

(11) Número de Publicação: **PT 1487906 E**

(51) Classificação Internacional:

C08J 5/00 (2007.10) **C08F 265/06** (2007.10)

C08F 230/08 (2007.10) **B29C 39/00** (2007.10)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2003.01.30**

(30) Prioridade(s): **2002.03.27 DE 10214436**

(43) Data de publicação do pedido: **2004.12.22**

(45) Data e BPI da concessão: **2007.10.31**
144/2007

(73) Titular(es):

BLANCO GMBH + CO KG

FLEHINGER STRASSE 59 D-75038

OBERDERDINGEN

DE

(72) Inventor(es):

ANDREAS HAJEK

THOMAS HECK

DE

DE

(74) Mandatário:

MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA

AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: **PASTA MOLDÁVEL E OBJECTOS DE PLÁSTICO PRODUZIDOS A PARTIR DA MESMA**

(57) Resumo:

RESUMO**"PASTA MOLDÁVEL E OBJECTOS DE PLÁSTICO PRODUZIDOS A PARTIR DA
MESMA"**

A invenção tem por objectivo criar pastas moldáveis endurecíveis, bem como objectos de plástico moldados produzidos a partir de tais pastas, com uma maior facilidade de limpeza comparativamente com as da técnica anterior. Para este fim, a invenção proporciona uma pasta moldável endurecível para a produção de objectos de plástico moldados, a qual contém um constituinte de metacrilato monomérico líquido e uma proporção de um material inorgânico em partículas compreendida entre 45% e 85% em peso, com base na pasta moldável, e contém ainda um constituinte monomérico hidrofóbico que possui pelo menos um organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado.

DESCRIÇÃO**"PASTA MOLDÁVEL E OBJECTOS DE PLÁSTICO PRODUZIDOS A PARTIR DA MESMA"**

A invenção diz respeito a uma pasta moldável endurecível para a produção de objectos de plástico moldados, a qual contém um componente de acrilato monomérico líquido e uma proporção de material inorgânico em partículas compreendida entre 45% e 85% em peso, com base na pasta moldável. A invenção também diz respeito a objectos de plástico moldados produzidos a partir da referida pasta moldada. Além disso, a invenção diz ainda respeito à utilização de organo-siloxanos funcionalizados com grupos insaturados enquanto componente monomérico da referida pasta moldável endurecível, que é útil para a preparação de objectos moldados para instalações sanitárias, em particular para lava-loiças e bancadas de cozinha.

Há diversas pastas moldáveis do tipo descrito descritas nas referências literárias, por exemplo, na patente de invenção alemã DE 24 49 656, bem como na patente de invenção europeia EP 0 361 101 ou no documento WO 95/23825. São utilizadas, em grande parte, para a produção de objectos de plástico moldados, em particular sob a forma de lava-loiças, bancadas de trabalho, lavatórios, banheiras, chuveiros, etc., e são caracterizadas por uma série de propriedades de utilização preferenciais.

No caso de objectos de plástico moldados utilizáveis na cozinha, em particular, a sua facilidade de limpeza é muito relevante.

Os objectos de plástico moldados anteriormente conhecidos, produzidos a partir de pastas moldáveis endurecíveis convencionais, exibem características de facilidade de limpeza satisfatórias.

No entanto, os objectos de plástico moldados, em particular os utilizados na cozinha, por exemplo, os lava-loiças, estão

constantemente a ser conspurcados com proteínas, amidos e gorduras, nódoas essas que têm de ser removidas com agentes de limpeza agressivos, tais como agentes desengordurantes. Para além de serem intoleráveis a nível ambiental, os agentes de limpeza agressivos modificam as propriedades superficiais dos objectos de plástico moldados e provocam fenómenos de envelhecimento que se manifestam, por exemplo, sob a forma de um objecto moldado com piores propriedades de facilidade de limpeza. As tensões térmicas e mecânicas provocadas, por exemplo, quando se coloca uma panela quente num lava-loiça, também provocam um efeito de envelhecimento que prejudica a facilidade de limpeza.

Sendo assim, há uma necessidade de se obter pastas moldáveis endurecíveis e objectos de plástico moldados, produzidos a partir destas, que exibam uma maior facilidade de limpeza.

De acordo com a presente invenção, este objectivo é atingido pelo facto de a referida pasta moldável compreender um componente monomérico hidrofóbico suplementar que contém pelo menos um organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado.

O documento DE 35 35 283 A1 descreve vernizes à base de resinas vinílicas e de poliéster insaturadas, os quais contêm poli-siloxanos funcionalizados com um grupo -Z-R-Q, em que o símbolo Z representa um grupo alquilo, o símbolo R representa um grupo poliéster e o símbolo Q representa, *inter alia*, um grupo insaturado, que lhes conferem um efeito anti-riscos. Nesta publicação não são descritos objectos de plástico moldados que são produzidos a partir de pastas moldáveis e que retêm a sua facilidade de limpeza quando sujeitos a tensões abrasivas, térmicas e mecânicas constantes.

Concluiu-se que a adição de organo-siloxanos funcionalizados com grupos insaturados à pasta moldável da invenção proporciona objectos de plástico moldados que possuem características de facilidade de limpeza distintamente superiores. Isto é

consequência do facto de os organo-siloxanos funcionalizados com grupos insaturados reduzir a energia de superfície dos referidos objectos de plástico moldados à base de um componente de acrilato monomérico líquido.

Quanto menor for a energia de superfície de uma superfície, tanto mais difícil será o seu humedecimento. Neste caso, as interacções que têm lugar entre as fases relevantes na fronteira entre as mesmas desempenha um papel importante. A energia de superfície (tensão superficial) pode ser subdividida numa componente polar e numa componente dispersiva. Um líquido polar, por exemplo, interage bastante com a componente polar da energia de superfície de uma superfície sólida, isto é, com as suas forças direccionais, ao passo que um líquido não polar, por exemplo, interage bastante com a componente dispersiva, isto é, com as forças não direccionais. A correlação entre a energia de superfície e as características de conspurcação é determinada pelo facto de a redução simultânea das componentes dispersiva e polar da energia de superfície resultar, geralmente, num fraco humedecimento dos objectos de plástico moldados, uma vez que a interacção dos agentes conspurcadores não polares e polares com o objecto de plástico moldado é reduzida (ajustamento hidrofóbico e oleofóbico da superfície do lava-loiça).

Surpreendentemente, concluiu-se que este melhor comportamento de limpeza se mantém, mesmo depois de se submeter o objecto moldado a um tratamento abrasivo intensivo. Supostamente, introduz-se, de uma forma praticamente homogénea, um organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado nas cadeias poliméricas da matriz polimérica em toda a extensão do objecto moldado.

Um outro efeito vantajoso das pastas moldáveis da invenção consiste no facto de, no caso de serem utilizados organo-siloxanos funcionalizados com grupos acrilato ou metacrilato e à base de derivados de organo-siloxanilo de éteres monovinílicos de alcanodiol, então serem produzidos objectos de plástico moldados com uma maior resistência à radiação UV, isto é, um

menor efeito de envelhecimento. Ao contrário do que sucede com os objectos de plástico moldados que são produzidos a partir de pastas moldáveis convencionais, cuja energia de superfície, e consequentemente a capacidade de humedecimento, aumenta sob a acção da radiação UV, a energia de superfície de um objecto de plástico moldado produzido a partir da pasta moldável da invenção, utilizando organo-siloxanos à base de derivados de organo-siloxanilo de éteres monovinílicos de alcanodiol que estão funcionalizados com grupos acrilato e/ou metacrilato, mantém-se praticamente constante ou pode mesmo diminuir, quer seja submetida ou não à acção de luz UV.

De preferência, os organo-siloxanos que são funcionalizados com um grupo insaturado compreendem um ou vários grupos etenilo, 1,1-etenodiilo ou 1,2-etenodiilo.

Vantajosamente, os organo-siloxanos adequados funcionalizados com um grupo etenilo ou 1,1-etenodiilo são organo-siloxanos que são funcionalizados com grupos acrilato ou metacrilato, uma vez que são altamente compatíveis com o componente de acrilato monomérico líquido da pasta moldável endurecível e são muito fáceis de introduzir nas cadeias poliméricas durante o endurecimento do objecto de plástico moldado. A expressão "componente acrilato" designa todos os ésteres de ácido propenóico, tais como os ésteres metílico ou etílico de ácido propenóico, e seus derivados, tais como acrilato de metilo ou etilo. A expressão "organo-siloxanos funcionalizados com acrilato" designa os organo-siloxanos que contêm um grupo acrilato.

De um modo conveniente, os organo-siloxanos funcionalizados com um grupo insaturado têm por base derivados de organo-siloxanilo de éteres monovinílicos de alcanodiol, em particular éter monovinílico de 1,4-butanodiol, sendo estes obtidos, de uma forma fácil e economicamente vantajosa, por hidrossililação catalisada com metais de transição dos derivados de organo-siloxanilo em éteres monovinílicos de alcanodiol, conforme descrito na patente de invenção europeia EP 0 819 719. Os

derivados de organo-siloxano funcionalizados com hidroxialquilo resultantes podem ser esterificados, por exemplo, com ácidos carboxílicos insaturados para formar organo-siloxanos funcionalizados com ligações duplas.

Normalmente, o teor em componente monomérico hidrofóbico está compreendido entre cerca de 0,1 e cerca de 15% em peso, em que as vantagens supramencionadas são apenas fracamente pronunciadas abaixo do limite inferior, ao passo que, acima do limite superior, não é observável nenhuma melhoria dos efeitos vantajosos supramencionados.

O teor preferível em componente monomérico hidrofóbico está compreendido entre 1 e 12% em peso. Os melhores resultados foram obtidos no intervalo entre 2 e 10% em peso, mas o intervalo mais preferível de teores em componente monomérico hidrofóbico, especialmente quando se toma em consideração os custos, está compreendido entre 3% e 8% em peso.

De um modo vantajoso, a pasta moldável de acordo com a invenção contém pelo menos um material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas, por exemplo, politetrafluoroetileno, fluoro-elastómeros à base de copolímeros de fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno, co-monómeros de polipropileno ou polipropileno, os quais fazem melhorar, por exemplo, as propriedades de resistência a panelas quentes, resistência à abrasão, a facilidade de limpeza e também o lustro do objecto de plástico moldado, ou elastómeros de silicone ou ácido silícico hidrofóbico, os quais melhoram as propriedades de resistência aos riscos, a resistência ao impacto e a resistência à abrasão do objecto de plástico moldado.

O teor em material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas está compreendido no intervalo entre cerca de 0,5% e cerca de 15% em peso, de preferência entre 1% e 10% em peso e mais preferencialmente entre 2% e 7% em peso.

Na realidade, o tamanho das partículas do material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas não é crítico, mas é recomendável

estabelecer um limite superior do tamanho das partículas ou do aglomerado de partículas de 500 μm , de tal modo que a adição deste material ao lado visível do objecto de plástico moldado que se pretende produzir não prejudique o seu aspecto. Para tamanhos médios de partículas $\leq 50 \mu\text{m}$, os materiais de grande qualidade óptica também não apresentam desvantagens.

Conforme referido antes, a invenção diz respeito a objectos de plástico moldados que são produzidos utilizando a pasta moldável endurecível supramencionada e em que, de preferência, há pelo menos uma camada superficial do lado visível do objecto moldado que é constituída pela pasta moldável de acordo com a invenção.

No caso de apenas a camada superficial do lado visível ser constituída pela pasta moldável endurecível de acordo com a invenção e a parte restante do objecto moldado ser constituída por outra pasta moldável, é recomendável que a camada superficial tenha uma espessura de 1 mm ou superior. Esta espessura de 1 mm da camada é suficiente para conferir ao objecto de plástico moldado todos os efeitos vantajosos descritos antes.

De preferência, o material hidrofóbico e/ou oleofóbico irá ser distribuído, de uma forma praticamente uniforme, pelas regiões constituídas pela pasta moldável.

Conforme descrito antes, a pasta moldável endurecível de acordo com a invenção é particularmente adequada para a produção de lava-loiças e bancadas de cozinha, visto que é apenas em tais circunstâncias que existem manchas persistentes causadas por gorduras, proteínas ou amido.

Finalmente, a invenção também diz respeito à utilização dos organo-siloxanos que são funcionalizados com grupos insaturados enquanto componente das pastas moldáveis endurecíveis utilizadas para a produção de objectos moldados em instalações sanitárias, em particular em lava-loiças e bancadas de cozinha, sendo tais organo-siloxanos funcionalizados preferencialmente utilizados em pastas moldáveis do tipo referido *supra*.

Seguidamente, descrever-se-ão mais minuciosamente estas e outras vantagens da presente invenção, tomando como referência os exemplos.

Segue-se uma descrição preliminar dos diversos métodos de ensaio para a determinação da qualidade superficial dos objectos de plástico moldados produzidos de acordo com a invenção.

1. Energia de superfície

A energia de superfície (tensão superficial) objectos sólidos é determinada por meio de uma análise do contorno das gotas, utilizando um goniómetro 'G10/DAS10', comercializado por Krüss, para medir o ângulo de contacto. Para tal, coloca-se gotas de uma solução polar (água) e de uma solução não polar (di-iodometano), cujas tensões superficiais são conhecidas, sobre a superfície limpa de uma peça de ensaio. Mede-se as gotas para se determinar o ângulo de contacto θ (figura 1), sendo este o ângulo a que a linha de contorno se encontra com o substrato. As medições do ângulo de contacto pelo menos de dois líquidos de ensaio irão fazer com que seja possível deduzir a energia de superfície dos objectos sólidos.

A correlação entre as fases observáveis (sólido (s), líquido (l)), as correspondentes tensões superficiais σ_s e σ_l , a tensão superficial na interface entre sólido e líquido (σ_{sl}) e o ângulo de contacto observável θ da gota, são expressos pela equação seguinte, formulada por Young:

$$\sigma_s = \sigma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (1)$$

A tensão de cada fase na interface pode ser subdividida numa componente polar (p) e numa componente dispersiva (d). A componente polar é caracterizada por interacções de tipo dipolo-dipolo, ligações por pontes de hidrogénio ou interacções ácido de Lewis/base de Lewis. A componente dispersiva compreende interacções de van der Waals. O ângulo de contacto é definido como sendo o ângulo progressivo assumido entre o líquido de

ensaio (1) com componentes polar e dispersiva conhecidas σ_1^p e σ_1^d e a superfície sólida (s). Para tal, coloca-se uma gota sobre a superfície sólida e expande-se continuamente por introdução de fluido de medição, sem se remover a agulha oca utilizada para se introduzir o líquido na gota. Em primeiro lugar, o ângulo de contacto aumenta proporcionalmente ao tamanho da gota, ao passo que a área de superfície húmida se mantém inalterada. Num determinado tamanho, a gota começa a expandir-se sobre a superfície sólida com um ângulo de contacto constante. O ângulo de contacto de uma gota que se mantém constante enquanto se adiciona líquido é o ângulo progressivo. A adição de líquido é interrompida antes de se efectuar a medição, para se eliminar a pressão do fluido na agulha oca. O ângulo de contacto é então determinado com os meios de medição ópticos supramencionados.

De acordo com Owens, Wendt, Rabel e Kaeble, as equações $\sigma_1 = \sigma_1^d + \sigma_1^p$ e $\sigma_s = \sigma_s^d + \sigma_s^p$ proporcionam a relação seguinte:

$$\sigma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\left(\sqrt{\sigma_s^d \cdot \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \cdot \sigma_l^p}\right) \quad (2)$$

Utilizando a relação (2) e a equação (1), é possível descrever o $\cos\theta$ através da seguinte equação do estado energético superficial:

$$\cos\theta = f(\sigma_s, \sigma_s^d, \sigma_1, \sigma_1^d) \quad (3)$$

A substituição da relação (2) na equação (1) e subsequente conversão proporciona uma equação rectilínea, a partir de cuja intersecção do declive com o eixo se determina as componentes polar e dispersiva da energia de superfície de uma superfície sólida através da medição do ângulo progressivo, por exemplo, de água e di-iodometano, cujos valores de σ_1 , σ_1^d e σ_1^p estão registados na literatura.

2. Ensaio de irradiação com UV

O ensaio de irradiação com UV é efectuado de acordo com a norma DIN ISO 4892-2A, utilizando o dispositivo de teste 'XT

1200 LM' comercializado por Atlas. As condições de ensaio individuais utilizadas foram as seguintes:

Fonte de luz: arco de xénon
Sistema de filtração: 3 Suprax
Intensidade de irradiação: 60 W/m^2 , entre 300 e 400 nm
Ciclo de ensaio: 102 minutos de irradiação e 18 minutos de irradiação, com pulverização de água
Período total de ensaio: 777 horas
Temperatura padrão na ausência de luz: $65^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$
Temperatura ambiente da amostra: $38^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$
Humidade relativa: $65\% \pm 5\%$

A irradiação com UV aplicada à peça de ensaio durante o ensaio corresponde a uma dose anual na Europa Central de $1,538 \text{ MJ/m}^2$ (por detrás de janelas de vidro, com humedecimento constante da superfície com água).

3. Ensaio de limpeza

Em conjunto com a atribuição de uma classificação à facilidade de limpeza ou, por outras palavras, à tendência para manchar do objecto de plástico moldado preparado, aplica-se um lote de sujidade de modelo sintético, após o que se limpa a sujidade sob condições definidas.

O lote de sujidade modelo utilizado tem a constituição seguinte:
7% em peso de "Spezialschwarz 4", negro-de-carvão (Degussa AG)
40% em peso de óleo de processamento 310 (ESSO AG)
17% em peso de Arlypon DV, éster de glicerol de ácidos gordos C8 (Grünau Illertissen GmbH)
36% em peso benzina, p.e. $65^\circ\text{C}/100^\circ\text{C}$ (Fluka: 12270)

4. Pré-tratamento abrasivo

Distribui-se sobre a peça de ensaio 6 g de óxido de alumínio com um intervalo de tamanho de partículas entre $63 \mu\text{m}$ e $200 \mu\text{m}$ (óxido de alumínio 90 activo, neutro, comercializado por

Merck, Alemanha). Utilizando uma esponja redonda humedecida, aplica-se esta quantidade de óxido de alumínio à superfície da peça de ensaio, com movimentos rotativos uniformes a 60 r.p.m. sob uma carga de 4 kg. Interrompe-se o procedimento após a 100^a ou a 250^a revolução. Remove-se o lote de sujidade modelo da superfície que se pretende testar utilizando um dispositivo de limpeza, tal como ilustrado esquematicamente na figura 2. A seguir, descrever-se-á resumidamente a montagem experimental.

Coloca-se uma balança 12 sob uma plataforma elevatória 10, à qual se pode fixar a peça de ensaio (não representada).

Coloca-se uma agitadora 14 de velocidade variável junto da montagem de plataforma elevatória 10 e balança 12, de tal forma que o seu veio do motor 16 fique posicionado verticalmente sobre o centro da balança 12. Nas condições de ensaio, fixa-se uma esponja redonda 18 à extremidade inferior livre do veio do motor 16 e liga-se ao referido veio 16 de um modo não rotativo.

Durante a realização do ensaio de limpeza, sobe-se a balança, utilizando a plataforma elevatória, até a esponja atingir um peso de 4 kg.

Procedimento de ensaio

Coloca-se 0,3 g do lote de sujidade modelo, constituído pelos ingredientes descritos antes, sobre um vidro de relógio e espalha-se uniformemente sobre a zona de ensaio (cerca de 10 cm²) com o auxílio de um pincel saturado com sujidade, por pinceladas horizontais e verticais sobrepostas. Deixa-se em repouso durante um período de 60 minutos. Depois lava-se a superfície com água quente até já não se conseguir remover mais negro-de-carvão. A seguir, enxagua-se com água desmineralizada e seca-se ao ar. Considera-se que a diferença de cor corresponde à sujidade residual. A peça de ensaio não processada constitui sempre a referência. Faz-se observar que o valor de referência deve ser medido para cada peça de ensaio individual, uma vez que os valores de cor das peças de ensaio podem ser ligeiramente diferentes.

Procedimento de limpeza

As peças de ensaio manchadas são limpas com 10 movimentos circulares (a uma velocidade de 60 r.p.m.) sob uma carga de 4 kg. Para este fim, utiliza-se 6 g do agente de limpeza 'Blanco Clean' (teor mineral do agente de limpeza: 21,5%, comercializado por BLANCO, Alemanha). Efectua-se a limpeza utilizando uma esponja nova de poros finos humedecida com um diâmetro de cerca de 8 cm. Após a limpeza, lava-se bem a zona de ensaio, enxagua-se com água desmineralizada e seca-se ao ar. Mede-se a mancha residual como sendo a diferença de cor face à peça de ensaio não processada e apresenta-se sob a forma de valor ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{(L_{\text{referência}} - L_{\text{amostra}})^2 + (a_{\text{referência}} - a_{\text{amostra}})^2 + (b_{\text{referência}} - b_{\text{amostra}})^2} \quad (4)$$

Calcula-se a mancha residual [% RS] a partir dos valores ΔE , antes e depois da limpeza das superfícies em questão, do modo seguinte:

$$RV = \frac{\Delta E_{\text{limpo}}}{\Delta E_{\text{sujo}}} \cdot 100 \quad (5)$$

Seguidamente, ilustra-se a invenção mais minuciosamente, tomando como referência os exemplos e exemplos de comparação.

Exemplo 1 de comparação

Dissolve-se 2,0 kg de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) de tipo convencional, com um peso molecular PM compreendido entre 50000 e 250000, em 8,0 kg de metacrilato de metilo (MMA) e adiciona-se a esta solução um agente de desenformação (35 g de ácido esteárico, comercializado por Merck, Alemanha) e um agente de reticulação (200 g de trimetacrilato de trimetilenopropano, comercializado por Agomer, Alemanha). Obtém-se um xarope relativamente viscoso.

A este xarope adiciona-se então 28 kg de uma areia de quartzo (silanizada), na qual cada grão tem um núcleo constituído praticamente por quartzo e uma superfície constituída praticamente por α -cristobalite (EP 0 716 097 B1. ACQ, comercializada por

Quarzwerke, Alemanha) e que se encontra presente com um intervalo de tamanhos de partículas entre 100 μm e 500 μm . A seguir, adiciona-se uma dispersão de pigmento branco constituída por 1,4 kg do xarope descrito antes, 1,3 kg de outro agente de reticulação (dimetacrilato de bisfenol-A-etoxilato, comercializado por Akzo Nobel Chemical, Alemanha) e 2,3 kg de um pigmento branco (óxido de titânio(IV), comercializado por Kemira, Finlândia).

Procede-se então à adição de peróxidos (60 g de Peroxan BCC, 120 g de Peroxan LP e 10 g de Peroxan TB, todos comercializados por Pergan, Alemanha) à mistura anterior, seguindo-se o endurecimento da pasta moldável em moldes adequados (lava-loiça).

As peças de ensaio dos lava-loiças são manchadas, com e sem pré-tratamento (ver *supra*), depois são limpas nas condições definidas (ver *supra*) e determina-se a mancha residual que permanece sobre a superfície por fotometria fotoelétrica.

Mede-se uma peça de ensaio do lava-loiça antes e depois da irradiação com UV para se determinar a energia de superfície global e as suas componentes polar e dispersiva. Além disso, as peças de ensaio são manchadas antes e depois da irradiação com UV e com e sem pré-tratamento abrasivo (ver *supra*), utilizando um lote de sujidade modelo sintético, depois são limpas em condições definidas (ver *supra*) e a mancha residual sobre a superfície é determinada por fotometria fotoelétrica.

a) Peça de ensaio antes da irradiação com UV

Energia de superfície:	43,28 mN/m
- componente dispersiva:	40,44 mN/m
- componente polar:	2,84 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	12%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	11%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	11%

b) Peça de ensaio depois da irradiação com UV

Energia de superfície:	45,99 mN/m
- componente dispersiva:	25,33 mN/m
- componente polar:	20,66 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	16%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	8%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	7%

Exemplo 2 de comparação

Na mistura do exemplo 1 de comparação dispersa-se 0,60 kg de PTFE micropulveriforme (SST-2; comercializado por Shamrock, d = cerca de 12,5 μm).

Depois adiciona-se peróxidos e submete-se a pasta moldável a endurecimento em moldes adequados (lava-loiça), conforme descrito no exemplo 1 de comparação.

Mede-se uma peça de ensaio do lava-loiça antes e depois da irradiação com UV para se determinar a energia de superfície global e as suas componentes polar e dispersiva. Além disso, as peças de ensaio são manchadas antes e depois da irradiação com UV e com e sem pré-tratamento abrasivo, utilizando um lote de sujidade modelo sintético, depois são limpas em condições definidas e a mancha residual sobre a superfície é determinada por fotometria fotoelétrica.

a) Peça de ensaio antes da irradiação com UV

Energia de superfície:	43,34 mN/m
- componente dispersiva:	38,87 mN/m
- componente polar:	4,47 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	5%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	7%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	6%

b) Peça de ensaio depois da irradiação com UV

Energia de superfície:	43,97 mN/m
- componente dispersiva:	30,42 mN/m
- componente polar:	13,55 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	13%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	6%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	5%

Exemplo 1

À mistura do exemplo 1 de comparação adiciona-se 0,70 kg de um oligo-siloxano funcionalizado com acrilato (Tegomer V-Si 7255; comercializado por Goldschmidt AG, Alemanha). Depois adiciona-se peróxidos e submete-se a pasta moldável a endurecimento em moldes adequados (lava-loiça), conforme descrito no exemplo 1 de comparação.

Mede-se uma peça de ensaio do lava-loiça antes e depois da irradiação com UV para se determinar a energia de superfície global e as suas componentes polar e dispersiva. Além disso, as peças de ensaio são manchadas antes e depois da irradiação com UV e com e sem pré-tratamento abrasivo, utilizando um lote de sujidade modelo sintético, depois são limpas em condições definidas e a mancha residual sobre a superfície é determinada por fotometria fotoelétrica.

a) Peça de ensaio antes da irradiação com UV

Energia de superfície:	31,75 mN/m
- componente dispersiva:	28,35 mN/m
- componente polar:	3,40 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	4%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	5%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	4%

b) Peça de ensaio depois da irradiação com UV

Energia de superfície:	28,22 mN/m
- componente dispersiva:	22,94 mN/m
- componente polar:	5,28 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	12%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	6%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	6%

Exemplo 2

À mistura do exemplo 1 adiciona-se 0,73 kg de um oligo-siloxano funcionalizado com acrilato (Tegomer V-Si 7255; comercializado por Goldschmidt AG, Alemanha) e dispersa-se 0,62 kg de PTFE micropulveriforme (SST-2; comercializado por Shamrock, d = cerca de 12,5 μm). Depois adiciona-se peróxidos e submete-se a pasta moldável a endurecimento em moldes adequados (lava-loiça), conforme descrito no exemplo 1 de comparação.

Mede-se uma peça de ensaio do lava-loiça antes e depois da irradiação com UV para se determinar a energia de superfície global e as suas componentes polar e dispersiva. Além disso, as peças de ensaio são manchadas antes e depois da irradiação com UV e com e sem pré-tratamento abrasivo, utilizando um lote de sujidade modelo sintético, depois são limpas em condições definidas e a mancha residual sobre a superfície é determinada por fotometria fotoelétrica.

a) Peça de ensaio antes da irradiação com UV

Energia de superfície:	33,19 mN/m
- componente dispersiva:	32,88 mN/m
- componente polar:	0,31 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	7%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	4%

Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	4%
b) Peça de ensaio depois da irradiação com UV	
Energia de superfície:	32,71 mN/m
- componente dispersiva:	27,79 mN/m
- componente polar:	4,92 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	13%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	5%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	5%

Exemplo 3

À mistura do exemplo 1 de comparação adiciona-se 0,73 kg de um oligo-siloxano funcionalizado com acrilato (Tegomer V-Si 7255; comercializado por Goldschmidt AG, Alemanha) e dispersa-se 0,33 kg de um ácido silícico microdisperso hidrofóbico (TS 720; d = cerca de 20 nm; comercializado por Cabot). Depois adiciona-se peróxidos e submete-se a pasta moldável a endurecimento em moldes adequados (lava-loiça), conforme descrito no exemplo 1 de comparação.

Mede-se uma peça de ensaio do lava-loiça antes e depois da irradiação com UV para se determinar a energia de superfície global e as suas componentes polar e dispersiva. Além disso, as peças de ensaio são manchadas antes e depois da irradiação com UV e com e sem pré-tratamento abrasivo, utilizando um lote de sujidade modelo sintético, depois são limpas em condições definidas e a mancha residual sobre a superfície é determinada por fotometria fotoelétrica.

a) Peça de ensaio antes da irradiação com UV	
Energia de superfície:	37,95 mN/m
- componente dispersiva:	37,20 mN/m

- componente polar:	0,75 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	6%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	3%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	4%
b) Peça de ensaio depois da irradiação com UV	
Energia de superfície:	34,31 mN/m
- componente dispersiva:	24,60 mN/m
- componente polar:	9,72 mN/m
Mancha residual sem pré-tratamento abrasivo:	13%
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 100 ciclos:	Não determinado
Mancha residual com pré-tratamento abrasivo de 250 ciclos:	Não determinado

Quadro 1

	Exemplo 1 de comparação	Exemplo 2 de comparação	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Organo-siloxano funcionalizado	-	-	organo-siloxano funcionalizado com acrilato	organo-siloxano funcionalizado com acrilato	organo-siloxano funcionalizado com acrilato
Teor em material matricial [% em peso]	-	-	5,5	5,5	5,5
Material hidrofóbico e/ou oleofóbico	-	PTFE	-	PTFE	Ácido silícico hidrofóbico
Teor em material matricial [% em peso]	-	4,7	-	4,7	2,5
Antes da irradiação com UV					
Energia de superfície [mN/m]	43,28	43,34	31,75	33,19	37,95
Componente dispersiva [mN/m]	40,44	38,87	28,35	32,88	37,20
Componente polar [mN/m]	2,84	4,47	3,40	0,31	0,75
Ciclos de tratamento [rev,]	0	0	0	0	0
Mancha residual [%]	12	5	4	7	6
Ciclos de tratamento [rev,]	100	100	100	100	100
Mancha residual [%]	11	7	5	4	3
Ciclos de tratamento [rev,]	250	250	250	250	250
Mancha residual [%]	11	6	4	4	4

Quadro 2

	Exemplo 1 de comparação	Exemplo 2 de comparação	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Organo-siloxano funcionalizado	-	-	organo-siloxano funcionalizado com acrilato	organo-siloxano funcionalizado com acrilato	organo-siloxano funcionalizado com acrilato
Teor em material matricial [% em peso]	-	-	5,5	5,5	5,5
Material hidrofóbico e/ou oleofóbico	-	PTFE	-	PTFE	Ácido silícico hidrofóbico
Teor em material matricial [% em peso]	-	4,7	-	4,7	2,5
Depois da irradiação com UV					
Energia de superfície [mN/m]	45,99	43,97	28,22	32,71	34,31
Componente dispersiva [mN/m]	25,33	30,42	22,94	27,79	24,60
Componente polar [mN/m]	20,66	13,55	5,28	4,92	9,72
Ciclos de tratamento [rev,]	0	0	0	0	0
Mancha residual [%]	16	13	12	13	13
Ciclos de tratamento [rev,]	100	100	100	100	100
Mancha residual [%]	8	6	6	5	não determinado
Ciclos de tratamento [rev,]	250	250	250	250	250
Mancha residual [%]	7	5	6	5	não determinado

No quadro 1 e no quadro 2 estão agrupados os resultados obtidos por análise da energia de superfície e das características de limpeza de uma peça de ensaio dos exemplos 1 e 2 de comparação e de uma peça de ensaio dos exemplos 1 a 3, respectivamente, antes e depois da irradiação com UV.

Uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação possui uma energia de superfície 43,28 mN/m antes da irradiação com UV, tendo uma componente dispersiva de 40,44 mN/m e uma componente polar de 2,84 mN/m. A peça de ensaio que não foi submetida a pré-tratamento abrasivo exibe, após o ensaio de limpeza, uma mancha residual de 12% e as peças de ensaio submetidas a um pré-tratamento abrasivo de 100 e 250 ciclos exibem, respectivamente, manchas residuais de 11% cada uma. Após a irradiação com UV, com uma dosagem de irradiação de 1538 MJ/m², uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação possui, comparativamente com a peça de ensaio não exposta, uma energia de superfície superior de 45,99 mN/m, tendo uma componente dispersiva de 25,33 mN/m e uma componente polar de 20,66 mN/m. As propriedades de limpeza de uma tal peça de ensaio são distintamente piores do que as de uma peça de ensaio não exposta, possuindo uma mancha residual de 16% após o teste de limpeza. A facilidade de limpeza das peças submetidas a pré-tratamento abrasivo e irradiadas sofreu, comparativamente com as peças de ensaio submetidas a pré-tratamento abrasivo e não expostas, um aumento bastante visível de 8% (100 ciclos de tratamento) e de 7% (250 ciclos de tratamento), respectivamente.

Comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação, uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 2 de comparação possui um teor suplementar de 4,7% em peso de PTFE micropulveriforme, o qual tem uma influência relativamente pequena sobre a energia de superfície da peça de ensaio, mas provoca uma diminuição na componente dispersiva da energia de superfície e um correspondente aumento na sua

componente polar. Comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação, uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 2 de comparação exibe uma facilidade de limpeza distintamente melhor, independentemente do pré-tratamento abrasivo. A irradiação com UV numa dose de irradiação de 1538 MJ/m^2 provoca apenas um ligeiro aumento da energia de superfície, mas altera marcadamente a proporção entre as suas componentes dispersiva e polar a favor da componente polar. Uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 2 de comparação possui, após a irradiação com UV no ensaio de limpeza, uma mancha residual que é muito mais intensa do que a de uma peça de ensaio não exposta e que é nitidamente menos intensa nas peças de ensaio submetidas a pré-tratamento abrasivo.

Comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação, uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 contém uma proporção suplementar de 5,5% em peso de organo-siloxano funcionalizado com acrilato e possui, comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 ou 2 de comparação, uma energia de superfície nitidamente reduzida, em particular a sua componente dispersiva, associada a uma facilidade de limpeza distintamente superior, antes e depois do pré-tratamento abrasivo. A irradiação da peça de ensaio com UV, numa dose de irradiação de 1538 MJ/m^2 , provoca uma redução da energia de superfície e uma alteração da proporção entre as suas componentes dispersiva e polar a favor da componente polar, e a peça de ensaio, quando é submetida ao ensaio de limpeza, exibe uma mancha residual muito mais intensa, a qual é nitidamente menos intensa quando se efectua o pré-tratamento abrasivo.

Comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1, uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 2 contém uma proporção suplementar de 5,5% em peso de organo-siloxano funcionalizado com acrilato e 4,7% em peso de um PTFE micropulveriforme e possui, comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 ou 2 de comparação, uma energia

de superfície nitidamente reduzida, no que concerne às suas componente dispersiva e polar, associada a uma facilidade de limpeza distintamente superior, antes e depois do pré-tratamento abrasivo. A irradiação da peça de ensaio com UV, numa dose de irradiação de 1538 MJ/m^2 , provoca uma redução ligeira da energia de superfície, mas uma alteração evidente entre as suas componentes dispersiva e polar a favor da componente polar. A irradiação com UV provoca uma redução na facilidade de limpeza da peça de ensaio, a qual, no entanto, é menos pronunciada em peças de ensaio submetidas a pré-tratamento abrasivo.

Comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 de comparação, uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 3 contém uma proporção suplementar de 5,5% em peso de organo-siloxano funcionalizado com acrilato e 2,5% em peso de um ácido silícico hidrofóbico e possui, comparativamente com uma peça de ensaio de acordo com o exemplo 1 ou 2 de comparação, uma energia de superfície nitidamente reduzida, no que concerne às suas componente dispersiva e polar, associada a uma facilidade de limpeza distintamente superior, antes e depois do pré-tratamento abrasivo. A irradiação da peça de ensaio com UV, numa dose de irradiação de 1538 MJ/m^2 , provoca uma redução da energia de superfície global, mas uma alteração evidente entre as suas componentes dispersiva e polar a favor da componente polar, e proporciona uma peça de ensaio com uma facilidade de limpeza deficiente.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente destina-se apenas à conveniência do leitor. Não constitui parte do documento de patente Europeia. Mesmo tendo tomado um enorme cuidado na compilação das referências, não podem ser excluídos erros ou omissões, pelo que o EPO renuncia a todas as responsabilidades que daí possam advir.

Documentos de patente citados na descrição

- DE 2449656 [0002]
- EP 0361101 A [0002]
- WO 9523825 A [0002]
- DE 3535283 A1 [0008]
- EP 0819719 A [0015]
- EP 0716097 B1 [0046]

Lisboa, 05/12/2007

REIVINDICAÇÕES

1. Pasta moldável endurecível para a produção de objectos de plástico moldados com um componente de acrilato monomérico líquido e uma proporção de um material inorgânico em partículas compreendida entre 45% e 85% em peso, com base na pasta moldável, caracterizada pelo facto de a referida pasta moldável também compreender um componente monomérico hidrofóbico que contém pelo menos um organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado.
2. Pasta moldável de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo facto de o referido organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado ser um organo-siloxano funcionalizado com um grupo etenilo, 1,1-etenodiilo e/ou 1,2-etenodiilo.
3. Pasta moldável de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo facto de o referido organo-siloxano funcionalizado com um grupo etenilo ser um organo-siloxano funcionalizado com acrilato.
4. Pasta moldável de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizada pelo facto de o referido organo-siloxano funcionalizado com um grupo 1,1-etenodiilo ser um organo-siloxano funcionalizado com metacrilato.
5. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo facto de o referido organo-siloxano funcionalizado com um grupo insaturado se basear num derivado de organo-siloxanilo de éter monovinílico de alcanodiol.
6. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo facto de o referido organo-siloxano

funcionalizado com um grupo insaturado se basear num derivado de organo-siloxanilo de éter monovinílico de 1,4-butanodiol.

7. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo facto de o teor em componente monomérico hidrofóbico estar compreendido entre cerca de 0,1% e cerca de 15% em peso.
8. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo facto de o teor em componente monomérico hidrofóbico estar compreendido entre 1% e 12% em peso.
9. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo facto de o teor em componente monomérico hidrofóbico estar compreendido entre 2% e 10% em peso e de preferência entre 3% e 8% em peso.
10. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo facto de a referida pasta moldável também compreender pelo menos um material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas.
11. Pasta moldável de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo facto de o referido material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas ser politetrafluoroetileno, um fluoro-elastómero à base de copolímero de fluoreto de vinilideno-hexafluoropropileno, polipropileno, copolímeros de polipropileno, ácido silícico hidrofóbico ou um elastómero de silicone.
12. Pasta moldável de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo facto de o teor em material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas estar compreendido entre cerca de 0,5% e cerca

de 15% em peso, de preferência entre 1% e 10% em peso e mais preferencialmente entre 2% e 7% em peso.

13. Pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 10 a 12, caracterizada pelo facto de o material hidrofóbico e/ou oleofóbico em partículas exibir um tamanho de partículas ou do aglomerado de partículas $<500\ \mu$ e de preferência um tamanho médio $\leq 50\ \mu\text{m}$.
14. Objecto de plástico moldado, produzido utilizando uma pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 13.
15. Objecto de plástico moldado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de haver pelo menos uma camada superficial da face visível do referido objecto moldado que é constituída pela pasta moldável definida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13.
16. Objecto de plástico moldado de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo facto de a referida camada superficial da face visível ter uma espessura de 1 mm ou superior.
17. Objecto de plástico moldado de acordo com uma qualquer das reivindicações 14 a 16, caracterizado pelo facto de o referido material hidrofóbico e/ou oleofóbico ser distribuído, de uma forma praticamente homogénea, pelas regiões constituídas pela referida pasta moldável.
18. Objecto de plástico moldado de acordo com uma qualquer das reivindicações 14 a 17, caracterizado pelo facto de o referido objecto moldado ser um lava-loiça ou uma bancada de cozinha.

19. Utilização de organo-siloxanos funcionalizados com pelo menos um com um grupo insaturado como componente monomérico em pastas moldáveis endurecíveis, utilizáveis para a produção de objectos moldados de instalações sanitárias, em particular lava-loiças e bancadas de cozinha.
20. Utilização de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo facto de a pasta moldável ser uma pasta moldável de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 13.

Lisboa, 05/12/2007

FIG.1

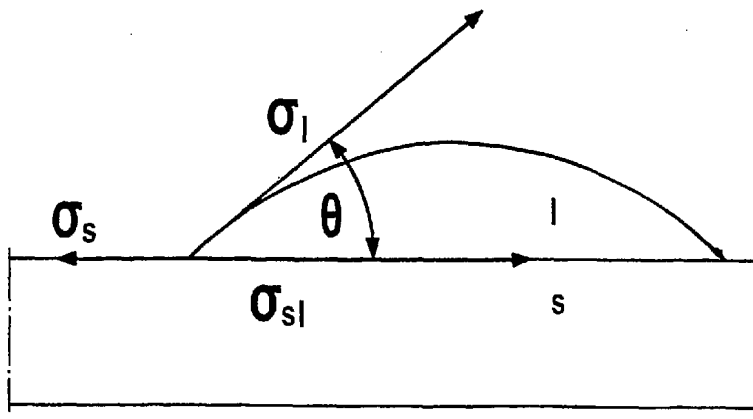


FIG.2

