



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112015005680-6 B1



(22) Data do Depósito: 18/09/2013

(45) Data de Concessão: 21/09/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSO, MÉTODO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO

(51) Int.Cl.: C09D 151/00; C08F 285/00; C08F 265/06.

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2012 US 61/702,421.

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

(72) Inventor(es): EDWARD LAFLEUR; PARTHA S. MAJUMDAR; EDWIN HUGH NUNGESSER.

(86) Pedido PCT: PCT US2013060261 de 18/09/2013

(87) Publicação PCT: WO 2014/047089 de 27/03/2014

(85) Data do Início da Fase Nacional: 13/03/2015

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSO, MÉTODO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO. Uma composição de revestimento aquoso incluindo: certas primeiras partículas poliméricas sólidas tendo um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 (μm) e certas segundas partículas poliméricas sólidas tendo uma T_g calculada compreendida entre -60°C a 120°C e um diâmetro médio de partícula de 50 nm a 500 nm; em que a razão de peso seco das primeiras partículas poliméricas sólidas para as segundas partículas poliméricas sólidas é de 0,15:1 a 10:1; e a composição de revestimento aquoso que é proporcionada inclui menos do que 10% em volume de partículas inorgânicas diluentes. É também proporcionado um revestimento tendo uma razão de brilho espelhado a 85° para brilho espelhado a 20° igual ou maior do que 33 formada a partir da composição de revestimento aquoso.

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSO, MÉTODO PARA FORNECER UM REVESTIMENTO, E, REVESTIMENTO”

[001] Esta invenção refere-se a uma composição de revestimento aquoso, um método para proporcionar um revestimento da mesma, e um revestimento polimérico pigmentado transparente ou possuindo um perfil de brilho particular. Em particular, esta invenção refere-se a uma composição de revestimento aquoso incluindo: primeiras partículas poliméricas sólidas selecionadas a partir do grupo que consiste em: partículas de copolímero da composição de multiestágios graduadas de índice de refração (grin) com um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 μm ; partículas de copolímero de multiestágios possuindo um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 μm e um núcleo emborachado, o núcleo que tem uma temperatura de transição vítreia calculada (T_g) de 20°C ou menos; e misturas das mesmas; e, segundas partículas poliméricas sólidas que tem uma T_g calculada compreendida entre -60°C a 120°C e um diâmetro médio de partícula de 50 nm a 500 nm; em que a razão em peso seco das primeiras partículas poliméricas sólidas para as segundas partículas poliméricas sólidas é de 0,15:1 a 10:1; e a composição de revestimento aquoso compreende menos do que 10% em volume de partículas inorgânicas diluentes.

[002] Esta invenção refere-se a uma composição de revestimento aquoso polimérico que é útil para a formação de proteção, decorativa, artes gráficas ou revestimentos especiais. Esta invenção é especificamente útil para revestimentos que exigem um baixo brilho espelhado em ângulos baixos e um brilho espelhado muito alto em ângulos altos. Tipicamente, os revestimentos são formulados para fornecer tanto um brilho espelhado total elevado ou um brilho espelhado total baixo quando aplicados a um substrato, isto é, o brilho é tanto relativamente baixo a todos os ângulos especulares ou relativamente elevados em todos os ângulos especulares. Por exemplo, um revestimento de brilho tem tanto um elevado brilho a ângulos especulares a 20° e 85°,

enquanto que um revestimento liso tem tanto um brilho baixo a ângulos especulares de 20° e 85°. Em certos casos, revestimentos com brilhos intermediários, tais como, por exemplo, revestimentos de brilho de "casca de ovo" ou de "cetim", como são conhecidos na técnica, conferem brilho intermediário entre brilho e revestimentos lisos, mas eles não preenchem o perfil de brilho fornecido pela a presente invenção.

[003] A patente US No. 7.829.626 descreve revestimentos mates para couro incluindo um componente aglutinante e certas partículas de copolímero mais opacas com um diâmetro médio de 1 a 20 microns.

[004] O problema que resolvemos com a presente invenção é a capacidade de conseguir um revestimento que demonstra a combinação de muito baixo brilho espelhado em ângulos pequenos, tais como, por exemplo, 20° concorrentemente com muito alto brilho espelhado em ângulos elevados, tais como, por exemplo, 85°. Este perfil de brilho, isto é, a razão entre o brilho espelhado a um ângulo de 85° em relação ao brilho espelhado a um ângulo de 20°, tem uma aplicação significativa, por exemplo, em revestimentos que podem ser usados para criar os efeitos visuais duais de baixo brilho espelhado e alto brilho espelhado no mesmo revestimento. Neste caso, uma pessoa olhando para a parede pintada com uma composição de revestimento pigmentada da presente invenção numa direção normal (baixo ângulo) diria que a tinta de parede é mate, mas se a mesma pessoa olhou para a mesma parede pintada com a mesma composição da presente invenção de um ângulo diferente essa pessoa diria que esta pintura da parede é brilhante. O problema foi resolvido pela seleção de composições de revestimento incluindo tamanhos de partículas selecionados na ausência de níveis substanciais de partículas inorgânicas diluentes que apresentam efeitos secundários indesejáveis, tais como, por exemplo, uma sensação áspera ao toque e imagens refletidas nebulosas.

[005] Em um primeiro aspecto da presente invenção é proporcionada

uma composição de revestimento aquoso que compreende: partículas de copolímero da composição de multiestágios graduadas de índice de refração (grin) com um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 μm , partículas de copolímero de multiestágios possuindo um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 μm e um núcleo elástico tendo uma temperatura de transição vítreia calculada (T_g) de 20°C ou menos, e misturas das mesmas; e, segundas partículas poliméricas sólidas possuindo uma T_g calculada compreendida entre -60°C a 100°C e um diâmetro médio de partícula de 50 nm a 500 nm; em que a razão em peso seco das ditas primeiras partículas poliméricas sólidas para as ditas segundas partículas poliméricas sólidas é de 0,15:1 a 10:1; e a dita composição de revestimento aquoso compreende menos do que 10% em volume de partículas inorgânicas diluentes.

[006] Em um segundo aspecto da presente invenção é proporcionado um método para proporcionar um revestimento que compreende: (a) formar a dita composição de revestimento aquoso do primeiro aspecto da presente invenção; (b) aplicar a dita composição de revestimento a um substrato; e, (c) secagem, ou de permitir secar a dita composição de revestimento.

[007] Num terceiro aspecto da presente invenção é proporcionado um revestimento formado pelo método do segundo aspecto da presente invenção em que a razão entre o brilho especular a 85° ao brilho especular a 20° é igual a ou maior do que 33.

[008] A composição de revestimento aquosa da presente invenção inclui primeiras partículas poliméricas sólidas e segundas partículas poliméricas sólidas. Por "partículas poliméricas sólidas" entende-se aqui que as partículas poliméricas, quando secas, não incluem um ou mais espaços vazios.

[009] A composição de revestimento aquoso da presente invenção inclui primeiras partículas poliméricas sólidas selecionadas a partir do grupo que consiste em: partículas de copolímero da composição de multiestágios

graduadas de índice de refração (grin) com um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 µm, partículas de copolímero de multiestágios possuindo um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 µm e um núcleo elástico tendo uma temperatura de transição vítreia calculada (T_g) de 20°C ou menos, e misturas das mesmas. Por "aquosa" entende-se aqui que a fase contínua da composição é predominantemente água, de preferência mais do que 70% em peso de água; outros componentes opcionais da fase contínua são solventes solúveis em água, oligômeros, polímeros e afins.

[0010] As primeiras partículas poliméricas sólidas possuem um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 µm, preferencialmente de 0,80 a 0,90 µm. As partículas deste domínio de tamanho são importantes para a criação de uma excelente lisura da superfície que vai levar a um brilho espelhado muito elevado em grandes ângulos (85°). Neste aspecto uniformidade do tamanho de partícula e razão de aspecto de partículas são importantes. Primeiras partículas poliméricas sólidas com um diâmetro médio maior do que de 0,99 µm tenderá a projetar ainda mais para fora da superfície do revestimento, consequentemente, reduzir o brilho espelhado a um ângulo elevado. Embora um ângulo pequeno (20°) a difusão de luz é aumentada por partículas de multiestágios e de preferência partículas que possuem um índice de refração de gradiente ao longo das partículas. Primeiras partículas poliméricas sólidas com um diâmetro médio de menos do que 0,60 µm tenderá a produzir revestimentos de alto brilho, em vez dos que fornecem o perfil de brilho desejado.

[0011] De preferência, as primeiras partículas poliméricas sólidas são polímeros de multiestágios com, por exemplo, um núcleo-invólucro ou outra morfologia de multiestágios, tal como uma estrutura multilobal. Primeiras partículas poliméricas sólidas incluem uma fase de núcleo polimérico, e uma ou mais fases do invólucro polimérico e pode ser uma composição de índice de refração graduado (grin). O núcleo pode ser preparado a partir de uma

variedade de monômeros vinílicos, e pode ser um polímero semelhante à borracha ou vítreo. O núcleo pode ser preparado a partir da polimerização ou copolimerização de tais monômeros como diolefinas, por exemplo, butadieno ou isopreno; monômeros aromáticos de vinila, por exemplo, estireno ou cloroestireno; ésteres de vinila, por exemplo acetato de vinila ou benzoato de vinila; acrilonitrila; metacrilonitrila; ésteres de (met)acrilato, por exemplo, metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de fenila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de 2-etyl-hexila, e acrilato de benzila; cloreto de vinila; e outro monômero polimerizável por iniciação dos radicais livres. De preferência, as primeiras partículas poliméricas sólidas como descrito por seus componentes predominantes são partículas de copolímero acrílico de multiestágios, partículas de copolímero de vinila de multiestágios, partículas de polímero de olefina de multiestágios, partículas de polissiloxano de multiestágios, partículas de copolímero de borracha sintética de multiestágios, partículas de copolímero de uretano, partículas de copolímero enxertado dispersíveis em água, misturas das mesmas, suas combinações, e misturas das mesmas com (co)polímero reticulada de uma única fase. Particularmente preferidos são partículas de copolímero acrílico de multiestágios devido ao seu calor, umidade e estabilidade UV a um custo atraente.

[0012] Numa modalidade, as primeiras partículas poliméricas sólidas são polímeros de multiestágios tendo núcleos emborrachados, isto é, os polímeros de núcleo tendo uma T_g calculada de 20°C ou menos, ou, alternativamente, 10°C ou menos. Núcleos emborrachados podem incluir borrachas sintéticas ou naturais, ou, de preferência, borrachas acrílicas. Núcleos de borracha acrílica incluem copolímeros de acrilato de alquila, o grupo alquila possuindo de 2 a 8 átomos de carbono, copolimerizados com de 0 a 15% em peso, de preferência de 0 a 10% em peso, de um ou mais agentes de reticulação, com base no peso total de monômeros de núcleo, de 0 a 15% em peso, de preferência de 0 a 10%, de um ou mais reticuladores por enxerto,

com base no peso total de monômeros de núcleo, e de 0 a 50% em peso de um ou mais monômeros copolimerizáveis etilenicamente insaturados, com base no peso total de monômeros de núcleo. De um ou mais invólucros de polímero que rodeiam a borracha acrílica, a camada mais externa do invólucro é compatível com as segundas partículas poliméricas sólidas. O invólucro(s) pode compreender de 0 a 40% em peso das partículas de multiestágios.

[0013] Em polímeros do núcleo embrorrachado para as primeiras partículas poliméricas sólidas, o acrilato de alquila preferido é o t-BA ou n-BA. O monômero ou monômeros etilenicamente insaturados copolimerizáveis podem ser monômeros mono etilenicamente insaturados, tais como metacrilatos de alquila e arenos mono etilenicamente insaturados, por exemplo, estireno. Arenos etilenicamente insaturados, tal como aqui utilizado, incluem monômeros monoetilenicamente insaturados aromáticos tais como estireno, alquilestirenos, tais como metilestireno e etilestireno, outros vinilbenzenos substituídos em que os substituintes não interfiram com a polimerização, e monômeros de vinilo aromáticos policíclicos similares. O índice de refração do polímero do núcleo e da segunda partícula polimérica pode, opcionalmente, combinar exatamente para produzir uma composição quase completamente transparente.

[0014] Os monômeros de reticulação adequados para utilização no polímero de núcleo são geralmente monômeros insaturados di- ou polietilenicamente copolimerizáveis com os outros monômeros de núcleo, em que os grupos etilenicamente insaturados têm aproximadamente igual reatividade, tal como, por exemplo, divinilbenzeno (DVB); glicol di- e tri-(met)acrilatos, tais como, por exemplo, dimetacrilato de 1,4-butileno glicol, dimetacrilato de 1,2-etileno-glicol, e diacrilato de 1,6-hexanodiol; tri(met)acrilatos de triol, ftalato de dialila, e similares. Os monômeros de reticulação preferidos são os diacrilatos de butilenoglicol.

[0015] Monômeros de reticulação por enxerto adequados para

utilização no polímero de núcleo geralmente são monômeros di- ou polietenicamente insaturados copolimerizáveis com os outros monômeros do núcleo, e tendo suficientemente baixa reatividade de um dos grupos insaturados para permitir insaturação residual significativa a permanecer no polímero do núcleo, tal como, por exemplo, metacrilato de alila (ALMA), acrilato de alila, maleato de dialila, acriloxipropionato de alila e semelhantes. O monômero preferido de reticulação é ALMA.

[0016] Em redor do núcleo de uma partícula de polímero de multiestágios é um ou mais invólucros de polímero. Os polímeros de invólucro podem representar de cerca de 0,1 a cerca de 40%, de preferência, de cerca de 5 a cerca de 40%, e, mais preferencialmente, desde cerca de 15 a cerca de 35%, com base no peso total das partículas.

[0017] O polímero de invólucro exterior das primeiras partículas poliméricas sólidas de multiestágios é de preferência termodinamicamente compatível com o polímero na superfície das segundas partículas poliméricas sólidas. Por exemplo, um invólucro de poli(metacrilato de metila) vai ser termodinamicamente compatível com um segundo polímero de poli(metacrilato de metilo) ou poli(cloreto de vinila). Outras dessas combinações de polímeros compatíveis para as primeiras e segundas partículas poliméricas sólidas são conhecidas para aqueles versados na técnica, e outras podem ser facilmente determinadas por experimentação de rotina, como, por exemplo, através da preparação de uniões de primeira e segunda partículas poliméricas sólidas propostas e examinando as uniões para tal evidência de compatibilidade como ausência de turvação, existência de uma única temperatura de transição vítreia, e semelhantes.

[0018] As primeiras partículas poliméricas sólidas podem ser feitas por qualquer processo que pode proporcionar partículas com um diâmetro médio de partícula de 0,60 a 0,99 μm . As primeiras partículas poliméricas sólidas podem ser formadas por métodos conhecidos na técnica tais como, por

exemplo, polimerização em emulsão, processos de crescimento semeados, e processos de polimerização em suspensão. Tais polímeros são descritos, por exemplo, nas patentes US Nos. 4.403.003; 7.768.602; e 7.829.626, e também são aqui exemplificados. O polímero pode ser realizado num processo de múltiplas etapas, tal como um processo de núcleo/invólucro, que pode resultar em uma partícula de multiestágios ou uma partícula em que as fases se comisturam para um gradiente de composição por toda a partícula, ou em um processo de gradiente no qual a composição é variada durante uma ou mais fases.

[0019] De preferência, as primeiras partículas poliméricas sólidas são formadas por polimerização em emulsão. Numa modalidade preferida da presente invenção, as primeiras partículas sólidas poliméricas são preparadas por polimerização em emulsão aquosa de pelo menos um componente de monômero de (co)polímero ou de núcleo ou única fase para formar partículas de semente de (co)polímero ou oligômero em emulsão, seguido por inchaço das partículas de sementes com um ou mais componentes de monômero do núcleo, por exemplo, por meio de absorção, e a polimerização de um ou mais monômeros nas partículas de semente em emulsão para se obter as partículas com um diâmetro médio desejado e, de preferência, tendo uma distribuição de tamanho de partícula estreita. As etapas de intumescimento e polimerização podem ser repetidas até que as partículas tenham crescido para o núcleo desejado ou tamanho de (co)polímero de única fase. Quando as partículas de sementes são pré-fabricadas, as partículas de variação de tamanho e composição adequada para utilização como primeiras partículas poliméricas sólidas podem ser produzidas usando sementes de (co) polímero ou oligômero intumescíveis de tamanho adequado. Partículas de semente podem ser feitas por (co) polimerização em emulsão convencional. Os precursores adequados de polímero semente para fazer primeiras partículas poliméricas sólidas podem incluir, por exemplo, partículas de polímero em emulsão oligoméricas

no intervalo 30 a 500 nm. Uma ou mais ou todas as etapas de polimerização e intumescimento podem ser realizadas na ausência de condições que limitam o peso molecular do (co)polímero resultante, tal como, por exemplo, na ausência de um agente de transferência de cadeia. No entanto, partículas de sementes de (co)polímero em emulsão inicialmente formada não incham tão prontamente como subsequente, partículas maiores tendo um peso molecular total inferior formado sob condições que limitam o peso molecular do (co)polímero resultante. No mínimo, a fase de (co)polimerização final é tipicamente realizada sob condições que não limitam o peso molecular do polímero.

[0020] Mais preferencialmente, os (co)polímeros de núcleo podem ser produzidos por polimerização em emulsão de monômeros utilizando as condições que limitam o peso molecular do (co)polímero que se forma, tal como, por exemplo, através da inclusão de agentes de transferência de cadeia, por exemplo, mercaptanos, na mistura de polimerização para formar um oligômero em emulsão mais facilmente intumescível ou (co)polímero. Assim, um ou mais ou todas as etapas de polimerização e intumescimento podem ser realizadas utilizando as condições que limitam o peso molecular do polímero e tais etapas podem ser alternadas, seguido por ou subsequente às etapas de polimerização e intumescimento podem ser realizadas na ausência de condições limitantes do peso molecular do (co)polímero resultante.

[0021] Mais preferivelmente, os (co)polímeros de núcleo ou fase única podem ser feitos por polimerização em emulsão dos monômeros, utilizando condições que limitam o peso molecular do (co)polímero que se forma, tal como, por exemplo, através da inclusão de agentes de transferência de cadeia, por exemplo, mercaptanos, na mistura de polimerização para formar um oligômero em emulsão mais facilmente intumescível ou (co)polímero. Assim, um ou mais ou todos as etapas de polimerização e intumescimento podem ser realizadas utilizando as condições que limitam o

peso molecular do polímero e tais etapas podem ser alternadas, seguido por ou subsequente às etapas de polimerização e intumescimento podem ser realizadas na ausência de condições limitantes do peso molecular do (co)polímero resultante.

[0022] Alternativamente, as partículas de polímero seco podem ser processadas a um tamanho desejado e, em seguida, dispersadas na água, se elas são dispersíveis em água, isto é, incluem grupos hidrofílicos tais como grupos hidroxila, carboxila ou amina, ou, em alternativa, emulsionadas para formar uma emulsão de óleo-em-água. Por exemplo, as partículas secas com uma T_g acima da temperatura ambiente ou a 25°C, podem ser moídas, tal como por moagem a jato, e, se necessário, rodar através de um classificador de partículas para criar o desejado diâmetro médio e, se desejado, uma distribuição de tamanho de partículas estreita. Partículas embrorrachadas ou termoplásticas secas podem ser criomoídas e operadas por meio de um classificador para criar o diâmetro médio desejado.

[0023] Outras técnicas alternativas para a fabricação de (co)polímeros ou núcleos de (co)polímero em emulsão são descritos na literatura, tais como, por exemplo, publicação Japanese Kokai 62-84156 que descreve um processo envolvendo a polimerização de misturas de monômeros monofuncionais e polifuncionais, seguido por um intermediário com uma elevada concentração de monômeros polifuncionais, com iniciadores solúveis em óleo em uma semente pré-formada, para formar grânulos finos.

[0024] A reticulação de qualquer (co)polímero e qualquer reticulação por enxerto de um (co)polímero de núcleo a um polímero de invólucro resulta de inclusão de um ou mais monômeros de reticulação e/ou reticulação por enxerto copolimerizável nas misturas de monômeros polimerizáveis. Alternativamente, o polímero do núcleo pode ser reticulado e o polímero do núcleo pode ser reticulado por enxerto para o polímero de invólucro utilizando outras técnicas conhecidas, por exemplo, reações de pós-cura, tais

como por formação de um copolímero de um monômero tendo um grupo pendente de peróxido e, em seguida, ativando o peróxido por aquecimento a uma temperatura mais elevada do que a utilizada na polimerização. O grupo peróxido ativado vai promover a reticulação por enxerto e reticulação dos componentes do polímero de núcleo/invólucro. Em outro exemplo, a reticulação ou reticulação por enxerto pode ser conseguida de pós-cura por adição à polimerização de um segundo iniciador de radical livre, que é estável à temperatura de polimerização inicial e é ativada pela luz ou a uma temperatura mais elevada, seguido por ativação do iniciador.

[0025] É preferido que primeiras partículas poliméricas de multiestágios de gradiente possuam resistência à deformação e baixa termoplásticidade a fim de conservar as suas dimensões em condições de elevado calor ou de alta pressão. Perda de dimensão pode resultar em maior brilho espelcular a baixo ângulo e aparência diminuída fornecida pelo perfil de brilho desejado. Para permitir uma maior estabilidade dimensional da partícula é preferido que as partículas de multiestágios compreendem 0,1 a 20% de um monômero de reticulação copolimerizado multivalente, de preferência 2 a 10%, mais preferivelmente 4 a 10% em peso com base no peso de partículas de multiestágios. As partículas com estabilidade dimensional insuficiente irão tender a deformar-se ou achatar quando expostas ao calor ou pressão e, como resultado, o brilho da superfície de revestimento irá aumentar em todos os ângulos especulares.

[0026] Primeiras ou segundas partículas poliméricas sólidas de multiestágios podem ser partículas poliméricas multilobais. No caso de segundas partículas poliméricas sólidas, o polímero exterior ou lóbulos devem ser formadores de película. Multilobais são formados a partir de núcleo diferente e relativamente incompatíveis e composições de co(polímero) de lóbulo, variando na medida em que o parâmetro de interação, X_{C-L} , é maior do que cerca de 0,05. O parâmetro de interação pode ser calculado para os

polímeros do núcleo e do lobo pelo método de Krause et al., J. Chem. Física, 43, 2144 (1965). Os valores apropriados dos valores de solubilidade de Hildebrand necessários para o cálculo podem ser verificados em Van Krevelen, "Propriedades de Polímeros", Elsevier Publishers (Nova Iorque), 1976. Multilobais podem ser formados adicionando um incremento inicial de um par redox ou de um agente de redução sozinho e a partir de alimentação adição gradual do monômero formador de lóbulo apropriado e adição gradual do par redox simultaneamente com a alimentação de monômero como a polimerização prossegue na mesma ou uma maior taxa de adição de realização, em que um aumento do nível de um ou mais agente tensoativo é adicionado com o monômero formador de lóbulo até um pouco abaixo do nível em que as novas partículas são iniciadas. O diâmetro médio das partículas multilobais aqui é tomado como o diâmetro de uma esfera de volume equivalente.

[0027] É preferível que as primeiras partículas poliméricas sólidas na composição de revestimento aquoso sejam estabilizadas de modo a minimizar a separação ou sedimentação. Isto pode ser conseguido pela utilização de espessantes ou materiais de aumento da viscosidade, tais como, por exemplo, polímeros em emulsão solúveis em álcalis, polímeros solúveis em meio alcalino hidrofobicamente modificados, resinas de uretano hidrofobicamente melhoradas, e composições à base de argila incorporadas na composição de revestimento aquoso.

[0028] A composição de revestimento aquoso da presente invenção inclui segundas partículas poliméricas sólidas possuindo uma T_g calculada compreendida entre -60°C a 120°C e um diâmetro médio de partícula de 50 nm a 500 nm.

[0029] O polímero das segundas partículas poliméricas sólidas tipicamente inclui pelo menos um monômero etenicamente insaturado não iônico copolimerizado, tal como, por exemplo, um monômero de éster

(met)acrílico incluindo (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila, (met)acrilatos de ureído-funcional e acetoacetatos, acetamidas ou cianoacetatos de ácido (met)acrílico; estireno ou estirenos substituídos; etileno; tolueno de vinila; butadieno; derivados de acetofenona ou de benzofenona monoetilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, são ensinados na patente US No. 5.162.415; acetato de vinila ou outros ésteres de vinila; monômeros de vinila tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno, fluoreto de vinilideno, e pirrolidona de N-vinila; (met)acrilonitrila; N-alquilol (met)acrilamida. O uso do termo "(met)" seguido por um outro termo tal como (met)acrilato ou (met)acrilamida, como utilizado ao longo da descrição, refere-se a ambos acrilatos ou acrilamidas e metacrilatos e metacrilamidas, respectivamente. O segundo polímero pode também ser um polímero de uretano. O segundo polímero é substancialmente não reticulado, isto é, o primeiro polímero inclui menos do que 1% em peso, de preferência menos do que 0,2% em peso, com base no peso do polímero, e mais preferencialmente 0% de um monômero multietilenicamente insaturado copolimerizado. Monômeros multietilenicamente insaturados incluem, por exemplo, alila, (met)acrilato de alila, ftalato de dialila, di(met)acrilato de 1,4-butileno-glicol, di(met)acrilato de 1,2-etileno glicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, e divinil benzeno.

[0030] O segundo polímero tem tipicamente um índice de acidez de 5 a 100, calculado por determinação do número de miliequivalentes de ácido por grama do primeiro polímero e multiplicando pelo peso molecular de hidróxido de potássio. Monômeros de ácido incluem monômeros de ácido carboxílico, tais como, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico, itaconato de monometila, fumarato de monometila, fumarato de monobutila, e anidrido maleico; e monômeros de ácido contendo enxofre e fósforo. Monômeros de

ácido preferidos são monômeros de ácido carboxílico. Os monômeros mais preferidos são o ácido (met)acrílico.

[0031] A temperatura de transição vítreia calculada ("T_g") do segundo polímero é de -60°C a 100°C. "T_{gs} calculada" dos polímeros aqui são aquelas calculadas usando a equação de Fox (T.G. Fox, a Bull. Am. Physics Soc., Volume 1, ed. Nº 3, página 123 (1956)), isto é, para o cálculo da T_g de um copolímero de monômeros M1 e M2,

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

T_g (calc.) é a temperatura de transição vítreia 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 vítreia do homopolímero de M1

T_g (M2) é a temperatura de transição vítreia do homopolímero de M2,

sendo todas as temperaturas em °K.

[0032] A temperatura de transição vítreia de homopolímeros pode ser encontrada, por exemplo, em "Polymer Handbook", editado por J. Brandrup e EH Immergut, Publishers Interscience. No cálculo de T_g aqui a contribuição de monômeros copolimerizados reticulados por enxerto é excluída. Para segundas partículas poliméricas sólidas de multiestágios a T_g calculada aqui é aquela calculada a partir da composição global total da partícula.

[0033] As técnicas de polimerização usadas para preparar essas segundas partículas poliméricas, tipicamente por polimerização em emulsão, são bem conhecidas na técnica, tais como, por exemplo, como descrito nas patentes US No. 4.325.856; 4.654.397; e 4.814.373. Agentes tensoativos convencionais podem ser utilizados, tais como, por exemplo, agentes emulsionantes aniónicos e/ou não iônicos tais como, por exemplo, sulfatos de alquila de metal alcalino ou de amônio, ácidos alquil sulfônicos, ácidos graxos, e alquilfenóis oxietilados. A quantidade de agente tensoativo utilizado é normalmente de 0,1% a 6% em peso, com base no peso de monômero total.

Podem ser utilizados processos de iniciação térmico ou redox. Os iniciadores de radicais livres convencionais podem ser utilizados, tais como, por exemplo, peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de t-butila, hidroperóxido de t-amila, persulfatos de metais alcalinos e/ou de amônia, tipicamente a um nível de 0,01% a 3,0% em peso, com base no peso de monômero total. Sistemas redox usando os mesmos iniciadores acoplados com um redutor adequado, tal como, por exemplo, sulfoxilato de formaldeído de sódio, hidrossulfito de sódio, ácido isoascórbico, sulfato de hidroxilamina, e bissulfito de sódio podem ser usados em níveis semelhantes, opcionalmente em combinação com íons metálicos, tais como, por exemplo, ferro e cobre, opcionalmente incluindo ainda agentes complexantes para o metal. Processos redox são preferidos. A mistura de monômeros de uma fase pode ser adicionada pura ou como uma emulsão em água. A mistura de monômeros de uma fase pode ser adicionada em uma única adição ou mais adições ou continuamente ao longo do período de reação alocado para essa fase utilizando uma composição uniforme ou variável; preferida é a adição do primeiro e/ou segundo polímero em emulsão de monômeros como uma única adição. Ingredientes adicionais tais como, por exemplo, iniciadores de radicais livres, oxidantes, agentes redutores, agentes de transferência de cadeia, neutralizadores, tensoativos, e dispersantes podem ser adicionados antes, durante, ou subsequentemente a qualquer das fases.

[0034] Um processo de polimerização em emulsão de multiestágios geralmente resulta na formação de pelo menos duas composições de polímero mutuamente incompatíveis, resultando assim na formação de pelo menos duas fases. A incompatibilidade mútua de duas composições de polímero e a estrutura de múltiplas fases resultante das partículas de polímero podem ser determinadas de várias formas conhecidas na técnica. A utilização de microscópio de varredura de elétrons usando técnicas de coloração para realçar a diferença entre as fases, por exemplo, é uma tal técnica. O polímero

em emulsão de multiestágios pode ser dito como um polímero de núcleo/invólucro. As partículas poliméricas incluem duas ou mais fases de várias geometrias, tais como, por exemplo, partículas de núcleo/ invólucro ou núcleo/bainha, partículas de núcleo/ invólucro com fases de invólucro incompletamente encapsulando o núcleo, e partículas de núcleo/ invólucro com uma multiplicidade de núcleos.

[0035] O diâmetro médio de partícula das partículas poliméricas sólidas segundo é de 50 a 500 nanómetros. Processos que produzam as distribuições de tamanho de partículas polimodais tais como os descritos na Patente dos EUA Nos. 4.384.056 e 4.539.361, por exemplo, podem ser empregadas.

[0036] Na composição de revestimento aquosa da presente invenção, a razão em peso seco das ditas primeiras partículas poliméricas sólidas para as ditas segundas partículas poliméricas sólidas é de 0,15:1 a 10:1; a composição de revestimento aquoso inclui menos do que 10%, de preferência menos do que 5%, mais preferencialmente menos do que 2%, e mais preferencialmente 0%, em volume, de partículas inorgânicas diluentes. As partículas inorgânicas diluentes aqui têm um índice de refração inferior a 1,8 e tipicamente maior do que ou igual a 1,3. Partículas inorgânicas diluentes incluem carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário, mica, argila, argila calcinada, feldspato, nefelina, sienita, volastonita, terra diatomácea, silicatos de alumina, partículas de polímero que não formam película, óxido de alumínio, sílica, e talco.

[0037] A composição de revestimento aquoso é preparada por técnicas que são bem conhecidos na técnica dos revestimentos. As primeiras e segundas partículas poliméricas sólidas são adicionadas sob agitação de baixo cisalhamento juntamente com outros revestimentos adjuvantes como desejado. A composição de revestimento aquoso pode conter, além das primeiras e segundas partículas poliméricas sólidas, polímeros em solução de

formação de película ou de não formação de película ou de emulsão não dentro dos parâmetros das primeiras ou segundas partículas poliméricas sólidas, numa quantidade de 0% a 100% em peso da soma das primeiras e das segundas partículas poliméricas, pigmentos, e adjuvantes de revestimentos convencionais, tais como, por exemplo, emulsionantes, agentes de coalescência, anticongelantes, agentes de cura, tampões, neutralizadores, espessantes, modificadores de reologia, agentes umectantes, agentes molhantes, plastificantes, agentes antiespumante, absorvedores de UV, abrillantadores fluorescentes, estabilizadores de luz ou de calor, biocidas, agentes quelantes, agentes dispersantes, dispersões de corantes, ceras, repelentes de água, pigmentos, extensores, e antioxidantes.

[0038] Como é geralmente o caso em composições aquosas incluindo vários ingredientes e, em particular, várias espécies de partículas, é vantajoso selecionar os materiais para inclusão na composição de revestimento aquoso que interagem favoravelmente reduzindo a possibilidade de diminuir a estabilidade coloidal dos componentes individuais, alterando a solubilidade dos componentes, ou precipitando qualquer um dos componentes no revestimento aquoso ou durante qualquer processo de secagem. Num aspecto, misturas indesejáveis podem causar a geração de gel ou de areia que iriam interferir com a realização do perfil desejado de brilho do revestimento seco, pois isso reduziria a suavidade do revestimento e reduziria o brilho especular de ângulo elevado. Noutro aspecto misturas indesejáveis podem causar separação do revestimento ou de gelificação antes de ser capaz de aplicar a composição de revestimento aquoso sobre um substrato e pode criar um revestimento seco com defeitos que conduzem ao mau desempenho físico. É bem conhecido pelos peritos na técnica que a escolha incorreta de componentes de uma mistura de revestimento, tais como, por exemplo, dispersantes, espessantes, biocidas e solventes, pode criar problemas potenciais. Uma consideração adicional é o grau de compatibilidade coloidal

das primeiras e segundas partículas poliméricas de sólidos. Muitas vezes, as primeiras e segundas partículas poliméricas de sólidos são fornecidas como dispersões aquosas de partículas coloidalmente estabilizadas. É importante que as segundas partículas poliméricas sólidas não exibam incompatibilidade coloidal com as primeiras partículas poliméricas sólidas. Isto pode ser conseguido através da combinação de partículas com a mesma carga (isto é, todas as partículas contêm uma carga negativa ou uma carga positiva), mas também pode ser realizado através da combinação de uma partícula de uma carga com uma outra partícula essencialmente sem uma carga ou carga ligeiramente diferente. Unir partículas de cargas substancialmente diferentes cria uma incompatibilidade coloidal, que pode levar à agregação das partículas (ou abrasão de partículas) ou gelificação completa da composição de revestimento. Uma mistura coloidalmente compatível neste sentido irá resultar numa composição de revestimento não gelificada ou um revestimento livre de abrasão.

[0039] Em certas modalidades pode ser adicionado um composto fotossensível, tais como, por exemplo, benzofenona ou um derivado de benzofenona ou acetofenona substituída tal como é ensinado na patente US No. 5.162.415. Em certas modalidades, a composição de revestimento aquoso da presente invenção tem um VOC (composto orgânico volátil) de nível inferior a 150 g/litro de revestimento, alternativamente, inferior a 100g/filtro, ou ainda, alternativamente, a partir de 0 g/litro a 50 g/litro.

[0040] O teor de sólidos da composição de revestimento aquoso pode ser de 10% a 70% em volume. A viscosidade da composição de revestimento aquoso pode ser a partir de 50 mPa.s a 50.000 mPa.s (50 centipoises a 50.000 centipoises), como medida usando um viscosímetro de Brookfield; viscosidades adequadas para os diferentes métodos de aplicação variam consideravelmente.

[0041] No método para proporcionar um revestimento da presente

invenção, a composição de revestimento aquoso é aplicada a um substrato e, seca, ou deixada secar. A composição de revestimento aquoso é tipicamente aplicada a um substrato tal como, por exemplo, madeira, metal, composições poliméricas, tais como poliéster, poliolefina, cloreto de polivinila, e semelhantes, couro, papel, papelão, têxteis tecidos ou não tecidos, substratos de cimento tais como, por exemplo, concreto, estuque, placa de reboco, e argamassa, previamente impressos, superfícies pintadas ou de primeira demão e superfícies envelhecidas. A composição de revestimento aquoso pode ser aplicada a um substrato por intermédio de métodos de aplicação de revestimentos convencionais, tais como, por exemplo, pincel, rolo de pintura, rolo de gravura, revestidor de cortina e métodos de pulverização tais como, por exemplo, pulverização atomizada por ar, pulverização assistida por ar, pulverização sem ar, pulverização de baixa pressão de alto volume, e pulverização sem ar assistida por ar.

[0042] A secagem da composição de revestimento aquoso pode prosseguir sob condições ambientais, tais como, por exemplo, em 5° a 35°C ou o revestimento pode ser seco a temperaturas elevadas tais como, por exemplo, a partir de 35°C a 150°C.

[0043] Sem estar ligado a uma teoria específica, acredita-se que o revestimento é formado a partir do revestimento aquoso polimérico, de tal modo que predominantemente as segundas partículas poliméricas sólidas fundem para formar uma película contínua, enquanto as primeiras partículas poliméricas sólidas retêm a sua natureza de partículas. Consequentemente, a formação de película da segunda emulsão de polímero podem beneficiar de agentes de coalescência, calor, e semelhantes, mas desejavelmente não a um nível ou medida que comprometeria a retenção da identidade de partículas e dimensões das primeiras partículas poliméricas sólidas.

[0044] O revestimento da presente invenção, quando pigmentado, é de preferência inferior à sua concentração crítica em volume do pigmento. O

revestimento apresenta o perfil desejado de brilho, isto é, a razão entre o brilho especular a 85° para o brilho especular a 20° é igual a ou maior do que 33, preferencialmente igual a ou maior do que 40, e mais preferencialmente igual a ou maior do que 50. Para conseguir este perfil de brilho em que é necessário que as primeiras partículas poliméricas sólidas sejam de um diâmetro médio que é de 0,60 µm a 0,99 µm, e é desejável que as primeiras partículas poliméricas sólidas mantêm suas dimensões durante o processo de formação de película. É preferível que a espessura da película de revestimento é um mínimo de 5 nm maior do que o primeiro diâmetro médio de partícula polimérica.

[0045] Os seguintes exemplos servem para ilustrar a invenção.

Abreviações

Acrilato de etila EA

Acrilato de n-butila BA

Ácido acrílico AA

Ácido metacrílico MAA

Metacrilato de alila ALMA

Água DI = água deionizada

Medição do tamanho de partícula.

[0046] Diâmetros de partícula de 40 nm a 500 nm são aqueles aqui medidos com um analisador de tamanho de partícula Brookhaven Instruments BI-90 PLUS (Brookhaven Instruments Company, 750 Blue Point Road, Holtsville, NY 11742).

[0047] Diâmetros de partícula de 0,60 micrôn e 0,99 micrôn aqui são aqueles medidos usando um analisador de tamanho de partícula Coulter Corporation Multisizer IIE.

[0048] Diâmetros de partículas maiores do que 1 micrôn aqui são aqueles medidos usando um medidor de fotossedimentação de centrífuga de disco ("DCP") (CPS Instruments, Inc.) que separa os modos por centrifugação

e sedimentação através de um gradiente de sacarose. As amostras foram preparadas por adição de 1 a 2 gotas em 10 cm³ de água DI contendo 0,1% de lauril sulfato de sódio. 0,1 cm³ da amostra foi injetada no disco rotativo cheio com 15 cm³ de gradiente de sacarose. As amostras foram analisadas relativamente a um padrão de calibração de poliestireno. Condições específicas foram: gradiente de sacarose de 2 a 8%; velocidade de disco 10.000 rpm; o padrão de calibração foi de poliestireno de diâmetro 895 nm.

Medição do brilho espelhado:

[0049] Reduções dos revestimentos foram preparadas a 25°C e 50% de umidade relativa (HR) usando um aplicador de aves sobre a carta branca de Leneta. Os revestimentos foram secos durante 24 horas a 25°C e 50% de umidade relativa antes de executar medições de brilho. Método ASTM D-523 foi seguido para medir valores de brilho utilizando um medidor de brilho BYK micro-TRI-brilho μ . Valores de brilho para cada amostra foram relatados em três ângulos, 20°, 60° e 85°.

Amostra A. Formação de segundas partículas poliméricas sólidas

[0050] Síntese da Amostra A, um polímero em emulsão de 2 fases de 80nm com composição: 80 (96,5EA/3,5AA) // 20MMA: T_g calculada da fase 1 é -19,04°C; T_g calculada da fase 2 é 105°C.

Tabela A.1 Misturas utilizadas na formação da Amostra A

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Água 28% lauril sulfato de sódio aquoso 30% álcool etoxilado secundário aquoso (15,4 HLB) EA AA	238,58 28,99 108,21 783,18 28,41
B	0,15% sulfato heptaidratado ferroso	4,08
C	Água Persulfato de amônio	25,49 0,81
D	Água Hidrossulfito de sódio Hidróxido de amônio	25,49 1,43 0,41
E	Água Hidroperóxido de t-butila	20 0,46
F	Água Sais de dissódio de ácido 2-hidroxi-2-sufinato acético e ácido 2-hidroxi-sulfonato acético, sulfito de sódio.	20 0,47

Mistura	Componente	Partes em peso
G	MMA	202,90
H	Água Hidroperóxido de t-butila	9,18 0,92
I	Água Sais de dissódio de ácido 2-hidroxi-2-sufinato acético e ácido 2-hidroxi-sulfonato acético, sulfito de sódio.	38,74 0,9
J	Água Hidroperóxido de t-butila	35,69 1,53
K	Água Sais de dissódio de ácido 2-hidroxi-2-sufinato acético e ácido 2-hidroxi-sulfonato acético, sulfito de sódio.	35,69 1,33
L	Trietilamina Água	17,84 50,98

[0051] Um reator equipado com um agitador e condensador foi carregado com 1.035 g de água deionizada. O nitrogênio foi deixado borbulhar através da água durante 30 minutos. O reator foi em seguida protegido com nitrogênio e carregado com Mistura A. Com a temperatura da mistura no reator abaixo de 20°C, as misturas B, C e D foram rápida e sucessivamente adicionadas ao reator. Dentro de 10 minutos, a temperatura subiu quando a polimerização começou e atingiu um pico cerca de 70°C. Dez minutos depois do pico de temperatura, mistura E, seguido da mistura M, foram adicionadas. O material no reator foi deixado resfriar a 60°C e mistura G foi adicionada, seguida de misturas H e I. Após 5 minutos, as misturas J e K foram medidas separadamente no reator ao longo de 30 minutos, enquanto que o lote foi resfriado. O neutralizador foi então adicionado para neutralizar parcialmente o ácido polimerizado e a amostra de polímero foi então filtrada através de uma peneira de 100 malhas para remover o coágulo.

Amostra B. Formação de um precursor para primeiras partículas poliméricas sólidas

[0052] Preparação de partículas de polímero sólido reticulado de 0,045 µm de diâmetro para fazer primeiras partículas poliméricas sólidas em dispersão aquosa.

Tabela B.1 Misturas utilizadas na formação da Amostra B

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Água DI	180
	Carbonato de sódio	0,40
B	BA	99,3

	ALMA	0,70
	Diacrilato de 1,4-butanodiol	0,25
	22,5% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	2,22
	Água DI	40,8
C	Persulfato de sódio	0,06
	Água	11,9

[0053] Um reator equipado com um agitador e um condensador e coberto com nitrogênio foi carregado com Mistura A e aquecido a 83°C. Aos conteúdos do reator foi adicionado 10% de Mistura B emulsionada e 25% de Mistura C. A temperatura foi mantida a 83°C e a mistura foi agitada durante 60 minutos, após o que os remanescentes da Mistura B e Mistura C foram adicionados ao reator com agitação durante um período de 120 minutos. A agitação foi continuada a 83°C durante 90 minutos, após o que os conteúdos do reator foram resfriados até à temperatura ambiente. O tamanho de partícula e o teor de sólidos da emulsão resultante foram de 0,054 µm e 32,52% respectivamente.

Amostra C. Formação de um precursor para primeiras partículas poliméricas

[0054] As partículas da Amostra B foram cultivadas para diâmetro de 0,21 µm.

Tabela C.1 Misturas utilizados na formação da Amostra C

Mistura	Componente	Partes em peso
A	Carbonato de sódio	0,08
	9,76% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,01
	Água DI	156,00
B	30,10% de emulsão de sólidos - Amostra B	29,80
C	Acrilato de <i>n</i> -Butila	81,80
	Estireno	18,20
	9,76% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	4,53
	Água DI	57,50
D	1-Hexanolol/n-DDM	18,80
	9,76% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,58
	Água DI	15,00
E	Persulfato de sódio	0,11
	Água DI	47,40
F	Hidroperóxido de <i>t</i> -butila 70%	0,30
	Água DI	15,00
G	Formaldeído sulfoxilato de sódio	0,20
	Água	6,67

[0055] Mistura A foi adicionada ao reator do Exemplo 1 e aquecida a 88°C com agitação. O ar no reator foi substituído por nitrogênio. Quando a temperatura do reator estabilizou a 88°C, a Mistura B foi carregada para o

reator. Misturas C e D emulsionadas, e Mistura E foram então adicionadas ao reator, com agitação, durante um período de 300 minutos. A agitação continuou a 88°C durante 90 minutos. Os conteúdos do reator foram resfriados a 65°C. As misturas F e G foram adicionadas e os conteúdos do reator foram mantidos a 65°C com agitação durante 1 hora, após o que os conteúdos do reator foram resfriados até à temperatura ambiente. As partículas da emulsão resultantes tinham um diâmetro médio de 0,21 µm.

Amostra D. Formação das primeiras partículas poliméricas sólidas

[0056] As partículas da Amostra C foram expandidos para criar diâmetro médio de 0,84 µm das primeiras partículas poliméricas sólidas.

Tabela D.1 Misturas usadas na formação da Amostra D

Mistura	Componente	Partes em peso
Fase I		
A3	Água DI	138,50
B3	Amostra C a 29,88% de sólidos	0,105
C3	BA	73,60
	ALMA	6,40
	10% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,28
	Água DI	33,12
D3	Peroctoato de <i>t</i> -Butila	0,427
	10% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,003
	Água DI	2,96
Fase II		
E3	MMA	19,20
	EA	0,80
F3	Formaldeído sulfoxilato de sódio	0,062
	Água DI	6,67
	10% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,017
G3	Hidroperóxido de <i>t</i> -Butila 70%	0,089
	Água DI	10,05
	10% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,037

[0057] Para o reator de Amostra C foi adicionado A3 que foi aquecido a 90°C com agitação. O ar no reator foi substituído por nitrogênio. Quando a temperatura do reator estabilizada a 90°C, a mistura B3 foi carregada para o reator. Mistura C3 foi emulsionada com um homogeneizador e carregada no reator. O reator foi agitado a 60°C durante 1 hora. Mistura D3 foi emulsionada com um homogeneizador e carregada no reator. Após agitação de 1 hora a 60°C, o reator foi gradualmente aquecido a 65 a 70°C enquanto uma polimerização exotérmica teve lugar. Depois de atingir o pico de

temperatura, a agitação foi continuada ao mesmo tempo o reator foi resfriado a 73°C em 30 minutos. Metade da Mistura F3 foi carregada. Misturas E3, o restante do F3, e G3 foram em seguida separadamente adicionadas ao reator ao longo de um período de 2 horas. A temperatura foi mantida entre 73 a 75°C e a agitação foi continuada durante 1 hora antes de o reator ser resfriado até à temperatura ambiente. As primeiras partículas poliméricas sólidas resultantes tinham um diâmetro de 0,84 µm.

Amostra E. Formação de partículas poliméricas sólidas fora do âmbito do primeiro diâmetro médio de partícula polimérica sólida.

[0058] Síntese de um polímero em emulsão de 5 µm de diâmetro médio que tem a composição da fase 2: 80 (96BA/4ALMA)//20(96MMA/4EA); Tg calculada da fase 1 (não incluindo ALMA) é -54,0°C; Tg calculada da Fase 2 é de 97,5°C.

Formação de polímero semente para utilização na preparação de polímero em partículas

[0059] Salvo disposição em contrário, os termos "carregado" ou "adicionado" indicam adição de toda a mistura de uma só vez. As seguintes misturas foram preparadas:

Tabela E.1 Misturas de reação utilizadas na formação de polímero semente da Amostra E

Mistura	Componente	Partes, em peso
A	Água DI W	208
	Carbonato de sódio	0,38
B	BA	98
	Diacrilato de butileno glicol	0,25
	ALMA	2,0
	10% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	4,0
	Água DI	40
C	Persulfato de potássio	0,063
	Água DI	35

[0060] Um reator equipado com um agitador e um condensador e coberto com nitrogênio foi carregado com Mistura A e aquecido a 82°C. Para o conteúdo do reator foi adicionado 15% de Mistura B e 25% de Mistura C. A temperatura foi mantida a 82°C e a mistura de reação foi agitada durante 1

hora, após o que o remanescente da Mistura B e Mistura C foram doseados para o reator, com agitação, ao longo de um período de 90 minutos. A agitação continuou a 82°C durante 2 horas, após o que o conteúdo do reator foi resfriado até à temperatura ambiente. O diâmetro médio das partículas da emulsão resultante era de 0,2 micrôn.

Tabela E.2 Misturas utilizadas na formação da segunda etapa de Amostra E

Mistura	Componente	Partes em peso
A2	Carbonato de sódio	0,08
	50% Metoxi-beta-ciclodextrina	2,0
	Água DI	153,3
B2	Polímero semente (acima)	8,41
C2	BA	82,0
	MMA	17,8
	MAA	0,20
	9,76% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	4,18
	Água DI	22,21
D2	n-Dodecil Mercaptano	22,00
	9,76% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	2,04
	Água DI	21,65
E2	Persulfato de sódio	0,20
	Água DI	10,0
F2	Hidroperóxido de <i>t</i> -Butila 70%	0,30
	Água DI	15,00
G2	Formaldeído sulfoxilato de sódio	0,20
	Água DI	6,67

[0061] Mistura A2 foi adicionada ao reator e aquecida a 88°C com agitação. O ar no reator foi substituído por nitrogênio. Quando a temperatura do reator estabilizada a 88°C, a mistura B2 foi carregada para o reator. Misturas C2 e D2 emulsionada, e Mistura E2 foram então adicionadas ao reator, com agitação, durante um período de 240 minutos. A agitação continuou a 88°C durante 90 minutos. O conteúdo do reator foi resfriado a 65°C. Misturas F2 e G2 foram adicionadas e os conteúdos do reator foram mantidos a 65°C com agitação durante 1 hora, após o que o conteúdo do reator foi resfriado até à temperatura ambiente. As partículas da emulsão resultante tinham um diâmetro de 0,75 micrôn como medido por um analisador de tamanho de partículas Brookhaven Instruments BI-90.

Tabela E.3 Reagentes utilizados na formação de partículas poliméricas sólidas fora do âmbito das primeiras partículas poliméricas sólidas.

Mistura	Componente	Partes em peso
---------	------------	----------------

Fase I		
A4	Água DI	1400,0
B4	Emulsão aquosa da segunda etapa (acima)	9,70
C4	BA	768,0
	ALMA	32,0
	23% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	12,60
	Água DI	324,4
D4	Peroctoato de <i>t</i> -Butila	3,82
	23% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	0,16
	DI Water	8,40
Fase II		
E4	MMA	191,7
	EA	8,30
	23% de Dodecilbenzenossulfonato de sódio aquoso	2,43
	DI Water	50,2
F4	2% Formaldeído sulfoxilato de sódio em água	40,0
G4	4,4% de hidroperóxido de <i>t</i> -Butila (70%) em água	24,90

[0062] Para um reator A4 foi adicionada e foi aquecida a 76°C com agitação. O ar no reator foi substituído por nitrogênio. Quando a temperatura estabilizou no reator a 76°C, a mistura B4 foi carregada para o reator. 20% da Mistura C4 foi carregada para o reator. O reator foi agitado a 60 a 65°C durante 0,5 horas. Mistura D4 foi carregada no reator. Após 23 minutos de agitação a 60 a 65°C uma polimerização exotérmica ocorreu. Depois de atingir o pico de temperatura, a agitação foi continuada enquanto os restantes 80% de mistura C4 foi adicionada ao longo de 48 minutos. 27,5% de Mistura F4 foi carregada. Misturas E4, o restante de F4, e G4, foram em seguida, adicionados separadamente ao reator ao longo de um período de 45 minutos. A temperatura foi mantida entre 75 a 80°C e a agitação foi continuada durante 1 hora antes de o reator ser resfriado até à temperatura ambiente. Para a dispersão resultante de partículas poliméricas 1,5% de ACRYSOL™ ASE-60 foi adicionado com base no peso total da emulsão e o pH foi aumentado através de adições sequenciais de trietilamina a um pH de 7 a 9.

EXEMPLO COMPARATIVO A. Formação da composição de revestimento aquoso

[0063] A mistura dos ingredientes foi realizada num recipiente de plástico utilizando um agitador suspenso sob agitação lenta. Primeiro 1,63 g ACRYSOL™ ASE 60 e uma poção de amoníaco a 28% (total 0,27 g) foram

misturados durante 1 minuto. 11,35 g de Amostra D (29,72% de sólidos) foi adicionada ao misturador acima, sob agitação contínua; em seguida, Amostra A (86,75 g) e o resto do amoníaco a 28% foram adicionados e agitados durante mais 2 a 3 minutos. A mistura final foi de uma composição de revestimento aquoso transparente.

[0064] ACRYSOL™ é uma marca registrada da The Dow Chemical Company.

EXEMPLOS 1 a 2. Formação de composições aquosas de revestimento aquosas

[0065] O procedimento de fazer os Exemplos 1 a 2 foi o mesmo que o descrito no Exemplo Comparativo A, exceto que as quantidades relativas de amostras A e C foram variadas.

EXEMPLO 3.

[0066] Mistura de ingredientes foi realizada num recipiente de plástico utilizando um agitador suspenso. Em primeiro lugar foram misturados 1,87 g de água DI e 0,47 g de 1124 durante 1 min. Em seguida, 34,06 g de Ti-Pure™ R-746 foi adicionado lentamente durante um período de 2 min. A dispersão foi continuada durante mais 5 min. Amostra D (28,29 g), RHOPLEX™ VSR-50 (25,22 g), BYK™-028 (0,04 g), TEXANOL™ (0,57 g), e 0,07 g de amônia a 28% foram adicionados ao misturador acima sob agitação contínua. A velocidade de agitação foi aumentada e 0,86 g de ACRYSOL™ RM-2020 foi adicionada lentamente. Foi observado um aumento na viscosidade durante adição de ACRYSOL™ RM-2020. Em seguida, 1,27 g ACRYSOL™ RM-8W foi adicionado sob agitação em alta velocidade. Finalmente, 7,28 g de água DI foi adicionada para ajustar a viscosidade. A mistura final era uma composição de revestimento aquoso pigmentada.

[0067] TAMOL™ e RHOPLEX™ são marcas comerciais da The Dow Chemical Company; Ti-Pure™ é uma marca comercial da E.I. DuPont

de Nemours Company; BYK™ é uma marca comercial da ALTANA AG; Texanol™ é uma marca comercial da Eastman Chemical Company.

EXEMPLOS 4 a 7 e EXEMPLO COMPARATIVO B

[0068] O procedimento de fazer os Exemplos 4 a 7 e Exemplo Comparativo B foi o mesmo que o descrito no Exemplo 3, com exceção para variar as quantidades dos ingredientes tal como indicado nas tabelas abaixo.

EXEMPLO COMPARATIVO C.

[0069] Num recipiente de aço inoxidável, 7,31 g de água, 0,17 g TAMOL™ 1124, 0,01 g de BYK™-028, e 0,02 g de TRITON™ CF-10 foram misturados durante 1 a 2 min utilizando um dispersor Cowles. Em seguida, sob agitação de alta velocidade (1000 rpm) utilizando o dispersor Cowles, 6,98 g de OMYACARB™ 5 foi adicionado lentamente durante um período de 5 min. A dispersão foi continuada durante mais 10 a 15 min a 1500 rpm. Dispersão uniforme de OMYACARB™ 5 foi confirmada usando um medidor Hegman. Após a moagem, estabilização e a mistura final foram realizadas seguindo o procedimento descrito no Exemplo 3.

[0070] OMYACARB™ é uma marca comercial da OMYA AG.

EXEMPLOS COMPARATIVOS D e E.

[0071] O procedimento de fazer os Exemplos Comparativos D e E foi igual ao descrito no Exemplo Comparativo C, com exceção da variação das quantidades de OMYACARB™ 5, conforme indicado na Tabela 10-3 abaixo.

EXEMPLO 8. Avaliação de revestimentos transparentes

[0072] As composições aquosas de revestimento foram aplicadas utilizando um aplicador de pássaro 1,5mil sobre um gráfico de opacidade Leneta Form 3B. O brilho espelhado foi medido usando um medidor de brilho portátil através da porção negra do gráfico de opacidade.

Tabela 8.1. Composições aquosas de revestimento Clear Coat contendo várias razões de primeiras partículas poliméricas sólidas (Amostra D) para segundas partículas poliméricas sólidas (Amostra A) e avaliação de revestimentos.

Todos os pesos são em g.

Ingredientes	Formulações		
	Razão = 10:90 (p.: p.)	Razão = 30:70 (p.: p.)	Razão = 40:60 (p.: p.)
Comparativo A	Exemplo 1	Exemplo 2	
Amostra D (29,72 % de sólidos)	11,35	32,94	43,18
Amostra A	86,75	65,25	55,01
Amônia-28%	0,27	0,24	0,26
RHOPLEX™ ASE-60	1,63	1,57	1,55
Total	100,00	100,00	100,00
Medição do brilho			
20°	28,4	2,4	0,3
60°	66,7	24,4	11,0
85°	92,8	84,0	78,4

[0073] Os revestimentos formados a partir das composições aquosas de revestimento dos Exemplos 1 a 2 da presente invenção exibem o perfil de brilho desejado em relação ao do Exemplo Comparativo A.

EXEMPLO 9. Avaliação de revestimentos pigmentados

Tabela 9.1. Composições aquosas de revestimento pigmentadas contendo uma razão de 40:60 (p.: p.) das primeiras partículas poliméricas sólidas (Amostra D) para segundas partículas poliméricas sólidas (Amostra A) versus uma partícula de maior diâmetro de partícula (Amostra E no lugar da Amostra D) na mesma razão de 40:60 e avaliação dos revestimentos. Todos os pesos são em g.

Ingredientes	Formulações	
	Amostra D: Amostra A = 40:60 (p.: p.)	Amostra E: Amostra A = 40:60 (p.: p.)
Composição de revestimento aquoso	Exemplo 3	Exemplo Comparativo B
TI-PURE™ R-746	34,06	34,06
TAMOL™ 1124	0,47	0,47
Água	1,87	1,87
Amostra D	28,29	0,00
Amostra E (33,00 % de sólidos)	0,00	25,48
Água	7,28	10,09
RHOPLEX™ VSR-50	25,22	25,22
BYK-028	0,04	0,04
TEXANOL™	0,57	0,57
ACRYSOL™ RM-2020	0,86	0,86
Amônia-28%	0,07	0,07
ACRYSOL™ RM-8W	1,27	1,27
Total	100,00	100,00
Brilho espelcular		
20°	1,4	1,4
60°	10,7	4,1

85°	79,5	21,2
-----	------	------

[0074] Os revestimentos formados a partir das composições aquosas de revestimento do Exemplo 3 da presente invenção exibem o perfil de brilho desejado em relação ao do Exemplo Comparativo B.

EXEMPLO 10. Avaliação de revestimentos pigmentados

[0075] Neste exemplo, o efeito das primeiras partículas de polímero é comparado com a dos extensores inorgânicos (CaCO_3).

Tabela 10.1. Composição de revestimento aquoso pigmentado do Exemplo 4, contendo primeiras partículas poliméricas sólidas (Amostra D) (20 PVC) e TiO_2 (20 PVC).

Ingredientes	Peso (g)
RHOPLEX™ VSR-50	40,32
TAMOL™ 1124	0,36
TI-PURE™ R-746	28,00
Grânulo pequeno-0,85 μm (29,72 % de sólido)	19,83
BYK™-028	0,04
TEXANOL™	0,92
TRITON™ CF-10	0,05
ACRYSOL™ RM-2020	0,90
ACRYSOL™ RM-8W	0,97
Amônia-28%	0,10
Água	8,52
Total	100,00

Tabela 10.2. Composição de revestimento aquoso pigmentado do Exemplo Comparativo C não contendo primeiras partículas poliméricas sólidas, extensor inorgânico CaCO_3 (10 PVC), e TiO_2 (20 PVC).

Ingredientes	Fases	Peso (g)
	Moagem	
Água		7,31
TAMOL™ 1124		0,17
BYK™-028		0,01
TRITON™ CF-10		0,02
OMYACARB™ UF (carbonato de cálcio 0,8 μm)		6,98
	Estabilização	
TI-PURE™ R-746		26,82
Água		10,95
RHOPLEX™ VSR-50		45,01
BYK-028		0,02
TEXANOL		1,02
ACRYSOL™ RM-2020		0,86
Amônia-28%		0,12
ACRYSOL™ RM-8W		0,70

Total		100,00
-------	--	--------

Tabela 10.3. Resultados do brilho especular para revestimentos formados a partir dos Exemplos 4 a 7 e Exemplos Comparativos E a G.

Revestimentos Formado de:	Ex.4	Ex.5	Ex.6	Ex.7	Comp. Ex. C	Comp. Ex. D	Comp. Ex. E
TiO ₂ PVC	20	20	20	20	20	20	20
Amostra D PVC	20	30	40	50			
OMYACARB™ UF PVC					10	20	30
Brilho especular							
20°	2,5	1,7	1,4	1,4	2,8	1,4	1,3
60°	26,7	17,2	13,1	14,8	24,2	5,3	3,1
85°	84,4	81,9	78,4	82	72,3	45,4	28,1

[0076] Os revestimentos formados a partir das composições aquosas de revestimento dos Exemplos 4 a 7 da presente invenção exibem o perfil desejado de brilho em relação aos dos Exemplos Comparativos C a E em que as primeiras partículas de polímero foram substituídas com um extensor inorgânico.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento aquoso, caracterizada pelo fato de que compreende:

primeiras partículas poliméricas sólidas selecionadas a partir do grupo que consiste em: partículas de copolímero da composição de multiestágios graduada de índice de refração (grin) com um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 µm, partículas de copolímero de multiestágios possuindo um diâmetro médio de 0,60 a 0,99 µm e um núcleo emborachado tendo uma temperatura de transição vítreia calculada (T_g) de 20°C ou menos, e misturas das mesmas; e,

segundas partículas poliméricas sólidas possuindo uma T_g calculada compreendida entre -60°C a 120°C e um diâmetro médio de partícula de 50 nm a 500 nm;

em que a razão em peso seco das ditas primeiras partículas poliméricas sólidas para as ditas segundas partículas poliméricas sólidas é de 0,15:1 a 10:1; e a dita composição de revestimento aquoso compreende menos do que 10% em volume de partículas inorgânicas diluentes.

2. Composição de revestimento aquoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as primeiras partículas poliméricas sólidas são selecionadas a partir do grupo que consiste em partículas de copolímero acrílico de multiestágios, partículas de copolímero de vinila de multiestágios, partículas de copolímero de borracha sintética de multiestágios, partículas de copolímero de uretano de multiestágios, partículas de copolímero enxertado dispersíveis em água, misturas das mesmas, suas combinações, e misturas dos mesmos com um (co)polímero reticulado de uma única fase.

3. Composição de revestimento aquoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que as primeiras partículas poliméricas sólidas e as segundas partículas poliméricas sólidas são polímeros

acrílicos.

4. Composição de revestimento aquoso de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que as ditas segundas partículas poliméricas sólidas são partículas de copolímero em emulsão de acrílico de duas fases.

5. Composição de revestimento aquoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente partículas de pigmento.

6. Método para fornecer um revestimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) formar a dita composição de revestimento aquoso como definida na reivindicação 1;

(b) aplicar a dita composição de revestimento a um substrato; e,

(c) secagem, ou permitir secar, a dita composição de revestimento.

7. Revestimento formado pelo método como definido na reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a razão entre o brilho espelular a 85° e o brilho espelular a 20° é igual a ou maior do que 33.

8. Revestimento de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente partículas de pigmento.

9. Revestimento de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito revestimento é inferior à sua concentração crítica em volume do pigmento.