em peso, baseado em um peso de polímero de estágio de núcleo, de monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico, e de 0 a 95 por cento em peso, baseado no peso de polímero de estágio de núcleo, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico. O primeiro polímero de estágio de casca possui uma Tg calculada de pelo menos 50°C e compreende, como unidades polimerizadas, pelo menos 50 por cento em peso de monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico. A temperatura de polimerização é pelo menos 30°C menor do que a Tg calculada do primeiro polímero de estágio de casca.

O primeiro polímero pode ser um polímero de condensação, por exemplo, um poliéster. O primeiro polímero pode incluir pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado copolimerizado e pode ser formado por um processo de polimerização de adição de radicais livres.

Monômeros monoetilenicamente insaturados adequados incluem, por exemplo, monômeros de éster (met)acrílico incluindo, por exemplo, monômeros de éster (met)acrílico incluindo acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-hetil-hexila, acrilato de decila, acrilato de laurila, metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de etila, metacrilato de isodecila, metacrilato de laurila, metacrilato de hidróxi-etila, metacrilato de hidróxi-propila; (met)acrilonitrila, e (met)acrilamida; (met)acrilato de aceto-acetóxi-etila; (met)acrilato de aceto-acetóxi-propila; (met)acrilato de 2-(3-oxazolidinil)-etila, (met)acrilato de terc-butil-amino-etila; monômeros etileno-ureído-funcionalizados; aceto-acetato de alila; etileno; propileno; estireno e estirenos substituídos; butadieno; acetato de vinila, butirato de vinila e outros vinil-ésteres; monômeros vinílicos, tais como cloreto de vinila, vinil-tolueno, e vinil-benzofenona; e cloreto de vinilideno. Primeiros

polímeros e segundos polímeros preferidos, independentemente, são todos (met)acrílicos, predominantemente (met)acrílicos, estireno/(met)acrílico, e acetato de vinila / acrílico, i.e., a composição de polímero inclui aqueles monômeros ou classes de monômeros. O uso do termo "(met)" seguido por outro termo tal como acrilato ou acrilamida, como utilizado em toda a descrição, refere-se a ambos acrilatos ou acrilamidas e metacrilatos ou metacrilamidas, respectivamente.

Cada um dos primeiro polímero e o segundo polímero, independentemente, pode conter de 0% a 7,5%, e preferivelmente de 0% a 2,5%, em peso de um monômero de ácido monoetilenicamente insaturado copolimerizado, baseado no peso de polímero, tal como, por exemplo, ácido acrílico; ácido metacrílico; ácido crotonico; ácido itacônico; ácido fumárico; ácido maleico; itaconato de monometila; fumarato de monometila; fumarato de monobutila; anidrido maleico; ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfônico; ácido vinil-sulfônico; ácido estireno-sulfônico; ácido 1-alil-óxi-2-hidróxi-propano-sulfônico; ácido alquil-alil-sulfo-succínico; (met)acrilato de sulfo-etila; (met)acrilatos de fosfo-alquila, tais como (met)acrilato de fosfo-etila, (met)acrilato de fosfo-propila, e (met)acrilato de fosfo-butila; crotonato de fosfo-alquila, maleato de fosfo-alquila; fumarato de fosfo-alquila; (met)acrilato de fosfo-dialquila; crotonato de fosfo-dialquila; e fosfato de alila. Em algumas modalidades, tanto um monômero ácido quanto um monômero amida estão incorporados no segundo polímero, tal como, por exemplo, de 0,1% a 2,5% em peso de ácido itacônico e de 0,1% a 2,5% em peso de acrilamida, cada um baseado no peso de polímero.

Monômeros multietilenicamente insaturados são aqui definidos como monômeros possuindo duas ou mais ligações etilenicamente insaturadas, tais como, por exemplo metacrilato de alila, ftalato de dialila, dimetacrilato de 1,4-butileno-glicol, dimetacrilato de

1,2-etileno-glicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, e divinil-benzeno. Níveis de tais monômeros têm que ser selecionados, particularmente para o segundo polímero, de tal modo que a formação de filme não seja materialmente comprometida. Em algumas modalidades, o primeiro polímero compreende de 0,05% a 50%, preferivelmente de 0,2% a 35%, com maior preferência de 0,5% a 30%, com preferência ainda maior de 1% a 25%, em peso, baseado no peso seco de polímero, de monômeros multietilenicamente insaturados copolimerizados. Em outras modalidades, o primeiro polímero contém de 0,05% a 5%, em peso baseado no peso seco de polímero, de monômeros multietilenicamente insaturados copolimerizados.

A temperatura de transição vítrea ("Tg") do primeiro polímero é, preferivelmente, maior do que 50°C, com maior preferência, maior do que 75°C, e mais preferivelmente, maior do que 90°C. A Tg do segundo polímero é de -60°C a 50°C, preferivelmente -60°C a 35°C, e mais preferivelmente de -20°C a 20°C. Em cada caso, a Tg é calculada pelo uso da equação de Fox (T.G. Fox, *Bull. Am. Physics Soc.*, Volume 1, Issue No. 3, página 123 (1956)). Para copolímeros compreendendo mais do que dois tipos diferentes de monômero, o cálculo pode ser expressado como:

$$1/T_g = \Sigma[w(M_i)/T_{g,(M_i)}],$$

na qual $w(M_i)$ é a fração em peso de cada monômero, e $T_{g,(M_i)}$ a temperatura de transição vítrea de homopolímero M_i . Por exemplo, para o cálculo de Tg de um copolímeros de monômeros M1 e M2,

$$1/T_g (\text{calc.}) = w(M1)/T_{g,(M1)} + w(M2)/T_{g,(M2)},$$

na qual

$T_g(\text{calc.})$ é a temperatura de transição vítrea calculada para o copolímero;

$w(M1)$ é a fração em peso de monômero M1 no copolímero;

$w(M2)$ é a fração em peso de monômero M2 no copolímero;

$T_g(M1)$ é a temperatura de transição vítrea do homopolímero de M1; e

Tg(M2) é a temperatura de transição vítrea do homopolímero de M2, onde todas as temperaturas são em Kelvin (K).

As temperaturas de transição vítrea de homopolímeros podem ser encontradas em "Polymer Handbook", 4ª edição editada por J. Brandrup, E.H. Immergut, e E.A. Grulke, Wiley-Interscience Publishers (1999).

A dispersão aquosa de partículas poliméricas da presente invenção é tipicamente formada por um processo de polimerização em emulsão. O primeiro polímero e o segundo polímero são preferivelmente formados por um processo de polimerização de multi-estágios no qual o segundo polímero é formado na presença do primeiro polímero. Em certas modalidades, o primeiro polímero pode ele mesmo incluir polímeros múltiplos que podem ser formados em estágios múltiplos. Pode haver duas ou mais fases incluídas no segundo polímero, desde que cada uma das fases inclua pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado copolimerizado e cada um possua uma Tg de -60°C a 50°C.

Em algumas modalidades, pelo menos 10, preferivelmente 20, com maior preferência 50, e mais preferivelmente 100, % em peso do total do segundo polímero é formado por polimerização em uma temperatura de 5°C a 65°C, preferivelmente de 10°C a 50°C, com maior preferência de 20°C a 40°C, sendo que a temperatura de polimerização é pelo menos 30°C menor do que a Tg do primeiro polímero. Preferivelmente, pelo menos o primeiro 10%, com maior preferência, pelo menos 20%, ou mais preferivelmente, pelo menos 50% do segundo polímero é formado por polimerização em uma temperatura de 5°C a 65°C, preferivelmente de 10°C a 50°C, e mais preferivelmente de 20°C a 40°C, sendo que a temperatura de polimerização é pelo menos 30°C menor do que a Tg do primeiro polímero. A temperatura na qual o segundo polímero é formado pode ser permitida subir acima de 65°C durante a formação do segundo polímero desde que pelo menos 10% do segundo polímero seja formado em uma temperatura de 5 a 65°C, sendo que a

temperatura de polimerização é pelo menos 30°C menor do que a Tg do primeiro polímero.

Em algumas modalidades, a concentração de monômero não polimerizado no vaso de reação é, em qualquer tempo (T), não maior do que 6%, preferivelmente, não maior do que 5%, e mais preferivelmente, não maior do que 4%, em peso, baseado no peso total de mistura de reação presente no vaso de reação no tempo (T). A formação de segundo polímero pode ser efetuada no mesmo vaso ou recipiente de reação que o da formação de primeiro polímero. Pode ser alternativamente realizada após um período de tempo em um vaso ou um tanque de drenagem.

As técnicas de polimerização usadas para preparar polímeros em emulsão aquosa são bem conhecidas na arte. Na polimerização da dispersão aquosa de partículas poliméricas desta invenção, cada polímero é preparado independentemente no sentido de que tensoativos, iniciadores, e outros aditivos são selecionados independentemente e podem ser iguais ou diferentes em tipo e quantidade para cada polímero, reconhecendo, contudo, que o segundo polímero é preparado na presença de primeiro polímero previamente preparado. No processo de polimerização em emulsão, tensoativos convencionais podem ser usados, tais como, por exemplo, emulsificadores aniônicos e/ou não-aniônicos, tais como, por exemplo, sais de metal alcalino ou de amônio de alquil-, aril-, ou alquil-aril-sulfatos, sulfonatos ou fosfatos; ácidos alquil-sulfônicos; sais de sulfo-succinato; ácidos graxos; monômeros tensoativos etilenicamente insaturados; e alcoóis ou fenóis etoxilados. A quantidade de tensoativo usada é normalmente de 0,1% a 6% em peso, baseado no peso de monômero.

Processos de polimerização por radical livre, incluindo, por

exemplo, iniciação térmica, redox, fotoquímica, e eletroquímica, podem ser utilizados para a formação do primeiro polímero e do segundo polímero, independentemente. Em algumas modalidades, a temperatura de reação é mantida a de 5°C a 65°C durante a formação de pelo menos 10% em peso do segundo polímer; um processo de polimerização redox é preferido durante 5 aquele intervalo. Em certas modalidades, a polimerização do segundo polímero é iniciada a de 5°C a 40°C, preferivelmente de 5°C a 30°C, e mais preferivelmente, de 15°C a 30°C, e permitida subir de tal modo que durante a formação de pelo menos 10% em peso de segundo polímero, a temperatura de 10 reação seja mantida a de 5°C a 65°C. O monômero pode ser adicionado puro, i.e., não como uma emulsão em água, ou como uma emulsão em água. O monômero pode ser adicionado em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, no decorrer do período de reação, ou suas combinações.

Cada um de o primeiro polímero de estágio e o segundo 15 polímero de estágio, independentemente, podem ser formados usando iniciadores de radical livre adequado (oxidantes), tais como, por exemplo, peróxido de hidrogênio; peróxido de sódio ou de potássio; hidroperóxido de t-butila; hidroperóxido t-alquila, peróxido de t-alquila, ou t-alquil-peréster no qual o grupo t-alquila inclui pelo menos 5 átomos de carbono; hidroperóxido 20 de cumeno; persulfatos de amônio e/ou de metal alcalino; perborato de sódio; ácido perfosfórico e seus sais; permanganato de potássio; e sais de amônio ou de metal alcalino de ácido peróxi-dissulfúrico, tipicamente, em um nível de 0,01% a 3,0% em peso, baseado no peso de monômero. Sistemas redox usando um ou mais oxidantes com um redutor adequado, tais como, por 25 exemplo, formaldeído-sulfoxilato de sódio; ácido ascórbico; ácido isoascórbico; sais de metal alcalino ou de amônio de ácidos contendo enxofre, tais como sulfito, bissulfito, tiosulfato, hidrossulfito, sulfeto, hidrossulfeto ou ditionito de sódio; ácido formadina-sulfínico; ácido hidróxi-metano-sulfônico; ácido sódio-2-hidróxi-2-sulfinato-acético; acetona-bissulfito; aminas, tais

como etanol-amina; ácido glicólico; hidrato de ácido glicólico; ácido láctico; ácido glicérico, ácido málico; ácido tartárico; e sais dos ácidos precedentes podem ser usados. Sais de metal catalisador de reação redox de ferro, cobre, manganês, prata, platina, vanádio, níquel, cromo, paládio, ou cobalto podem ser empregados para a formação do primeiro polímero e do segundo polímero. Níveis típicos de sais de metal catalítico usados de acordo com a invenção variam de 0,01 ppm a 25 ppm. Misturas de dois ou mais sais de metal catalítico também podem ser utilmente empregadas. Ligantes quelantes, que podem ser empregados com os sais de metal catalítico, incluem ligantes multidentados de amino-carboxilato, tais como, por exemplo, ácido nitrilo-triacético (NTA, um ligante tetradentado), ácido etileno-diamino-diacético (EDDA, um ligante tetradentado), ácido N-(hidróxi-etil)-etileno-diamina-triacético (HEDTA, um ligante pentadentado), ácido amônia-diacético (ADA, um ligante tridentado) e ácido etileno-diamino-tetraacético (EDTA, um ligante hexadentado).

Agentes de transferência de cadeia, tais como, por exemplo, compostos de halogênio, incluindo tetrabromo-metano; compostos de alila; ou mercaptans, tais como tio-glicolatos de alquila, mercapto-alcanoatos de alquila, e C₄-C₂₂-alquil-mercaptans lineares ou ramificados podem ser usados para diminuir o peso molecular do primeiro polímero e do segundo polímero formados, independentemente, e/ou para proporcionar uma distribuição de pesos moleculares diferentes daquela que de outro modo teria sido obtida com qualquer (quaisquer) iniciador(es) gerador(es) de radicais livres. Agente(s) de transferência de cadeia pode(m) ser adicionados em uma ou mais adições ou continuamente, linearmente ou não, durante a maior parte do ou durante todo o período de reação inteiro ou durante porção(ões) limitada(s) do período de reação.

As partículas poliméricas da dispersão aquosa possuem um diâmetro de partícula médio de 200 nanômetros a 1.500 nanômetros (nm),

preferivelmente de 200-600 nm. Também são contemplados polímeros em emulsão de tamanho de partícula multimodal, nos quais um ou mais dos modos de tamanho de partícula são partículas poliméricas da presente invenção e nos quais dois ou mais tamanhos de partícula distintos ou
5 distribuições muito amplas são proporcionados, como é ensinado nas Patentes U.S. de Nos. 5.340.858; 5.350.787; 5.352.720; 4.539.361; e 4.456.726.

Em algumas modalidades, as partículas do primeiro polímero são uniformes em composição. Contudo, em certas modalidades, as partículas do primeiro polímero incluem mais do que uma fase e podem ser efetuadas,
10 por exemplo, por uma polimerização em emulsão de multiestágios. Um processo de polimerização em emulsão de multistágios no qual pelo menos dois estágios diferindo em composição são polimerizados no modo sequencial normalmente resulta na formação de pelo menos duas composições de polímero mutuamente incompatíveis, resultando deste modo na formação de
15 pelo menos duas fases dentro das partículas poliméricas. Tais partículas são compostas de duas ou mais fases de várias geometrias tais como, por exemplo, partículas de núcleo/casca ou núcleo/invólucro, partículas de núcleo/casca com fases de casca particularmente encapsulando o núcleo, partículas de núcleo/casca com uma multiplicidade de núcleos, e partículas de
20 rede interpenetrante. O polímero em emulsão de multiestágios pode ser formado em dois ou mais estágios, onde os estágios diferem em peso molecular bem como, ou em adição, diferem em composição.

Em algumas modalidades, as partículas de primeiro polímero incluem, quando secas, pelo menos um vazio. Partículas de primeiro
25 polímero, que incluem um único vazio formado pela polimerização em emulsão de multiestágios, são conhecidas na arte e estão descritas nas Patentes U.S. de Nos. 4.427.836; 4.469.825; 4.594.363; 4.880.842; 4.970.241; 4.677.003; 4.985.064; 5.225.279; 5.494.971; 5.545.695; 5.510.422; 5.527.613; 6.020.435; 6.252.004; 6.139.961; 6.673.451; e 6.784.262. As

partículas de primeiro polímero da invenção também são descritas nas Publicações U.S. publicadas de Nos. 20010009929; 20010036990; e 20030129435. Partículas de primeiro polímero adequadas também podem conter, quando secas, múltiplos vazios; "múltiplos vazios" significam aqui
5 dois ou mais vazios, sejam isolado ou conectados em outros vazios; sejam substancialmente esféricos em forma ou não, incluindo, por exemplo, canais vazios, redes interpenetrantes de vazio e polímero, e estruturas semelhantes a esponja, tais como as descritas, por exemplo, nas Patentes U.S. de Nos. 5.036.109; 5.157.084; 5.216.044; e 5.989.630. Múltiplos vazios podem ser
10 formados dentro de uma primeira partícula polimérica total ou parcialmente encerrada por um polímero de casca. Em modalidades alternativas, as partículas de primeiro polímero incluem um ou mais polímero(s) de núcleo que pode(m) ser dissolvido(s) da partícula de primeiro polímero para formar, quando secas, um vazio. Em modalidades adicionais, as partículas de primeiro
15 polímero incluindo ou previamente incluindo partículas de pigmento, tais como, por exemplo dióxido de titânio e dióxido de silício, dióxido de carbono supercrítico, FREONTM, e compostos oxidáveis também são contempladas. É preferido que a quantidade predominante da superfície polimérica mais externa da partícula de primeiro polímero possua uma Tg maior do que 50°C,
20 preferivelmente maior do que 75°C, e mais preferivelmente maior do que 90°C.

Em algumas modalidades, o primeiro polímero com pelo menos um vazio, quando seco, pode ser formado de acordo com os métodos de Patente U.S. de No. 6.632.531. Em tais modalidades, um primeiro
25 polímero da invenção é preferivelmente formado na presença de pelo menos uma substância fugitiva, i.e., qualquer substância possuindo um ponto de ebulição normal menor do que 30°C, e o segundo polímero da invenção é polimerizado na presença do primeiro polímero. Em tais modalidades, o segundo polímero pode ser formado quer antes quer depois da remoção da

substância fugitiva.

Em tais modalidades, uma substância fugitiva é preferivelmente selecionada do grupo consistindo de dióxido de carbono, 2,2-dimetil-propano, dicloro-fluoro-metano, 1,2-dicloro-tetrafluoro-etano, butano, 5 1,1,2,2-tetrafluoro-etano, 1,1,1,2-tetrafluoro-etano, dimetil-éter, 1,1-difluoro-etano, octafluoro-propano, cloro-difluoro-metano, propano, pentafluoro-etano, difluoro-metano, hexafluoreto de enxofre, hexafluoro-etano, dióxido de carbono, cloro-trifluoro-metano, trifluoro-metano, etano, tetrafluoro-metano, metano, difluoro-metano, hexafluoro-etano, dióxido de carbono, cloro-10 trifluoro-metano, trifluoro-metano, etano, tetrafluoro-metano, metano, e combinações das mesmas.

Em modalidades nas quais as partículas de primeiro polímero incluem, quando secas, pelo menos um vazio, é preferido que o tamanho de vazio esteja dentro da faixa de 100 nm a 1.200 nm. Em algumas modalidades 15 nas quais as partículas da invenção aumentam a opacidade de filmes nos quais elas estão presentes, é preferido que o tamanho de vazio esteja dentro da faixa de 200 nm a 600 nm, e mais preferivelmente de 250 nm a 450 nm. Em algumas modalidades, por exemplo, nas quais as partículas da invenção são usadas em revestimentos de papel, particularmente em aplicações nas quais os 20 revestimentos de papel sofrem calandragem para melhorar o brilho, é preferido que o tamanho de vazio esteja dentro da faixa de 750 nm a 1.200 nm, e mais preferivelmente de 1.000 nm a 1.200 nm.

Dispersões aquosas compreendendo as partículas da invenção podem compreender adicionalmente 5% a 95%, preferivelmente 5% a 50%, e 25 mais preferivelmente 5% a 30%, em peso, baseado no peso total da dispersão, de partículas sílicas, não vazias. As partículas não vazias podem possuir valores de Tg variando de -50°C a 50°C e tipicamente possuem tamanhos de partícula menores do que 10 nm a maiores do que 1.000 nm, preferivelmente de 30 nm a 500 nm, e mais preferivelmente de 40 nm a 200 nm. Em tais

modalidades, pode haver populações de partículas vazias possuindo tamanhos médio de partícula diferentes, i.e., distribuições de tamanhos de partícula bimodais ou polimodais. Em algumas modalidades, por exemplo, quando as dispersões da invenção são usadas na formulação de revestimentos que podem ser aplicados em substratos envelhecidos ou desgastados, pode ser desejável ter de 20% a 35% em peso, baseado no teor polimérico total da dispersão, de partículas não vazias possuindo um tamanho de partícula de 10 nm a 100 nm, e preferivelmente de 40 nm a 80 nm.

As partículas poliméricas da invenção incluem um primeiro polímero e um segundo polímero substancialmente encapsulando o primeiro polímero. "Substancialmente encapsulando o primeiro polímero" significa que mais do que 50% da área superficial da partícula de primeiro polímero tem que estar coberta pelo segundo polímero. Preferivelmente, mais do que 75%, e mais preferivelmente 100%, da área superficial da partícula de primeiro polímero está coberto pelo segundo polímero. A extensão de cobertura ou de encapsulação das partículas poliméricas pode ser determinada por microscopia eletrônica de varredura, com ou sem técnicas de coloração, como é bem conhecido na arte.

A dispersão aquosa de partículas poliméricas tipicamente possui um teor de sólidos maior do que 30%, e preferivelmente, maior do que 40% em peso. A presença de partículas poliméricas possuindo um tamanho de partícula menor do que o das partículas da invenção pode produzir dispersões com teor de sólidos se aproximando de 70% ou mais. Em adição, teor de sólidos alto, ou a presença de partículas menores, ou combinação de ambos, pode prevenir sedimentação ou precipitação das partículas da invenção. Teor de sólidos alto refere-se aqui aos teores de sólidos maiores do que 50%, e preferivelmente, maiores do que 60% em peso.

A presente invenção em uma modalidade serve para proporcionar uma composição aquosa de revestimento adequada para uso,

quando seca, como um revestimento, "revestimento" aqui, incluindo, por exemplo, tinta, revestimento transparente, revestimento de topo, primeira demão, revestimento de papel, revestimento de couro, revestimento de tecido não-tecido ou têxtil e revestimento elastomérico, saturante, calafetação, vedação, e adesivo. Um tal revestimento tipicamente exhibe melhoria na formação de filme, particularmente em temperaturas menores do que 30°C ou em níveis de VOC abaixo de 5% em peso, baseado no peso total da composição aquosa de revestimento, e/ou na integridade de filme, relativa a um revestimento no qual uma dispersão aquosa de partículas poliméricas semelhantes possuindo um primeiro polímero compreendendo menos do que 0,05% em peso, baseado no peso de primeiro polímero, de monômero multietilénicamente insaturado copolimerizado.

Os polímeros da invenção podem ser usados vantajosamente como agentes aglutinantes na formulação de revestimentos pigmentados.

"Agente aglutinante", como aqui usado, refere-se a um componente em uma formulação que proporciona integridade aos filmes formados pela secagem da formulação. Em formulações de revestimento de PVC relativamente baixa, o agente aglutinante pode alcançar este efeito pela formação de filme bastante contínuo no qual os outros componentes, incluindo pigmentos e diluentes, estão embebidos. O agente aglutinante também pode atuar para formar pontos de adesão entre partículas dos outros componentes na formulação, por exemplo, pigmentos e diluentes. Este mecanismo de aglutinação é mais comum em formulações de PVC relativamente alta nas quais o agente aglutinante pode não estar presente em uma quantidade adequada para formar um filme contínuo. Dispersões de partículas poliméricas são comumente usadas como agentes aglutinantes em formulações aquosas de revestimento. Tipicamente, partículas aglutinantes são de tal caráter como formadoras de filme na temperatura na qual a formulação é seca. Alternativamente, solventes ou agentes coalescentes podem ser adicionados em partículas aglutinantes

moles para fazer com que elas sejam formadoras de filme.

Formulações de revestimento pigmentadas usando as partículas poliméricas da invenção como agentes aglutinantes podem proporcionar opacidade maior do que a das formulações análogas utilizando partículas poliméricas não-vazias tradicionais como agente aglutinante. Alternativamente, um formulador pode alcançar um nível desejado de opacidade em formulações de revestimento utilizando as partículas da invenção como agente aglutinante pelo emprego de um nível menor de pigmento e/ou diluente do que o que seria requerido para alcançar o mesmo nível de opacidade em uma formulação comparável utilizando partículas poliméricas não-vazias tradicionais como agente aglutinante.

Uma composição aquosa de revestimento possuindo a dispersão aquosa da invenção é preparada por técnicas que são bem conhecidas na arte de revestimento. Primeiro, se a composição aquosa de revestimento for para ser pigmentada, pelo menos um pigmento será tipicamente bem dispersado em um meio aquoso sob cisalhamento alto, tal como é proporcionado por um misturador COWLES®. Então, a dispersão aquosa de partículas poliméricas é adicionada sob agitação de cisalhamento menor, juntamente com outros adjuvantes de revestimento como desejado.

Alternativamente, a dispersão aquosa de partículas poliméricas pode ser incluída na etapa de dispersão de pigmento. A composição aquosa de revestimento pode conter adjuvantes de revestimento convencionais, tais como, por exemplo, agentes de pegajosidade, pigmentos, diluentes, emulsificadores, agentes reticulantes, agentes coalescentes, tampões, neutralizadores, agentes espessantes ou modificadores de reologia, umectantes, agentes umedecedores, biocidas, plastificantes, agentes antiespumantes, colorantes, ceras, e antioxidantes. A composição aquosa de revestimento pode conter até 75% em peso, baseado no peso de partículas poliméricas, de um polímero em emulsão não atendendo à descrição da

dispersão aquosa de partículas poliméricas da invenção, tal como um polímero em emulsão não-formador de filme e/ou formador de filme.

Exemplos de pigmentos e diluentes adequados para uso na formulação de revestimentos incluem dióxido de titânio, tais como dióxido de titânio anatásio e rutilo; óxido de zinco; óxido de antimônio; óxido de ferro; silicato de magnésio; carbonato de cálcio; pigmentos coloridos orgânicos e inorgânicos; aluminossilicatos; sílica; várias argilas, tais como caulim e argila delaminada; e óxido de chumbo. As quantidades de pigmento e de diluente na composição aquosa de revestimento variam de uma concentração volumar de pigmento (PVC) de 0 a 95 e deste modo incluem revestimentos diferentes dos descritos na arte, por exemplo, revestimentos transparentes, manchas, revestimentos planos, revestimentos de cetim, revestimentos semi-brilhantes, revestimentos brilhantes, primeira demão, e revestimentos texturizados. A concentração volumar de pigmento é calculada pela seguinte fórmula:

$$\text{PVC}(\%) = \frac{(\text{volume de pigmento(s)} + \text{volume de diluente(s)})}{\text{volume seco total de tinta}} \times 100$$

Em uma modalidade, a composição aquosa de revestimento inclui um grupo fotossensível. O grupo fotossensível que é capaz de absorver alguma porção do espectro da luz solar e, sem estar ligado a uma teoria específica, potencialmente atuando como um fotoiniciador para reticular o polímero durante a exposição ao exterior. O grupo fotossensível pode ser um composto fotossensível adicionado na composição aquosa de revestimento antes, durante, ou após a formação da dispersão aquosa, ou um grupo fotossensível que é quimicamente incorporado em um ou mais dos polímeros, preferivelmente o segundo polímero, da dispersão aquosa de partículas poliméricas, por exemplo, por copolimerização. Exemplos de compostos fotossensíveis são derivados de benzofenona, nos quais um ou ambos os anéis fenila estão substituídos, tais como, por exemplo, benzofenona, 4-metil-benzofenona, 4-hidróxi-benzofenona, 4-amino-benzofenona, 4-cloro-benzofenona, 4-hidróxi-carbonil-benzofenona, 4,4'-dimetil-benzofenona, 4,4'-

dicloro-benzofenona, 4-carbóxi-metil-benzofenona, 3-nitro-benzofenona, e fenil-cetonas substituídas, tais como fenil-aceto-fenonas. Os grupos fotossensíveis podem estar presentes em um ou mais estágios como monômeros etilenicamente insaturados copolimerizados que contêm grupos

5 fotossensíveis. Exemplos de monômeros etilenicamente insaturados que contêm grupos fotossensíveis incluem vinil-tolueno, benzoil-benzoatos de alila e monômeros incorporando grupos benzofenona pendentes, tais como metil-benzoil-benzoato de vinil-benzila, metil-benzoil-benzoato de hidróxi-metacrilóxi-propila, benzoil-benzoato de hidróxi-metacrilóxi-propila, e

10 hidróxi-metacrilóxi-propóxi-benzofenona. Um composto fotossensível preferido é benzofenona. A composição aquosa de revestimento pode conter de 0,1% a 5%, preferivelmente de 0,1% a 3%, e mais preferivelmente de 0,1% a 1% em peso de um ou mais compostos fotossensíveis, baseado no peso de polímero seco.

15 Preferivelmente, a composição aquosa de revestimento contém menos do que 5% em peso de VOC, com maior preferência menos do que 3% de VOC, e ainda mais preferivelmente menos do que 1,7% em peso de VOC, baseado no peso total da composição aquosa de revestimento. Um composto orgânico volátil (VOC) é aqui definido como um composto contendo carbono

20 que possui um ponto de ebulição abaixo de 280°C na pressão atmosférica.

Adicionalmente, a composição aquosa de revestimento pode conter agente coalescentes, alguns dos quais não são VOCs, por exemplo, agentes coalescentes possuindo um ponto de ebulição acima de 280°C na pressão atmosférica. Um agente coalescente é um composto que é adicionado

25 em uma dispersão aquosa de partículas poliméricas, tinta ou revestimento e que reduz a temperatura de formação de filme mínima (MFFT) da dispersão aquosa de partículas poliméricas ou da composição aquosa de revestimento em pelo menos 1°C. A MFFT é medida usando o método de teste ASTM D2354. Exemplos de agentes coalescentes que não são VOCs incluem

plastificantes, polímeros de peso molecular baixo, tensoativos, e plastificantes autooxidáveis, tais como alquil-ésteres de ácidos graxos insaturados. Preferidos são os alquil-ésteres preparados a partir de óleos, tais como de linhaça, de tungue, rícino desidratado, de feijão-soja, talol, de girassol, e de milho. Exemplos de agentes coalescentes não-VOC incluem ésteres de ácidos graxos insaturados, tais como ácidos graxos mono-, di-, ou tri-insaturados. Ésteres de ácidos graxos insaturados adequados incluem ésteres de ácido graxo monoinsaturado formados de ácido palmitoleico, ácido oleico, ou ácido caproleico; ésteres de ácido graxo diinsaturado formados de ácido linoleico; ésteres de ácido graxo triinsaturado formados de ácido linolênico ou ácido eleostérico; ou suas misturas. Ésteres apropriados de ácidos graxos insaturados incluem alquil-ésteres, tais como metil- e etil-ésteres; alquil-ésteres substituídos, tais como ésteres formados de etileno-glicol e propileno-glicol e alquil-ésteres de ácidos graxos insaturados; dietileno-glicol, trietileno-glicol; dipropileno-glicol; tripropileno-glicol; e dietileno-glicol-monobutil-éter. Em uma modalidade, os plastificante autooxidáveis acima são usados conjuntamente com uma dispersão aquosa de partículas poliméricas que contém 0,25% a 12,5% de (met)acrilato de aceto-acetóxi-etila como unidades copolimerizadas, baseado no peso total das partículas poliméricas.

Autooxidação pode ser intensificada pelo uso de catalisadores de íon de metal, tais como cobalto, zircônio, cálcio, manganês, cobre, zinco e ferro. Sais simples, tais como haletos, nitratos, e sulfatos podem ser usados, mas em muitos casos, um ânion orgânico, tal como acetato, naftenato ou aceto-acetato, é empregado.

Métodos típicos de preparação de tinta ou de revestimento podem introduzir VOCs adventícios da dispersão aquosa de partículas poliméricas, biocidas, desespumantes, sabões, dispersantes, e espessantes. Estes tipicamente correspondem a 0,1% em peso de VOC, baseado no peso total da composição aquosa de revestimento. Métodos adicionais tais como,

por exemplo, extração a vapor da dispersão aquosa de partículas poliméricas e seleção de aditivos baixos em VOC, tais como biocidas, desespumantes, sabões, dispersantes, e espessantes, podem ser usados para reduzir ainda mais a tinta ou o revestimento para menor do que 0,01% em peso de VOC, baseado no peso total da composição aquosa de revestimento.

O teor de sólidos da composição aquosa de revestimento pode ser de 10% a 85% em volume. A viscosidade da composição aquosa pode ser de 0,05 Pa.s a 2.000 Pa.s, conforme medida usando um viscosímetro Brookfield; as viscosidades apropriadas para métodos de aplicação e usos finais diferentes variam consideravelmente.

A composição aquosa de revestimento pode ser aplicada por métodos de aplicação convencionais, tais como, por exemplo, escova, rolo de tinta, pulverização atomizada com ar, pulverização auxiliada por ar, pulverização sem ar, pulverização em pressão baixa de volume alto, pulverização sem ar auxiliada por ar, e pulverização eletrostática. A composição aquosa de revestimento pode ser aplicada em um substrato, tal como, por exemplo, plástico, incluído folhas e filmes; vidro; madeira; metal, tal como alumínio, aço, e aço tratado com fosfato ou com cromato; superfícies previamente pintadas; superfícies desgastadas; substratos de cimento; e substratos asfálticos, com ou sem um tratamento de substrato anterior, tal como primeira demão. A composição aquosa revestida sobre o substrato é tipicamente seca, ou permitida secar, em uma temperatura de 5°C a 95°C.

Um processo preferido para formar dispersões da invenção nas quais o primeiro polímero compreende, quando seco, pelo menos um vazio é análogo àquele descrito na Publicação U.S. Publicada de No. 20010009929. No processo preferido da invenção, é proporcionada uma dispersão aquosa de polímero em emulsão de multiestágios, compreendendo um polímero de estágio de núcleo (o "núcleo") e um primeiro polímero de estágio de casca (a "primeira casca") O núcleo e a primeira casca podem ser compreendidos de

mais do que um estágio. Também pode haver um ou mais estágios intermediários. Preferivelmente, o polímero de multiestágios compreende um núcleo, uma camada intermediária e uma casca. A camada intermediária é como a descrita na Publicação U.S. de No. 20010009929.

5 De acordo com o processo preferido, um segundo polímero de estágio de casca (a "segunda casca"), que substancialmente encapsula o primeiro polímero de estágio de casca, é substancialmente formado pela adição na emulsão de polímero de multiestágios de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado e fazendo com que pelo menos 10% do
-10 monômero polimerize, em uma temperatura de 5°C a 65°C, na presença de polímero de multiestágio. Esta temperatura é pelo menos 30% mais baixa do que a Tg calculada do primeiro polímero de estágio de casca. O núcleo do polímero em emulsão de multiestágios é forçado a intumescer pela adição de um agente de intumescimento na dispersão aquosa antes, durante, ou após a
15 polimerização dos monômeros compreendendo o segundo polímero de estágio de casca.

Neste processo, o primeiro polímero de estágio de casca possui as características aqui atribuídas ao primeiro polímero da invenção e o segundo polímero de estágio de casca possui as características aqui atribuídas
-20 ao segundo polímero da invenção. Preferivelmente, o primeiro polímero de estágio de casca possui uma Tg calculada de pelo menos 50°C e compreende, como unidades polimerizadas, pelo menos 50% em peso de monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico.

Os núcleos dos polímeros de multiestágios usados no processo
25 preferidos são como descritos na Publicação U.S. de No. 20010009929. Os núcleos, preferivelmente, são polímeros em emulsão compreendendo, como unidades polimerizadas, de 5% a 100% em peso, baseado no peso do núcleo, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico e de 0% a 95% em peso, baseado no peso do polímero de estágio de núcleo, de

pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico.

O núcleo, seja obtido por um processo de um estágio ou processo envolvendo vários estágios, possui um diâmetro de partícula médio de 50 nm a 1,0 μ m, e preferivelmente, de 100 nm a 300 nm, em uma condição
 5 não intumescida. Se o núcleo for obtido de um polímero semente, tal como um descrito na Publicação U.S. de No. 20010009929, o polímero semente, preferivelmente, possuirá um tamanho de partícula médio de 30 nm a 200 nm. O núcleo também pode conter opcionalmente menos do que 20% em peso, e preferivelmente de 0,1% a 3% em peso, baseado no peso total do núcleo, de
 10 monômero multietilenicamente insaturado.

Dentro do contexto do processo preferido, monômeros monoetilenicamente insaturados hidrofílicos adequados úteis para preparar o polímero de núcleo incluem monômeros monoetilenicamente insaturados contendo funcionalidade ácida, tais como monômeros contendo pelo menos
 15 um grupo ácido carboxílico, incluindo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido acrilóxi-propiónico, ácido (met)acrilóxi-propiónico, ácido itacônico, ácido aconítico, ácido ou anidrido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, maleato de monometila, fumarato de monoetila, e itaconato de monometila. Ácido acrílico e ácido metacrílico são preferidos.

■ 0 Um ou mais agentes de intumescimento podem ser usados no processo. Agentes de intumescimento adequados incluem aqueles que, na presença de monômero e polímero em emulsão de multiestágios, são capazes de permear os polímeros de casca e intumescer o núcleo. Agentes de intumescimento podem ser bases aquosas ou gasosas, voláteis ou fixas, ou
 25 suas combinações.

Agentes de intumescimento apropriados incluem bases voláteis, tais como amônia, hidróxido de amônio, e aminas alifáticas inferiores voláteis, tais como morfolina, trimetil-amina, e trietil-amina; bases fixas ou permanentes, tais como hidróxido de potássio, hidróxido de lítio,

complexo de amônio e zinco, complexo de amônio e cobre, complexo de amônio e prata, hidróxido de estrôncio, e hidróxido de bário. Solventes, tais como, por exemplo, etanol, hexanol, octanol, solvente Texanol® e aqueles descritos na Patente U.S. 4.594.363, podem ser adicionados para auxiliar na
5 penetração de base fixa ou permanente. Amônia ou hidróxido de amônio são preferidos.

O núcleo do polímero em emulsão de multiestágios usado no processo preferido pode ser forçado a intumescer pela adição de um agente de intumescimento na dispersão aquosa antes, durante, ou após a polimerização
-10 dos monômeros compreendendo o segundo polímero de estágio de casca, mas após a formação do primeiro polímero de casca. Em uma modalidade preferida, o agente de intumescimento é adicionado na dispersão aquosa em um tempo quando a dispersão aquosa compreende pelo menos 0,5% em peso, baseado no teor total polimérico de polímero na dispersão, de monômero não
15 reagido sob condições nas quais não há mais polimerização substancial do monômero; e substancialmente redução do nível de monômero em pelo menos 50%. A frase "sob condições nas quais não há polimerização substancial do monômero" e as técnicas para alcançar tais condições são como descritas na Publicação U.S. de No. 20010009929.

20 Preferivelmente, a quantidade de agente de intumescimento está dentro da faixa de 75% a 300%, e com maior preferência dentro da faixa de 90% a 250%, baseado nos equivalentes de funcionalidade no núcleo capaz de ser neutralizada. Também é preferível adicionar o um ou mais agentes de intumescimento no polímero em emulsão de multiestágios enquanto o
25 polímero em emulsão de multiestágios estiver em uma temperatura elevada, preferivelmente em uma temperatura dentro de 10°C da temperatura de polimerização de casca. Intumescimento é em geral muito eficiente, i.e., intumescimento em quantidade mínima de tempo sob condições de temperatura alta na presença de monômero e sem ocorrência de polimerização

substancial. Sob estas condições, intumescimento é em geral completo dentro de 30 minutos, preferivelmente dentro de 20 minutos, e mais preferivelmente dentro de 10 minutos, da adição de o um ou mais agentes de intumescimento.

Após o intumescimento do polímero em emulsão de multiestágios na presença de ambos o monômero e o agente de intumescimento, é desejável reduzir o nível de monômero para menor do que 10.000 ppm, e preferivelmente para menos do que 5.000 ppm, baseado em sólidos de polímero. Isto pode ser realizado por qualquer meio apropriado. Preferivelmente, o nível de monômero é reduzido pela polimerização de monômero. Isto pode ser realizado por qualquer meio apropriado, tal como pela adição de um ou mais iniciadores citados acima. É preferido começar a reduzir o nível de monômero dentro de 20 minutos, e com maior preferência dentro de 10 minutos, da adição de o um ou mais agentes de intumescimento.

Os seguintes exemplos são apresentados para ilustrar a invenção. Nos exemplos, as seguintes abreviações têm sido usadas:

BA é acrilato de butila;

MMA é metacrilato de metila;

MAA é ácido metacrílico;

t-BHP é hidroperóxido de t-butila (70%);

SDS é dodecil-benzeno-sulfonato de sódio (23%);

DI é deionizado;

SPS é persulfato de sódio;

ALMA é metacrilato de alila;

L é litro, p é peso; vol é volume; g é grama; e min é minuto.

25 MÉTODOS DE TESTE

Tamanho de partícula: Medições foram feitas por CHDF usando Matec CHDF-2000 (fracionamento hidrodinâmico capilar); Matec Applied Sciences, Northborough, MA.

Determinação S/Mil: Uma dispersão aquosa foi espalhada

sobre uma cartão de fricção vinílico preto. O filme úmido foi seco em umidade relativa de 30%. Coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk foi determinado sobre o filme seco (espessura de $\sim 50,8$ micrômetros) pelo método de P.B. Mitton e A.E. Jacobson (Off. Digest, Sept. 1963, p. 871-911).

- 5 S/mil é medido usando um refletômetro Y com uma geometria 45/0. Um refletômetro Y é um medidor de refletância de luz que mede o componente Y da escala de cor XYZ. Uma geometria 45/0 indica que a luz é incidente no revestimento em um ângulo de 45 graus da normal, e que a luz espalhada é coletada em um ângulo de 0 grau da normal.

- 10 Resistência à fricção: As composições aquosas de revestimento foram espalhadas sobre cartões vinílicos pretos usando um vazador de filme de 177,8 micrômetros. Os cartões foram secos ao ar em uma posição horizontal por 7 dias em uma sala aberta mantida a $23^{\circ}\text{C} \pm 1,9^{\circ}\text{C}$ e em umidade relativa de $50\% \pm 5\%$. Resistência à fricção através de corte que
- 15 mede a resistência à fricção de um filme de tinta por numerosos ciclos de fricção requeridos para erodir o filme de tinta para o substrato foi determinada. O procedimento usou uma escova de cerdas de náilon e um meio de fricção preparado por misturação de um meio de fricção abrasivo de tipo SC-2 da The Leneta Company, Inc. (Mahwah, NJ), água e desespumante.
- 0 Os cartões de tinta foram segurados no testador de abrasão sobre uma placa de alumínio contendo calços. A escova foi montada no suporte e 10 g de meio de fricção foram espalhados uniformemente sobre as cerdas da escova. O contador de ciclo foi ajustado em zero e o teste iniciado. Após cada 400 ciclos antes da ruptura, mais 10 gramas de meio de fricção foram adicionados. O
- 25 número de ciclos para remover o filme de tinta totalmente em uma linha contínua através de uma largura de 1,27 centímetros de filme do calço foi registrado. Os valores relatados foram uma média de oito medições.

Fator de encobrimento de BCOP: Uma amostra de dispersão aquosa a ser testada é misturada com uma Dispersão de Referência de BCOP

(Polímero Opaco Revestido com Aglutinante) (defindia abaixo). As quantidades relativas da dispersão de teste e da Dispersão de Referência de BCOP são selecionadas de tal modo que a mistura resultante compreenda 30% em peso, baseado no peso total de polímero da mistura, de sólidos poliméricos do agente aglutinante de teste, e 70% em peso, baseado no peso total de polímero da mistura, de sólidos poliméricos da Dispersão de Referência de BCOP. Um filme úmido de 177,8 micrômetros da mistura é espalhado sobre um cartão vinílico preto de friação (Leneta # P121010N). O cartão vinílico preto de fricção tem sido medido para espessura (em micrômetro) em quatro áreas definidas usando, por exemplo, um medidor Ames (#2-212C) disponível na Ames Corporation of Waltham, MA. O filme é seco por duas horas em uma câmara ou sala de umidade relativa baixa (umidade relativa < 40%, na qual se a umidade relativa for qualquer % < 40% durante a secagem, o fator de encobrimento de BCOP não mudará substancialmente). A refletância do filme seco é medida por um refletômetro, por exemplo, um Refletômetro Instrumento Gardner (BYK-Gardner of Columbia, MD), sobre as quatro áreas definidas. A espessura do filme também é determinada sobre cada uma das áreas definidas usando o medidor Ames. O fator de encobrimento de BCOP é calculado para cada uma das quatro áreas definidas como:

$$\text{Fator de escondimento de BCOP} = \frac{R}{(1 - R) \times t}$$

no qual R = refletância; e

t = espessura do filme em mils (1 mil = 25,4 micrômetros).

A média de quatro medições é tomada como o fator de encobrimento de BCOP para o filme seco. Preferivelmente, na invenção, o fator de encobrimento de BCOP é pelo menos 0,1.

Fator de encobrimento de BCOP de 80%: O procedimento e o cálculo como descrito para a determinação do fator de encobrimento de BCOP são reproduzidos exceto que o filme é seco durante a noite a

25°C/Umidade relativa de 80% em uma câmara de temperatura/umidade (Hotpack, Modelo # 417532 disponível na SP Industries, Inc. of Warminster, PA) e então seco em umidade relativa < 40% por uma hora em uma sala/câmara de umidade baixa.

5 Fator de estabilidade de BCOP:

Fator de estabilidade de BCOP = 1 - (fator de encobrimento de BCOP de 80% / fator de encobrimento de BCOP). Na invenção, preferivelmente, o fator de estabilidade de BCOP é menor do que 0,5.

Dispersão de Referência de BCOP:

10 A Dispersão de Referência de BCOP é formada pelo seguinte processo: 936 g de BA, 850,6 g de MMA, 23,4 g de AA, e 82,7 g de uma solução aquosa a 30% de poli(etileno-glicol)-lauril-éter-sulfato de sódio foram combinados com 674 g de água DI e a mistura foi agitada com um homogeneizador seguro pela mão por 30 segundos para formar uma emulsão.

15 938 g de água DI e 3,6 g de uma solução aquosa a 30% de poli(etileno-glicol)-lauril-éter-sulfato de sódio foram adicionados em um vaso de vidro de fundo redondo de 4 bocas de 5 L equipado com controlador de temperatura, condensador, e agitação mecânica. O vaso foi aquecido para 85°C sob nitrogênio mantendo agitação. Com a temperatura do vaso a 85°C, uma
20 alíquota de 76 g da emulsão monomérica homogeneizada foi adicionada no vaso, imediatamente seguida por 7,2 g de APS dissolvidos em 20 g de água. A mistura resultante foi mantida com agitação por 5 min. A emulsão monomérica restante foi então alimentada ao vaso durante aproximadamente 80 minutos mantendo a temperatura de reação a 85°C.

25 Sob completitude da alimentação da emulsão monomérica, o conteúdo do vaso foi mantido a 85°C por um adicional de 10 min antes de ser permitido esfriar para 60°C. 20 g de solução de sulfato de ferro a 10% p foram adicionados no vaso seguidos pela adição de 3,6 g de t-BHP 70% em 58 g de água e 1,8 g de ácido isoascórbico dissolvidos em 58 g de água durante

aproximadamente 30 min. O vaso foi permitido esfriar para a temperatura ambiente. A 30°C, o pH da emulsão foi ajustado para pH 9 pela adição de hidróxido de amônio. A emulsão foi removida do vaso e filtrada. O látex final foi de 49,0% p de sólidos. O tamanho de partícula foi 106 nm.

5 EXEMPLOS

EXEMPLO 1. Formação de primeiro polímero: Um frasco de fundo redondo de quatro bocas, de 5 L foi equipado com agitador de pá, termômetro, entrada de nitrogênio, e condensador de refluxo. água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Uma solução de monômeros (ME) foi preparada pela mistura-
 10 de 370 g de água DI, 18,0 g de SDS, 24,0 g de MAA, 1056 g de MMA, e 120 g de BA. Desta ME, 45 g foram removidos e deixados de lado. Com a água do vaso a 85°C, 34,0 g de SDS foram adicionados no vaso. Isto foi seguido pela adição de 45 g de ME previamente deixados de lado no vaso e a adição
 15 de uma solução de 5,0 g de SPS em 50 g de água DI. O conteúdo do vaso foi agitado por 15 min. A ME restante foi alimentada ao vaso durante um período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 40,0% e um diâmetro médio de
 20 partícula de 55 nm.

EXEMPLO 2. Formação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura-
 25 de 370 g de água DI, 18,0 g de SDS, 24,0 g de MAA, 1056 g de MMA, e 120 g de BA. Desta ME, 45 g foram removidos e deixados de lado. Com a água do vaso a 85°C, 18,0 g de SDS foram adicionados no vaso. Isto foi seguido pela adição de 45 g de ME previamente deixados de lado no vaso e a adição de uma solução de 5,0 g de SPS em 50 g de água DI. O conteúdo do vaso foi agitado por 15 min. A ME restante foi

alimentada ao vaso durante um período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 40,0% e um diâmetro médio de partícula de 70 nm.

5 EXEMPLO 3. Formação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1900 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 550 g de água DI, 28,0 g de SDS, 18,0 g de MAA, e 1782 g de estireno. Desta ME, 65 g foram removidos e deixados de
10 lado. Com a água do vaso a 85°C, 110,0 g de SDS foram adicionados no vaso. Isto foi seguido pela adição de 65 g de ME previamente deixados de lado no vaso e a adição de uma solução de 6,7 g de SPS em 50 g de água DI. O conteúdo do vaso foi agitado por 15 min. A ME restante foi alimentada ao vaso durante um período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da
15 alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 39.7% e um diâmetro médio de partícula de 58 nm.

EXEMPLO 4. Formação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1900 g, foi adicionada no
20 vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 550 g de água DI, 28,0 g de SDS, 18,0 g de MAA, e 1782 g de estireno. Com a água do vaso a 85°C, 110,0 g de SDS foram adicionados no vaso. A seguir, uma solução de 6,7 g de SPS em 50 g de água DI foi adicionada no vaso. A ME foi alimentada ao vaso durante um
25 período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 40,0% e um diâmetro médio de partícula de 50 nm.

EXEMPLO 5. Formação de primeiro polímero: Usando o

mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 370 g de água DI, 18,2 g de SDS, 12,0 g de MAA, e 1188 g de estireno. Desta ME, 45 g foram removidos e deixados de lado. Com a água do vaso a 85°C, 18,2 g de SDS foram adicionados no vaso. Isto foi seguido pela adição de 45 g de ME previamente deixados de lado no vaso e a adição de uma solução de 5,0 g de SPS em 50 g de água DI. O conteúdo do vaso foi agitado por 15 min. A ME restante foi alimentada ao vaso durante um período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38.8% e um diâmetro médio de partícula de 101 nm.

EXEMPLO 6. Formação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 370 g de água DI, 18,2 g de SDS, 12,0 g de MAA, e 1188 g de estireno. Desta ME, 45 g foram removidos e deixados de lado. Com a água do vaso a 85°C, 7,8 g de SDS foram adicionados no vaso. Isto foi seguido pela adição de 45 g de ME previamente deixados de lado no vaso e a adição de uma solução de 5,0 g de SPS em 50 g de água DI. O conteúdo do vaso foi agitado por 15 min. A ME restante foi alimentada ao vaso durante um período de 2 horas a 85°C. Após a completitude da alimentação de monômeros a dispersão foi mantida a 85°C por 15 min, esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 39.5% e um diâmetro médio de partícula de 145 nm.

EXEMPLO 7. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 800 g, foi adicionada no vaso juntamente com 375 g de primeiro polímero do Exemplo 1 e ajustado para 25°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi

preparada pela mistura de 340 g de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de ácido etileno-

- 5 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,9g de t-BHP dissolvidos em 90 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,7 g de ácido isoascórbico dissolvidos em 90 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de alimentação de ME foi gradualmente
- 10 aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 180 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~65°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%)
- 15 foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 43,5% e um diâmetro médio de partícula de 117 nm.

- EXEMPLO 8. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI,
- 20 800 g, foi adicionada no vaso juntamente com 373 g de primeiro polímero do Exemplo 2 e ajustado para 25°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 340 g de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de versene a 1%
- 25 foram adicionados no vaso. 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,9 g de t-BHP dissolvidos em 90 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,7 g de ácido isoascórbico dissolvidos em 90 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de

alimentação de ME foi gradualmente aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 180 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~65°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 43,5% e um diâmetro médio de partícula de 148 nm.

EXEMPLO 9. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1000 g, foi adicionada no vaso juntamente com 377,8 g de primeiro polímero do Exemplo 3 e ajustado para 22°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 340 g de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de versene a 1% foram adicionados no vaso. 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,9 g de t-BHP dissolvidos em 90 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,7 g de ácido isoascórbico dissolvidos em 90 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/ min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de alimentação de ME foi gradualmente aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 180 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~65°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 40,9% e um diâmetro médio de partícula de 135 nm.

EXEMPLO 10. Formação de dispersão aquosa de partículas

poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 800 g, foi adicionada no vaso juntamente com 375 g de primeiro polímero do Exemplo 4 e ajustado para 25°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 340 g de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de versene a 1% foram adicionados no vaso. 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,9 g de t-BHP dissolvidos em 90 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,7g de ácido isoascórbico dissolvidos em 90 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/ min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de alimentação de ME foi gradualmente aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 180 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~65°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 40,3% e um diâmetro médio de partícula de 118 nm.

EXEMPLO 11. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 800 g, foi adicionada no vaso juntamente com 580 de núcleo de primeiro polímero de Exemplo 5 e ajustado para 25°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 280 g de água DI, 18,5 g de SDS, 11,2 g de MAA, 461,3 g de MMA, e 652,5 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de versene a 1% foram adicionados no vaso. 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,2 g de t-BHP dissolvidos em 80 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,25 g de ácido isoascórbico

dissolvidos em 80 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/ min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de alimentação de ME foi gradualmente aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 120 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~60°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 43,2% e um diâmetro médio de partícula de 173nm.

EXEMPLO 12. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 800 g, foi adicionada no vaso juntamente com 569,6 g de primeiro polímero do Exemplo 6 e ajustado para 25°C sob uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 280 g de água DI, 18,5 g de SDS, 11,2 g de MAA, 461,3 g de MMA, e 652,5 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% e 2 g de versene a 1% foram adicionados no vaso. 2 min mais tarde co-alimentação #1 consistindo de 3,2 g de t-BHP dissolvidos em 80 g de água DI, e co-alimentação #2 consistindo de 2,25 g de ácido isoascórbico dissolvidos em 80 g de água DI foram alimentados ao reator em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min mais tarde a alimentação de ME foi iniciada em uma vazão de 5,0 g/min. A vazão de alimentação de ME foi gradualmente aumentada de modo que a alimentação de ME terminasse em 120 min e a temperatura foi permitida subir sem qualquer aquecimento ou esfriamento externo. A temperatura no final da ME foi ~60°C. Com a completitude da alimentação de ME as co-alimentações foram continuadas por outros 30 min. Com a completitude das co-alimentações 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso.

A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 42,7% e um diâmetro médio de partícula de 247 nm.

EXEMPLO COMPARATIVO A. Formação de dispersão

5 aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no
Exemplo 1, água DI, 1000 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 90° sob
uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 340 g
de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de
BA. Com a temperatura do vaso em 90°C, uma solução de 4,4 g de SPS em
40 g de água DI foram adicionados no vaso. A seguir, 373 g de primeiro
10 polímero do Exemplo 2 foram adicionados no vaso. Iniciando com a
temperatura a 78°C a ME acima juntamente com uma solução de 1,0 g de SPS
em 90 g de água DI foram co-alimentados ao vaso durante um período de três
horas. A temperatura do vaso foi permitida subir para 85°C. Com a
completitude da alimentação de ME e da co-alimentação a batelada foi
15 mantida a 85°C por outros 15 m. 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram
adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A
dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 44,7% e um diâmetro médio de
partícula de 157 nm.

EXEMPLO COMPARATIVO B. Formação de dispersão

20 aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no
Exemplo 1, água DI, 1000 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 90° sob
uma atmosfera de nitrogênio. A ME foi preparada pela mistura de 340 g
de água DI, 22,0 g de SDS, 13,5 g de MAA, 553,5 g de MMA, e 783,0 g de
BA. Com a temperatura do vaso em 90°C, uma solução de 4,4 g de SPS em
25 40 g de água DI foram adicionados no vaso. A seguir, 377.8g de primeiro
polímero do Exemplo 3 foram adicionados no vaso. Iniciando com a
temperatura a 78°C a ME acima juntamente com uma solução de 1,0 g de SPS
em 90 g de água DI foram co-alimentados ao vaso durante um período de três
horas. A temperatura do vaso foi permitida subir para 85°. Com a

completitude da alimentação de ME e da co-alimentação a batelada foi mantida a 85°C por outros 15 min. 12 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 44,8% e um diâmetro médio de partícula de 144 nm.

EXEMPLO 13. Preparação de núcleos de polímero para preparação de primeiro polímero: Um núcleo de polímero de 66 MMA/34 MAA % p foi preparado de acordo com os ensinamentos dos Exemplos 1-16 da Patente U.S. de No. 6.020.435.

Núcleo #1 A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 31,9% p e um tamanho de partícula médio de 108 nm.

Núcleo #2 A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 31,8% p e um tamanho de partícula médio de 127 nm.

Núcleo #3 A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 30,8% p e um tamanho de partícula médio de 139 nm.

EXEMPLO 14. Preparação de primeiro polímero (neutralizado): Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1000 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Na água do vaso aquecida foram adicionados 3,7g de SPS em 30 g de água DI. Isto foi imediatamente seguido por 219,4g de Núcleo #1 (Exemplo 1). Uma solução de monômeros I (ME I), que foi preparada pela mistura de 70 g de água DI, 4,7g de SDS, 70,0 g de estireno, 61,6g de MMA, e 8,4g de MAA, foi adicionada no vaso durante um período de 60 min a 78°C. Com a completitude de ME I, uma segunda emulsão de monômeros (ME II) foi preparada pela mistura de 218,0 g de água DI, 9,3 g de SDS, 657,3 g de estireno, 12,6 g de MAA, 4,2 g de ácido graxo de óleo de linhaça, e 2,1g de ALMA. Emulsão de monômeros II (ME II) foi adicionada no vaso juntamente com uma mistura separada de 0,93 g de SPS dissolvido em 60 g de água DI durante 60 min. A temperatura da mistura reacional foi permitida

aumentar para 92°C. Com a completitude da ME II e da co-alimentação, 22 g de uma solução de sulfato de ferro a 0,1% e versene a 1% em água foram adicionados no vaso. A seguir, uma terceira emulsão de monômeros (ME III) que foi preparada pela mistura de 54,0 g de água DI, 2,0 g de SDS, 168 g de estireno, e 2,0 g de 4-hidróxi TEMPO foi adicionada no vaso. Isto foi seguido pela adição de 500 g água DI quente (90°C). Com a temperatura do vaso a ~85°C, uma solução de 31,0 g de hidróxido de sódio a 50% dissolvidos em 600 g água DI quente foi adicionada no vaso durante 10 min. 10 min após a completitude da adição de hidróxido de sódio, uma solução de 1,0 g de SPS misturado com 20 g de água DI foi adicionada no vaso e a batelada foi mantida por 30 min a 85°C. A mistura reacional foi então esfriada para a temperatura ambiente e filtrada. O látex neutralizado final teve um teor de sólidos de 26,4% p, um diâmetro de partículas de 398 nm, e um pH de 8,3.

EXEMPLO 15. Preparação de primeiro polímero (não neutralizado): Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Na água do vaso aquecida foram adicionados 5,25 g de SPS dissolvidos em 30 g de água DI. Isto foi imediatamente seguido por 314,5 g de Núcleo #2 (Exemplo 1). A ME I, que foi preparada pela mistura de 100 g de água DI, 6,7g de SDS, 100 g de estireno, 88,0 g de MMA, e 12 g de MAA, foi adicionada no vaso durante um período de 60 min a 78°C. Com a completitude de ME I, uma ME II foi preparada pela mistura de 400 g de água DI, 18 g de SDS, 1179g de estireno, 18,0 g de MAA, 6 g de ácido graxo de óleo de linhaça, e 3,0 g de ALMA. ME II foi adicionada no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de SPS dissolvidos em 90 g de água DI durante 60 min. A temperatura da mistura reacional foi permitida aumentar para 92°C. Com a completitude da ME II e da co-alimentação, a mistura reacional foi mantida por 30 min a 85°C e então esfriada para a temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo formado. O

látex não neutralizado final teve um teor de sólidos de 39,9% p, um diâmetro médio de partícula de 375 nm, e um pH de 2,2.

EXEMPLO 16. Preparação de primeiro polímero (não neutralizado): Um primeiro polímero foi preparado usando 315,0 g de Núcleo #1 (Ex.13) seguindo o procedimento usado no Exemplo 15. O látex não neutralizado final teve um teor de sólidos de 39,8% p, um diâmetro médio de partícula de 315 nm, e um pH de 2,1.

EXEMPLO 17. Preparação de primeiro polímero (não neutralizado): Um primeiro polímero foi preparado usando 315,0 g de Núcleo #3 (Ex. 13) seguindo o procedimento usado no Exemplo 15. O látex não neutralizado final teve um teor de sólidos de 40,1% p, um tamanho de partícula médio de 350 nm, e um pH de 2,2.

EXEMPLO 18. Preparação de primeiro polímero (não neutralizado): Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Na água do vaso aquecida foram adicionados 5,25 g de SPS dissolvidos em 30 g de água DI. Isto foi imediatamente seguido por 314,5 g de Núcleo #3 (Exemplo 13). A ME I, que foi preparada de acordo com o Exemplo 3, foi adicionada no vaso durante um período de 60 min a 78°C. Com a completitude de ME I, a ME II foi preparada de acordo com o Exemplo 3. ME II foi adicionada no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de SPS dissolvidos em 90 g de água DI durante 60 min. A temperatura da mistura reacional foi permitida aumentar para 92°C. Com a completitude da ME II e da co-alimentação, a mistura reacional foi mantida por 30 min a 85°C e então esfriada para a temperatura ambiente e filtrada. O látex não neutralizado final teve um teor de sólidos de 40,0% p, um diâmetro médio de partícula de 380 nm, e um pH de 2,2.

EXEMPLO 19. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI,

700 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85° sob uma atmosfera de nitrogênio. 1704g de primeiro polímero do Exemplo 14 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 60°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 378g de MMA, e 522g de BA. Com a temperatura do vaso em 60°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações, incluindo uma solução de 2,3 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 1,8g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI, foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso durante 120 min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi mantida a 60°C no decorrer da duração da alimentação de ME. Com a completude da alimentação de ME, as soluções de co-alimentação foram continuadas por outros 30 min. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 34,8% p, e um diâmetro médio de partícula de 526 nm.

EXEMPLO 20. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 700 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 85°C sob uma atmosfera de nitrogênio. 1704g de primeiro polímero do Exemplo 14 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 50°C. Uma ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 378 g de MMA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 50°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturada com 2g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações, incluindo uma solução de 2,3 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 1,8g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI, foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5g/min. 2 min após o início das soluções de co-

alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso durante 120 min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi mantida a 50° no decorrer da duração da alimentação de ME. Com a completitude da alimentação de ME, as soluções de co-alimentação foram
 5 continuadas por outros 30 min. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 35,5% p, e um tamanho de partícula médio de 493nm.

EXEMPLO 21. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Exemplo 20 foi repetido, exceto que água DI, 700 g, foi
 10 adicionada no vaso e aquecida para 76°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Após 1704 g do polímero do Ex. 14 terem sido adicionados no vaso a temperatura foi ajustada para 40°C. A temperatura do vaso foi mantida a 40-44°C no decorrer da duração da alimentação de ME. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 34,6%, e um tamanho de partícula médio de 508 nm. O
 15 coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 0,89.

EXEMPLO 22. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Exemplo 20 foi repetido, exceto que água DI, 700 g, foi
 20 adicionada no vaso e aquecida para 66°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Após 1704 g do polímero do Ex. 14 terem sido adicionados no vaso a temperatura foi ajustada para 30°C. A temperatura do vaso foi permitida aumentar para 58°C no decorrer da duração da alimentação de ME. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 34,5%, e um tamanho de partícula médio de 490 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk
 25 (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 1,07.

EXEMPLO 23. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água

DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturado com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 68°C. A seguir, 900 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38,3%, e um diâmetro médio de partícula de 446 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 0,92.

EXEMPLO 24. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 30°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 30°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1%

misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 72°C. A seguir, 900 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g /min até completitude.

15 Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38.5%, e um diâmetro médio de partícula de 461 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 0,85.

EXEMPLO 25. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 40°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 40°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-

alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-

5 alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de

10 ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 73°C. A seguir, 900 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g /min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido

15 de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38,5%, e um diâmetro médio de partícula de 466 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-

20 Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 0,83.

EXEMPLO 26. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura

25 foi ajustada para 50°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 50°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturado com 80 g de

água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturado com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 77°C. A seguir, 900 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38,4%, e um diâmetro médio de partícula de 466 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 0,63.

EXEMPLO 27. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 60°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 60°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturado com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido

isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 79°C. A seguir, 900 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g /min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38,5%, e um diâmetro médio de partícula de 461 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 1,44. Contudo, este filme de polímero mostrou evidência de porosidade ou de encobrimento a seco. Porosidade foi confirmada por umectação do filme polimérico com Isopar L. Encobrimento diminuiu no filme polimérico sob a área umectada por Isopar L.

EXEMPLO COMPARATIVO C. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 de primeiro polímero de Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 85°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso a 85°C, uma solução de 2,7 g de SPS misturados com 90 g de água DI foi adicionada no vaso durante um

período de 2 horas juntamente com a ME previamente preparada. A temperatura do vaso foi mantida a 85°C no decorrer da duração da alimentação de ME. Com a completitude de 85% da ME, sem interrupção da ME ou da co-alimentação, 900 g de água quente foram adicionados no vaso
 5 juntamente com 32 g de hidróxido de amônio. Após os 15% restantes de ME e de co-alimentação terem sido alimentados ao vaso, a reação foi mantida por 15 min a 85°C. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 39,1%, e um diâmetro médio de partícula de 519 nm. O coeficiente de
 10 espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) não pôde ser determinado porque o polímero não formou um filme adequado quando seco.

EXEMPLO 28. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 15 foram adicionados no vaso e a temperatura
 15 foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-
 20 alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-
 25 alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 68°C. A seguir, 900 g

água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As
5 soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 37,2%, e um diâmetro médio de partícula de 530 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que
10 é 1,39.

EXEMPLO 29. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 350 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 30°C sob uma atmosfera de nitrogênio. 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 16 foram adicionados no
15 vaso e a temperatura foi ajustada para 19°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 378 g de MMA, e 522 g de BA. Desta ME, 227,5 g foram removidos e adicionados em um recipiente separado. Então, 7,2 g de MAA foram adicionados em 227,5 g de ME removidos. Esta ME adicional foi chamada de ME2. Com a temperatura do
20 vaso em 19°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,3 g de t-BHP misturados com 75 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 1,80 g de ácido isoascórbico misturados com 75 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma
25 vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, ME2 previamente preparada foram adicionadas no vaso em uma vazão de 5 g/min. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME2. Quando a alimentação de ME2 alcançou a completitude, 32 g de hidróxido de amônio foram adicionados no vaso. A ME original foi

então alimentada ao vaso em uma vazão de 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 2 min. A seguir, 600 g água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. Os 15% restantes da alimentação de ME foram
5 então adicionados no vaso de uma vez. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 37.6%, e um diâmetro médio de partícula de 471 nm. O coeficiente de
10 espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de polímero seco e foi verificado que é 1,24.

EXEMPLO 30. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 18 foram adicionados no vaso e a temperatura
15 foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de MMA, 9,0 g de MAA, e 522 g de BA. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-
alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g
20 de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-
alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A
25 temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 68°C. A seguir, 800 g

água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A alimentação de ME foi então continuada em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As

5 soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 39,4%, e um diâmetro médio de partícula de 505 nm. O coeficiente de espalhamento de Kubelka-Munk (S/Mil) foi medido sobre o filme de

10 polímero seco e foi verificado que é 1,52.

EXEMPLO 31. Formação e avaliação das composições aquosas de revestimento:

Composições de revestimento incluindo os seguintes ingredientes foram preparadas.

15 **Tabela 31.1** Composições aquosas de revestimento

Material	Peso (g)
TI-PURE™ R-746	43,0
Dispersão aquosa de partículas poliméricas	89,81
TERGITOL™ 15 S-40	0,40
COLLOID™ 643	0,40
TEXANOL™	2,92
NATROSOL™ 250 MHR (3%)	40,0
Água	19,63

Tabela 31.2. Avaliação das composições aquosas de revestimento secas

Exemplo de dispersão aquosa #	Fricções em tinta
7	1083
8	1110
9	1515
10	1603
11	1343
12	1253
Comp.A	715
Comp.B	1025

As composições aquosas de revestimento secas incluindo a dispersão aquosa de partículas poliméricas de Exemplos 7-12 da invenção exibem integridade de filme superior conforme medida pela resistência à

fricção em relação aos revestimentos correspondentes incluindo as dispersões aquosas, Exemplos Comparativos A e B.

EXEMPLO 32. Formulação e avaliação de composições aquosas de revestimento:

- 5 Composições aquosas incluindo os seguintes ingredientes foram preparadas.

Tabela 32.1 Composições aquosas de revestimento

Material	Peso (g)
TI-PURE™ R-746	43,0
Dispersão aquosa de partículas poliméricas	98,61
TERGITOL™ 15-S-40	0,40
COLLOID™ 643	0,40
TEXANOL™	2,66
NATROSOL™ 250 MHR (3%)	47,0
Água	3,15

Tabela 32.2. Avaliação de exemplos e de composições aquosas de revestimento secas

Exemplo de dispersão aquosa #	Densidade seca		Fricções w/Tex ^a
	S/Mil	g/cm ³	
19	sem filme	0,986	598
20	sem filme	0,8679	705
21	0,89	0,8806	655
22	1,07	0,8876	700
23	0,92	1,0135	
24	0,85	1,0194	1067
25	0,83	1,0042	962
26	0,63	1,0075	923
27	1,44*	1,0092	832 [^]
Comp. C	sem filme	1,0756	813 [^]
28	1,39	0,9337	908
29	1,24	0,94	506
30 [@]	1,52	0,8994	821

*porosidade

[^] filmes insatisfatórios; fricções enganosas.

[@] formulado com 2% TEXANOL™.

^a dados de fricção para composições aquosas de revestimento usando os exemplos em formulações de acordo com o Ex. 32.

- 10 As composições aquosas de revestimento secas incluindo a

dispersão aquosa de partículas poliméricas de Exemplos 19-30 da invenção exibiram densidade seca inferior, e em consequência disto economias em massa de polímero e de energia para preparar o polímero com um nível útil de integridade de filme conforme medida pela resistência à fricção em relação aos revestimentos correspondentes incluindo a dispersão aquosa, Exemplo Comparativo C.

EXEMPLO 33. Formulação e avaliação de composição aquosa de revestimento de tinta de tráfego: Uma dispersão aquosa de partículas poliméricas desta invenção (33,3% em peso de primeiro polímero e 66,7% de segundo polímero encapsulador possuindo $T_g=10^\circ\text{C}$) (Exemplo 33) e um agente aglutinante de tinta de tráfego comercial (Ex. Comp. D) foram formulados em uma tinta de tráfego de secagem rápida como na Tabela 33.1

Tabela 33.1 - Composições de tinta de tráfego

Ingrediente	Comp, Ex, D	Exemplo 33
Agente aglutinante de endurecimento rápido FASTRACK™ 3427 da Rohm & Haas Company, Philadelphia, PA	455,8	0
Dispersão aquosa de partículas poliméricas	0	482,4
Hidróxido de amônio, 28%	0	3,9
Poliamina, aquosa 26,5% (como descrito em US 5.804.627)	0	8,8
Dispersante TAMOL™ 901 (30%) (sal de amônio de um polieletrólito) da Rohm & Haas Company	7,1	5,6
Tensoativo acetilênico SURFYNOL™ CT-136 da Air Products & Chemicals, Inc., Allentown, PA	2,8	2,8
Desespumante DREWPLUS™ L-493 da Drew Chemical Company, Kearny, NJ	5,5	5,5
Dióxido de titânio TI-PURE™ R-900 da E.I. DuPont de Nemours & Company, Wilmington, DE	100,0	49,8
Carbonato de cálcio OMYACARB™-5 da Omya Inc., Proctor, VT	760,2	789,4
Após 15 min, adicionado		
Metanol	30,0	0
Solvente TEXANOL® éster-álcool da Eastman Chemicals, Kingsport, TN	29,9	13,1
Espessante NATROSOL® 250HR(2%) da Aqualon, Inc, Wilmington, DE	6,7	22,0
Água	8,6	2,8

A tinta de tráfego do Exemplo 33 foi formulada com cerca da

metade do nível de dióxido de titânio da tinta de tráfego comparativa (Ex. Comp. D) e ainda exibiu encobrimento melhorado e refletância total como mostrado na Tabela 33.2.

Tabela 33.2 - Avaliação de tinta de tráfego seca

Teste	Ex. Comp. D	Ex. 33
Encobrimento por razão de contraste	0,90	0,95
Refletância total	86,0	88,5

5 EXEMPLO COMPARATIVO D. Exemplo 8 de Patente U.S. de No. 4.427.836 foi reproduzido. O fator de encobrimento de BCOP verificado foi 0,038.

10 EXEMPLO COMPARATIVO E. Exemplo #1 de Patente U.S. de No. 6.139.961 foi reproduzido. O fator de encobrimento de BCOP verificado foi 0,060.

15 EXEMPLO 34. Preparação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1200 g de água DI são adicionados no vaso e aquecidos para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. 5,25g de persulfato de sódio dissolvidos em 30 g de água DI são adicionados no vaso aquecido. Isto é imediatamente seguido pela adição de 314,5g de Núcleo #3 (Ex. 13). Preparar a emulsão de monômeros (ME I) pela misturação de 100 g de água DI, 6,7g de SDS (23%), 100,0 g de estireno, 88,0 g de metacrilato de metila, e 12,0 g de ácido metacrílico e adicionar no vaso durante um período de 60 min em uma temperatura de 78°C. Com a completude de ME I,

20 preparar uma segunda emulsão de monômeros (ME II) pela misturação de 400 g de água DI, 18,0 g de SDS(23%), 1182g de estireno, 18,0 g de ácido metacrílico, e 6,0 g de ácido graxo de óleo de linhaça (LOFA). Adicionar a emulsão de monômeros II (ME II) no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de persulfato de sódio dissolvidos em 90 g de água DI

25 durante 60 min. Permitir que a temperatura da mistura reacional aumente para 92°C. Com a completude da ME II e da co-alimentação, manter a mistura reacional por 30 min a 85°C. Esfriar a batelada para uma temperatura

ambiente e filtrar para remover qualquer coágulo formado. O látex final não neutralizado possuirá um teor de sólidos de ~40,0%, um tamanho de partícula médio de ~380 nm, e um pH de ~2,2.

- EXEMPLO 35. Preparação de primeiro polímero: Usando o
- 5 mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1200 g de água DI são adicionados no vaso e aquecidos para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. 5,25g de persulfato de sódio dissolvidos em 30 g de água DI são adicionados no vaso aquecido. Isto é imediatamente seguido pela adição de 314,5g de Núcleo #3 (Ex. 13). Preparar a emulsão de monômeros (ME I) pela misturação de 100 g
- 10 de água DI, 6,7g de SDS(23%), 100,0 g de estireno, 88,0 g de metacrilato de metila, e 12,0 g de ácido metacrílico e adicionar no vaso durante um período de 60 min em uma temperatura de 78°C. Com a completitude de ME I, preparar uma segunda emulsão de monômeros (ME II) pela misturação de 400 g de água DI, 18,0 g de SDS(23%), 1181,4g de estireno, 18,0 g de ácido metacrílico, 6,0 g de ácido graxo de óleo de linhaça (LOFA) e 0,6g de
- 15 ALMA. Adicionar a emulsão de monômeros II (ME II) no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de persulfato de sódio dissolvidos em 90 g de água DI durante 60 min. Permitir que a temperatura da mistura reacional aumente para 92°C. Com a completitude da ME II e da co-alimentação,
- 20 manter a mistura reacional por 30 min a 85°C. Esfriar a batelada para uma temperatura ambiente e filtrar para remover qualquer coágulo formado. O látex final não neutralizado possuirá um teor de sólidos de ~40,0%, um tamanho de partícula médio de ~380 nm, e um pH de ~2,2.

- EXEMPLO 36. Preparação de primeiro polímero: Usando o
- 25 mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1200 g de água DI são adicionados no vaso e aquecidos para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. 5,25g de persulfato de sódio dissolvidos em 30 g de água DI são adicionados no vaso aquecido. Isto é imediatamente seguido pela adição de 314,5g de Núcleo #3 (Ex. 13). Preparar monômero ME I pela misturação de 100 g de água DI, 6,7g

de SDS(23%), 100,0 g de estireno, 88,0 g de metacrilato de metila, e 12,0 g de ácido metacrílico e adicionar no vaso durante um período de 60 min a temperatura de 78°C. Com a completitude de ME I, preparar uma segunda emulsão de monômeros (ME II) pela mistura de 400 g de água DI, 18,0 g de SDS(23%), 582,0 g de estireno, 18,0 g de ácido metacrílico, 6,0 g de ácido graxo de óleo de linhaça (LOFA) e 600,0 g de BGDMA. Adicionar a emulsão de monômeros II (ME II) no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de persulfato de sódio dissolvidos em 90 g de água DI durante 60 min. Permitir que a temperatura da mistura reacional aumente para 92°C. Com a completitude do ME II e co-alimentação, manter a mistura reacional por 30 min a 85°C. Esfriar a batelada para uma temperatura ambiente e filtrar para remover qualquer coágulo formado. O látex final não neutralizado possuirá um teor de sólidos de ~40,0%, um tamanho de partícula médio de ~380 nm, e um pH de ~2,2.

EXEMPLO 37. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125g de primeiro polímero do Exemplo # 34 são adicionados no vaso e a temperatura é ajustada para 25°C. Preparar a ME pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2g de versene a 1% é adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI são ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada é adicionada no vaso em uma vazão de 5g/min. Não aplicar aquecimento externo na reação. A temperatura do vaso é permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 45min a vazão de alimentação de ME é aumentada

para 10 g/min. Com a completitude de 90% da alimentação de ME, parar a
 ME e as co-alimentações e manter a reação por 5 min. A temperatura da
 reação neste ponto será $\sim 72^{\circ}\text{C}$. A seguir, adicionar 900 g de água DI quente
 (90°C) no vaso. Continuar a alimentação de ME em uma vazão de 30 g/min
 5 até a completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de
 ME, adicionar 32 g de hidróxido de amônio (28%) no vaso. Manter a reação
 por 5 min. Continuar as soluções de co-alimentação em uma vazão de 1,0
 g/min até sua completitude. Esfriar a dispersão para 25°C e filtrar para
 remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada possuirá um teor de sólidos de
 10 $\sim 38,0\%$, e um tamanho de partícula médio de ~ 450 nm. O fator S/Mil será $> 0,1$ e o fator de colapso $< 0,5$.

EXEMPLO 38. Formação de dispersão aquosa de partículas
 poliméricas: Uma dispersão aquosa é preparada seguindo o procedimento do
 Exemplo 37, mas substituindo 1125g de um primeiro polímero feito pelo
 15 Exemplo 35. A dispersão filtrada terá um teor de sólidos de $\sim 38,0\%$, e um
 tamanho de partícula médio de ~ 450 nm. O fator S/Mil será $> 0,1$ e o fator de
 colapso $< 0,5$.

EXEMPLO 39. Formação de dispersão aquosa de partículas
 poliméricas: Uma dispersão aquosa é preparada seguindo o procedimento do
 20 Exemplo 37, mas substituindo 1125 g de um primeiro polímero feito pelo
 Exemplo 36. A dispersão filtrada terá um teor de sólidos de $\sim 38,0\%$, e um
 tamanho de partícula médio de ~ 450 nm. O fator S/Mil será $> 0,1$ e o fator de
 colapso $< 0,5$.

EXEMPLO 40. Formação de dispersão aquosa de partículas
 25 poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125g de
 primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura
 foi ajustada para 25°C . A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água
 DI, 15,0 g de SDS, 369 g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico,
 e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C , uma

solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturado com 2g de versene a 1% foram adicionados no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturado com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturado com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min, a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 72°C. A seguir, 600 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. 2 g de um inibidor, 4-hidróxi TEMPO, foram adicionados em ME restante e esta mistura foi alimentada ao vaso em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) misturado com 30 g de água DI foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41.2%, e um tamanho de partícula médio de 485 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,43 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,39. Neste exemplo, quando 20% da ME haviam sido adicionados no vaso, foi retirada uma alíquota da mistura reacional. Análise cromatográfica a gás desta alíquota determinou que a mistura reacional continha 1,6% em peso de monômeros não polimerizados, baseado no peso da mistura de reação total quando a alíquota foi retirada.

EXEMPLO 41. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o

procedimento do Exemplo 40, exceto que o primeiro polímero foi adicionado no vaso e ajustado para 40°C. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,2%, e um tamanho de partícula médio de 495 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,40 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,43.

5 EXEMPLO 42. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 40, exceto que o primeiro polímero foi adicionado no vaso e ajustado para 50°C. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,3%, e um tamanho de partícula médio de 498 nm. O fator de encobrimento
10 de BCOP foi 0,37 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,39.

EXEMPLO 43. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 40 exceto que o primeiro polímero foi adicionado no vaso e ajustado para 60°C. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de
15 41,2%, e um tamanho de partícula médio de 505 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,18 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,65.

EXEMPLO COMPARATIVO 44. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no
20 vaso e a temperatura foi ajustada para 78°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 78°C, uma solução de 3,0 g de persulfato de sódio misturado com 30 g de água DI foram adicionados no vaso. A seguir, a ME previamente preparada
25 foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min e uma solução de 1,0 g de persulfato de sódio misturado com 60 g de água DI foram adicionados no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. A temperatura do vaso foi permitida aumentar para 83°C no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 45 min, a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completude de

85% da alimentação de ME e completitude da co-alimentação de catalisador, a alimentação de ME foi interrompida e a reação foi mantida por 5 min. Uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturada com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A temperatura da reação neste ponto foi 83°C. A
5 seguir, 600 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. 2 g de um inibidor, 4-hidróxi TEMPO, foram adicionados em ME restante e esta mistura foi alimentada ao vaso em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) misturado com 30 g de água DI foram adicionados no vaso.
10 A reação foi mantida por 5 min. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,0 g de t-BHP misturado com 50 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 1,0 g de ácido isoascórbico misturado com 50 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 1,0 g/min até completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover
15 qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41.4%, e um tamanho de partícula médio de 501 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,05 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,60.

EXEMPLO COMPARATIVO 45. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no
20 Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 17 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 189 gramas of metacrilato de metila, 180,0 g de estireno, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1%
25 misturado com 2 g de versene a 1% foram adicionados no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME

previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 40 min a vazão de alimentação da ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 62°C. A seguir, 900 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. A porção restante da ME foi então adicionada no vaso em uma vazão de 30 g/min seguida pela adição de 32 g de hidróxido de amônio (28%). A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 38,1%, e um tamanho de partícula médio de 546 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi $< 0,1$. Neste exemplo, quando 20% da ME haviam sido adicionados no vaso, foi retirada uma alíquota da mistura reacional. Análise cromatográfica a gás desta alíquota determinou que a mistura reacional continha 6,5% em peso de monômeros não polimerizados, baseado no peso de mistura reacional total quando a alíquota foi retirada.

EXEMPLO 46. Preparação de primeiro polímero: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, água DI, 1200 g, foi adicionada no vaso e aquecida para 89°C sob uma atmosfera de nitrogênio. Na água do vaso aquecida foram adicionados 5,25 g de persulfato de sódio dissolvidos em 30 g de água DI. Isto foi imediatamente seguido por 314,5 g de núcleo #3 (Ex. 13). Uma solução de monômeros (ME I) que foi preparada pela mistura de 100 g de água DI, 6,7 g de SDS, 100,0 g de estireno, 88,0 g de metacrilato de metila, e 12,0 g de ácido metacrílico foram adicionados no vaso durante um período de 60 min a temperatura de 78°C. Com a completitude de ME I, uma segunda emulsão de monômeros (ME II) foi preparada pela mistura de

400 g de água DI, 18,0 g de SDS (23%), 1170 g de estireno, 18,0 g de ácido metacrílico, 6,0 g de ácido graxo de óleo de linhaça (LOFA), e 21,8 g de divinil-benzeno (55% ativo). Emulsão de monômeros II (ME) foi adicionada no vaso juntamente com uma mistura separada de 1,3 g de persulfato de sódio dissolvidos em 90 g de água DI durante 60 min. A temperatura da mistura reacional foi permitida aumentar para 92°C. Com a completitude da ME II e da co-alimentação, a mistura reacional foi mantida por 30 min a 85°C e então esfriada para a temperatura ambiente e filtrada para remover qualquer coágulo formado. O látex não neutralizado final teve um teor de sólidos de 40,0%, um tamanho de partícula médio de 375 nm, e um pH de 2,2.

EXEMPLO 47. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 46 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturado com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 45 min, a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 72°C. A seguir, 600 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. 2

g de um inibidor, 4-hidróxi TEMPO, foram adicionados em ME restante e esta mistura foi alimentada ao vaso em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) misturados com 30 g de água DI foram
5 adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,2%, e um tamanho de partícula médio de 489 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi
10 0,54 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,06. Neste exemplo, quando 20% da ME haviam sido adicionados no vaso, foi retirada uma alíquota da mistura reacional. Análise cromatográfica a gás desta alíquota determinou que a mistura reacional continha 1,0% em peso de monômeros não polimerizados, baseado no peso de mistura reacional total quando a alíquota foi retirada.

15 EXEMPLO 48. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 47, exceto que o primeiro polímero foi adicionado no vaso e ajustado para 50°C. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,3%, e um tamanho de partícula médio de 490 nm. O fator de encobrimento
20 de BCOP foi 0,53 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,11.

EXEMPLO 49. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 47 exceto que o primeiro polímero foi adicionado no vaso e ajustado para 60°C. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de
25 41,4%, e um tamanho de partícula médio de 487 nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,55 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,13.

EXEMPLO 50. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa foi preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 44 acima, exceto que 1125 g de o primeiro

polímero preparado em Ex. 46 foi usado. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,5%, e um tamanho de partícula médio de 503nm. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,51 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,34.

- 5 EXEMPLO 51. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 46 foram adicionados no vaso e a temperatura foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 189 gramas de metacrilato de metila,
- 10 180,0 g de estireno, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de
- 15 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi
- 20 permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME de três horas. Com a completitude da alimentação de ME, as co-alimentações foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 61°C. A seguir, 600 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. Então, 32 g de hidróxido de amônio (28%)
- 25 foram adicionados no vaso e a reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 46,1%, e um tamanho de partícula médio de 495 nm. O fator de

encobrimento de BCOP foi 0,40 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,90. Neste exemplo, quando 20% da ME haviam sido adicionados no vaso, foi retirada uma alíquota da mistura reacional. Análise cromatográfica a gás desta alíquota determinou que a mistura reacional
 5 continha 6,3% em peso de monômeros não polimerizados, baseado no peso de mistura reacional total quando a alíquota foi retirada.

EXEMPLO 52. Formação de dispersão aquosa bimodal de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 46 foram adicionados no vaso
 10 juntamente com 125 g de outro primeiro polímero de Exemplo 3 e a temperatura foi ajustada para 25°C. A ME foi preparada pela misturação de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 369 g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 522 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g
 15 de versene a 1% foi adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI foram ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente
 20 preparada foi adicionada no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não houve aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso foi permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 45 min, a vazão de alimentação de ME foi aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações
 25 foram interrompidas e a reação foi mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto foi 67°C. A seguir, 600 g de água DI quente (90°C) foram adicionados no vaso. 2 g de um inibidor, 4-hidróxi TEMPO, foram adicionados em ME restante e esta mistura foi alimentada ao vaso em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da

alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) misturado com 30 g de água DI foram adicionados no vaso. A reação foi mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação foram então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão foi então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada teve um teor de sólidos de 41,0%. Foi verificado que a dispersão possui 2 modos de tamanho de partícula. O modo grande possuiu um tamanho de 471 nm enquanto que foi verificado que modo pequeno foi de 99 nm com uma razão em peso de 81% grande / 19% pequeno. O fator de encobrimento de BCOP foi 0,50 com um fator de estabilidade de BCOP de 0,14.

EXEMPLO 53. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Usando o mesmo equipamento como no Exemplo 1, 1125 g de primeiro polímero do Exemplo 46 são adicionados no vaso e a temperatura ajustado para 25°C. A ME é preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 171 g de acrilato de 2-etil-hexila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 720 g de acrilato de butila. Com a temperatura do vaso em 25°C, uma solução de 20 g de sulfato de ferro a 0,1% misturados com 2 g de versene a 1% é adicionada no vaso. A seguir, co-alimentações incluindo uma solução de 2,8 g de t-BHP misturados com 80 g de água DI, juntamente com uma solução separada de 2,0 g de ácido isoascórbico misturados com 80 g de água DI são ambas adicionadas no vaso em uma vazão de 0,5 g/min. 2 min após o início das soluções de co-alimentação, a ME previamente preparada são adicionados no vaso em uma vazão de 5 g/min. Não há aquecimento externo aplicado na reação. A temperatura do vaso é permitida aumentar no decorrer da duração da alimentação de ME. Após 45 min, a vazão de alimentação de ME é aumentada para 10 g/min. Com a completitude de 85% da alimentação de ME, a ME e as co-alimentações são interrompidas e a reação é mantida por 5 min. A temperatura da reação neste ponto será ~72°C. A seguir, 600 g de água DI quente (90°C) são adicionados no vaso. 2 g de um inibidor, 4-hidrôxi

TEMPO, são adicionados em uma ME restante e esta mistura é alimentada ao vaso em uma vazão de 30 g/min até completitude. Imediatamente após a completitude da alimentação de ME, 32 g de hidróxido de amônio (28%) misturados com 30 g de água DI são adicionados no vaso. A reação é mantida por 5 min. As soluções de co-alimentação são então continuadas em uma vazão de 1,0 g/min até sua completitude. A dispersão é então esfriada para 25°C e filtrada para remover qualquer coágulo. A dispersão filtrada terá um teor de sólidos de ~41,0%, e um tamanho de partícula médio de ~485 nm. O fator de encobrimento de BCOP será >0,1 com um fator de estabilidade de BCOP de <0,50.

EXEMPLO 54. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa é preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 53, exceto que a ME usada é preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 612 g de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 279 g de acrilato de butila. A dispersão filtrada terá um teor de sólidos de ~41,0%, e um tamanho de partícula médio de ~485 nm. O fator de encobrimento de BCOP será >0,1 com um fator de estabilidade de BCOP de <0,50.

EXEMPLO 55. Formação de dispersão aquosa de partículas poliméricas: Uma dispersão aquosa é preparada seguindo a receita e o procedimento do Exemplo 53, exceto que a ME usada é preparada pela mistura de 270 g de água DI, 15,0 g de SDS, 675 gramas de metacrilato de metila, 9,0 g de ácido metacrílico, e 216 g de acrilato de butila. A dispersão filtrada terá um teor de sólidos de ~41,0%, e um tamanho de partícula médio de ~485 nm. O fator de encobrimento de BCOP será >0,1 com um fator de estabilidade de BCOP de <0,50.

Tabela 55.1 mostra a temperatura de polimerização, em °C, quando uma dada quantidade de ME foi introduzida no vaso de reação nos Exemplos 40-45 e 4-51.

Tabela 55.1

	Ex. 40	Ex. 41	Ex. 42	Ex. 43	Ex. 44	Ex. 45	Ex. 47	Ex. 48	Ex. 49	Ex. 50	Ex. 51
% ME adicionada ao reator	Temperatura de reação										
0	25	40	50	60	78	25	25	50	60	78	25
10	37	47.5					37	56	64		
20	44	53	59	64	83	40	45	60	66	83	39
30											
40					83	52		69	72	83	52
50						59		72	72		56
60											
70						61					59
85	71	72	71	72	83	62	70	72	72	83	
90											
100											61

- EXEMPLO 56** Comparação de aglutinantes: São descritos filmes secos resultantes de duas formulações de revestimento pigmentadas, Formulação 1 e Formulação 2. Formulação 1 usa partículas de Exemplo 47 como aglutinante. Formulação 2 usa partículas de Dispersão X como aglutinante. As percentagens expressadas nesta comparação e na Tabela 56.1 são % em volume baseadas no volume combinado de aglutinante, pigmento, e diluente. TiO_2 e RopaqueTM Ultra são empregados como exemplos de pigmentos. CaCO_3 , sílica, e argila são utilizados como exemplos de diluentes.
- 5 O filme seco da Formulação 1 compreende 45% de partículas poliméricas do Exemplo 47, 5% de TiO_2 rutilo de grau de revestimento, e 50% de CaCO_3 possuindo um tamanho de partícula médio de 5 micrômetros. O filme seco da Formulação 2 compreende, em volume, baseado no volume total de aglutinante, pigmento, e diluente, 32% de partículas poliméricas de Dispersão X, 8% do mesmo TiO_2 usado na Formulação 1, e 60% do mesmo CaCO_3 empregado na Formulação 1. Dispersão X é uma dispersão aquosa de partículas poliméricas não-vazias possuindo um diâmetro médio de partícula de 489 nm formadas por polimerização em emulsão de uma mistura de monômeros consistindo de, em peso, 41% de metacrilato de metila, 58% de acrilato de butila, e 1% de ácido metacrílico. O filme seco da Formulação 1
- 15
- 20
- exibe opacidade igual a, ou maior do que a, do filme seco da Formulação 2.

Tabela 56.1 semelhantemente compara a opacidade de filmes secos resultantes das formulações usando o Exemplo 47 e a Dispersão X como agentes aglutinantes em vários níveis de pigmentos e diluentes.

Tabela 56.1 Opacidade de filmes das formulações usando os polímeros da invenção e não da invenção como aglutinantes.

Agente aglutinante usando os polímeros da invenção (Formulação 1)	Agente aglutinante não usando os polímeros da invenção (Formulação 2)
68% de Partículas de Exemplo 47, 5% de TiO_2 , 27% de Argila de 5 μm	57% de Partículas de Dispersão X, 8% de TiO_2 , 35% de Argila de 5 μm
79% de Partículas de Exemplo 47, 8% de TiO_2 , 13% de Argila de 5 μm	61% de Partículas de Dispersão X, 12% de TiO_2 , 27% de Argila de 5 μm
69% de Partículas de Exemplo 47, 6% de TiO_2 , 25% de Sílica de 2 μm	38% de Partículas de Dispersão X, 12% de TiO_2 , 50% de Sílica de 2 μm
51% de Partículas de Exemplo 47, 9% de TiO_2 , 40% de CaCO_3 de 5 μm	40% de Partículas de Dispersão X, 15% de TiO_2 , 45% de CaCO_3 de 5 μm
78% de Partículas de Exemplo 47, 7% de TiO_2 , 15% de CaCO_3 de 5 μm	40% de Partículas de Dispersão X, 15% de TiO_2 , 45% de CaCO_3 de 5 μm
79% de Partículas de Exemplo 47, 8% de TiO_2 , 13% de CaCO_3 de 5 μm	42% de Partículas de Dispersão X, 18% de TiO_2 , 40% de CaCO_3 de 5 μm
84% de Partículas de Exemplo 47, 10% de TiO_2 , 6% de Sílica de 2 μm	62% de Partículas de Dispersão X, 18% de TiO_2 , 20% de Sílica de 2 μm
87% de Partículas de Exemplo 47, 11% de TiO_2 , 2% de CaCO_3 de 5 μm	58% de Partículas de Dispersão X, 22% de TiO_2 , 20% de CaCO_3 de 5 μm
79% de Partículas de Exemplo 47, 13% de TiO_2 , 8% de CaCO_3 de 5 μm	68% de Partículas de Dispersão X, 22% de TiO_2 , 10% de CaCO_3 de 5 μm
73% de Partículas de Exemplo 47, 12% de TiO_2 , 15% de Argila de 5 μm	72% de Partículas de Dispersão X, 18% de TiO_2 , 10% de Argila de 5 μm
89% de Partículas de Exemplo 47, 11% de TiO_2	82% de Partículas de Dispersão X, 18% de TiO_2
70,5% de Partículas de Exemplo 47, 14,5% de TiO_2 , 15% de Argila de 5 μm	61% de Partículas de Dispersão X, 25% de TiO_2 , 15% de Argila de 5 μm
87,5% de Partículas de Exemplo 47, 12,5% de TiO_2	76% de Partículas de Dispersão X, 18% de TiO_2 , 6% Ropaque TM Ultra
76% de Partículas de Exemplo 47, 9% de TiO_2 , 15% de CaCO_3 de 8 μm	35% de Partículas de Dispersão X, 15% de TiO_2 , 40% de CaCO_3 de 8 μm , 10% de Ropaque TM Ultra
72% de Partículas de Exemplo 47, 8% de TiO_2 , 15% de CaCO_3 de 5 μm , 5% de Ropaque TM Ultra	35% de Partículas de Dispersão X, 15% de TiO_2 , 40% de CaCO_3 de 5 μm , 10% de Ropaque TM Ultra

Filmes secos resultantes das formulações de revestimento, tais como aqueles descritos para a Formulação 1, a Formulação 2, e na Tabela 56.1, tipicamente também compreenderão de 0,5% a 20% em volume, baseado no volume total do filme seco, de dispersantes, agentes coalescentes, solventes, desespumantes, espessantes, agentes umectantes, tensoativos, ceras, biocidas, pigmentos coloridos, e outros adjuvantes comumente encontrados

em revestimentos. As dispersões da invenção também podem ser usadas em formulações com polímeros aglutinantes não-vazios para obter variação de equilíbrios de características de aglutinação e opacidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão aquosa, caracterizada pelo fato de compreender partículas poliméricas, as partículas compreendendo:

5 de 10% a 80% em peso, baseado no peso polimérico total de partícula quando seca, de um primeiro polímero, o primeiro polímero compreendendo, quando seco, pelo menos um vazão possuindo um diâmetro de 100 nm a 1200 nm; e

10 de 20% a 90% em peso, baseado no peso das partículas poliméricas quando secas, de pelo menos um segundo polímero compreendendo, como unidades polimerizadas, pelo menos um monômero etilenicamente insaturado, o segundo polímero substancialmente encapsulando o primeiro polímero e possuindo uma Tg de -60°C a 50°C;

15 em que o segundo polímero é formado por uma polimerização de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado na presença do primeiro polímero, e ainda em que pelo menos 10% do segundo polímero é formado por polimerização em uma temperatura de 5°C a 65°C, a temperatura estando pelo menos 30°C abaixo da Tg calculada do primeiro polímero.

2. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente um polímero de 20 estágio de núcleo compreendendo, como unidades polimerizadas, de 5% a 100% em peso, baseado no peso do estágio, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico, e de 0% a 95% em peso, de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico, em que a dispersão aquosa possui um fator de encobrimento de BCOP de pelo menos 25 0,1.

3. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de compreender um fator de estabilidade de BCOP menor do que 0,5.

4. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que o primeiro polímero é formado por polimerização de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado e de 0% a 50%, baseado no peso total do primeiro polímero, de pelo menos um monômero multietilenicamente insaturado; e possui uma Tg de 50°C ou maior.

5. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de compreender um fator de estabilidade de BCOP menor do que 0,5.

6. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que em qualquer tempo (T) durante a polimerização de primeiros 20% do segundo polímero, não mais do que 6% em peso dos monômeros não polimerizados, baseado em um peso de mistura reacional total em um tempo (T) estão presentes em um vaso de reação.

7. Dispersão aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de adicionalmente compreender de 5% a 95% em peso, baseado em um teor polimérico total da dispersão, de partículas não-vazias compreendendo polímero possuindo uma Tg de -55°C a 50°C.

8. Composição aquosa de revestimento, caracterizada pelo fato de compreender partículas como definidas na reivindicação 1 possuindo uma Concentração Volumar de Pigmento de 0 a 85.

9. Processo para formar uma dispersão aquosa de partículas poliméricas, caracterizado pelo fato de compreender:

proporcionar uma dispersão aquosa de polímero em emulsão de multi-estágios compreendendo um polímero de estágio de núcleo e um primeiro polímero de estágio de casca, o polímero de estágio de núcleo compreendendo, como unidades polimerizadas, de 5% a 100% em peso, baseado no peso de um polímero de estágio de núcleo, de monômero monoetilenicamente insaturado hidrofílico, e de 0% a 95% em peso, baseado no peso de polímero de estágio de núcleo, de pelo menos um monômero

monoetilenicamente insaturado não-iônico, o primeiro polímero de estágio de casca possuindo uma Tg calculada de pelo menos 50°C e compreendendo, como unidades polimerizadas, pelo menos 50% em peso de monômero monoetilenicamente insaturado não-iônico;

- 5 formar um segundo polímero de estágio de casca encapsulando o primeiro polímero de estágio de casca por adição na dispersão aquosa de pelo menos um monômero monoetilenicamente insaturado e fazer com que pelo menos 10% do monômero monoetilenicamente insaturado polimerize, em uma temperatura de 5°C a 65°C, a temperatura estando pelo menos 30°C
- 10 abaixo da Tg calculada do primeiro polímero de estágio de casca, em uma presença de polímero de multi-estágios; e

 adicionar um agente de intumescimento na dispersão aquosa antes da, durante a, ou após a polimerização dos monômeros monoetilenicamente insaturados do segundo polímero de estágio de casca.

- 15 10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o agente de intumescimento é adicionado na dispersão em um tempo quando a dispersão compreende pelo menos 0,5% em peso, baseado no teor polimérico total de polímero na dispersão, de monômero não polimerizado sob condições nas quais não ocorre polimerização substancial
- 20 do monômero; e subsequente redução de um nível de monômero em pelo menos 50%.