

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

(21) **PI0711727-2 A2**

(22) Data de Depósito: 31/05/2007
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/02
C09D 7/02
C09D 7/12

(54) **Título:** POLÍMEROS DISPERSANTES

(30) **Prioridade Unionista:** 31/05/2006 US 60/803,573

(73) **Titular(es):** The Sherwin-Williams Company

(72) **Inventor(es):** Hong Ding, Weilin Tang

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007012779 de
31/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/142992de
13/12/2007

(57) **Resumo:** POLÍMEROS DISPERSANTES. A presente invenção refere-se a um polímero dispersante de pigmento compreendendo uma estrutura dorsal tendo um ou mais grupos uréia e tendo cadeias laterais poliméricas se estendendo a partir daí. O polímero dispersante pode ser formado a partir da reação de um composto tendo um ou mais grupos carbodilímida com resinas ácidos-funcionais tais como poliésteres ácidos-funcionais , acrílicos ácidos-funcionais, poliéteres ácidos-funcionais, e ácidos graxos.



PI0711727-2

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**POLÍMEROS
DISPERSANTES**".

Este pedido de patente reivindica prioridade de pedido provisório
US co-pendente nº 60/083.573, depositado em 31 de maio de 2006, cuja
5 descrição total é incorporada por referência aqui.

ANTECEDENTES

Em geral, as composições de revestimento compreendem um
líquido-veículo, um polímero formador de película, um agente de reticulação
(cura), pigmentos, extensores, e vários aditivos, incluindo mas não limitados
10 a agentes dispersantes de pigmentos, etc. Os pigmentos são partículas inso-
lúveis, que são dispersadas em um líquido-veículo para prover propriedades
como cor, opacidade, dureza, durabilidade e resistência à corrosão. Os pig-
mentos podem ser partículas naturais, sintéticas, orgânicas ou inorgânicas,
que podem ser finamente trituradas, como na forma de um pó. Os extenso-
15 res são cargas para composição de revestimento que são usadas com fre-
quência para reduzir custo, aumentar a durabilidade, alterar a aparência,
controlar a reologia e podem influenciar em outras propriedades da compo-
sição de revestimento. Como usado aqui, o termo "pigmento" deve ser en-
tendido para incluir tanto as partículas de pigmento como de extensor.

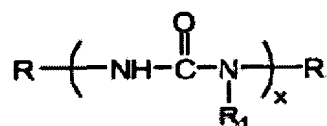
20 O revestimento de uma superfície de partícula de pigmento com
o líquido-veículo é referido como uma "umectação" ou "dispersão" do pig-
mento. A mistura resultante de partículas de pigmento em suspensão no lí-
quido-veículo é geralmente referida como uma "dispersão de pigmento". Se
o pigmento não for dispersado de modo apropriado, agrupamentos de partí-
25 culas de pigmentos mantidas juntas por forças da superfície podem estar
presentes. Esta condição é comumente referida como "aglomeração". Os
agrupamentos de partículas de pigmento podem ser rompidas pela aplicação
de forças mecânicas e estabilizados pela adição de dispersantes de pigmen-
to. Os dispersantes de pigmento, também conhecidos como agentes disper-
30 santes, aumentam a estabilidade de uma suspensão de pigmentos em um
meio líquido. Os dispersantes de pigmentos também afetam a interface entre
o líquido-veículo e a partícula de pigmento, assim reduzindo "floculação",

que é a formação de agrupamentos de partículas de pigmento após as partículas terem sido dispersas.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um novo dispersante polimérico e dispersões de pigmentos e composições de revestimento ou pigmentadas incorporando o dispersante. O dispersante é adaptado para dispersar pigmentos em um líquido-veículo e é compatível com uma ampla variedade de polímeros formadores de película.

A presente invenção refere-se a um polímero dispersante de pigmento tendo uma fórmula geral:



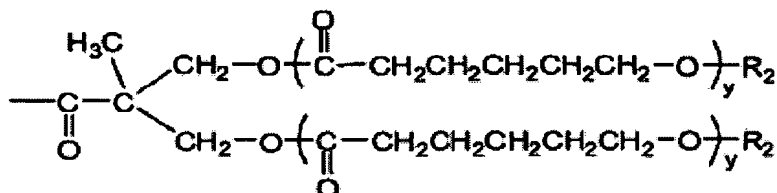
Fórmula 1

Em geral o polímero dispersante de pigmento da presente invenção compreende uma estrutura dorsal compreendendo pelo menos um grupo uréia e uma ou mais cadeias laterais. O polímero dispersante da presente invenção pode ser formado por qualquer reação capaz de formar uma estrutura dorsal compreendendo um ou mais grupos uréia tendo cadeias laterais se estendendo a partir do mesmo. Em uma forma de realização, o polímero dispersante pode ser formado pela reação de (A) um composto contendo carbodiimida com (B) uma resina ácido-funcionais. A resina ácido-funcionais forma cadeias laterais (R₁) do polímero dispersante. As resinas ácidos-funcionais podem ser polímeros incluindo, mas não limitados a, poliésteres, ácidos graxos, poliéteres, e acrílicos.

A estrutura dorsal do polímero dispersante de pigmento é formada de um polímero contendo pelo menos um grupo carbodiimida reativo. Como usado aqui, compostos contendo um ou mais grupos carbodiimida podem ser usados. Em uma forma de realização da invenção, uma carbodiimida utilizável contém grupos carbodiimida de repetição múltipla. Por exemplo, em uma forma de realização da invenção, o número de grupos carbodiimida é maior que ou igual a 4, de modo que, na fórmula 1, X pode ser maior

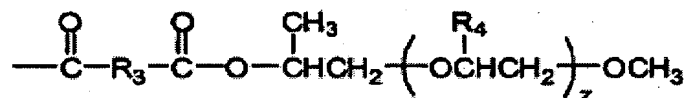
que ou igual a 4. Os compostos carbodiimida exemplares comercialmente disponíveis incluem Zoldine XL-29SE disponível de Dow Chemical, e Carbodilite V-02, V-04, E-01 e E-02, todos disponíveis de Nissinbo.

Carbodiimidas reagem com ácidos carboxílicos para formar grupos acila-uréia. Para formar o dispersante de pigmento, o polímero contendo carbodiimida pode ser reagido com qualquer resina tendo funcionalidade de ácido carboxílico, por exemplo, poliésteres ácidos-funcionais, ácidos graxos, poliéteres ácidos-funcionais, e acrílicos ácidos-funcionais. As resinas com funcionalidade de ácido carboxílico fornecem as cadeias laterais (R_1) no polímero dispersante de pigmento. Por exemplo, as cadeias laterais (R_1) podem compreender poliésteres tais como



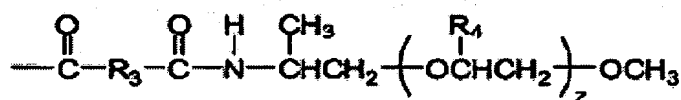
Fórmula 2

em que R_2 é H, ou qualquer grupo alquila, ou uma cadeia éster. Y pode ser qualquer número inteiro, por exemplo, cerca de 1 a cerca de 20. As cadeias laterais (R_1) também podem compreender poliéteres como



Fórmula 3

ou



Fórmula 4

ou ácidos graxos. R_3 pode compreender qualquer grupo alquila e Z pode ser qualquer número inteiro, por exemplo, cerca de 5 a cerca de 60. R_4 pode ser H, ou CH_3 , ou misturas dos mesmos. Deve-se entender que na presente invenção, o polímero dispersante de pigmento pode incluir misturas de polímeros contendo uma ou mais das cadeias laterais acima ou outras cadeias laterais.

Poliésteres ácidos-funcionais usados na preparação do dispersante de pigmento podem ser preparados por vários métodos conhecidos. Em uma forma de realização utilizável, os poliésteres ácidos-funcionais são ácidos monofuncionais, significando que eles contêm somente um grupo de

5 ácido carboxílico.

Os métodos de fabricar as resinas poliésteres são bem-conhecidos. Tipicamente, um componente poliol e um componente ácido e/ou anidrido são aquecidos juntos, opcionalmente com um catalisador, e geralmente com remoção da água subproduzida a fim de dirigir a reação até completar. Em geral, o componente poliol pode ter uma funcionalidade média de

10 pelo menos cerca de dois. O componente poliol pode conter álcoois monofuncionais, difuncionais, trifuncionais, e funcionais superiores. Em uma forma de realização, dióis podem ser usados. Em outra forma de realização, quando alguma ramificação do poliéster é derivada, álcoois de funcionalidade

15 maior podem ser usados. Exemplos ilustrativos dos mesmos incluem, sem limitação, alquilenoglicóis e polialquilenoglicóis como etilenoglicol, propilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, e neopentilglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-cicloexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, bisfenol A hidrogenado,

20 e bifenóis hidroalquilados, poliéter polióis, policaprolactona polióis e polióis saturados e insaturados. Diluentes de poliol representativos incluem dióis como etilenoglicol, dipropilenoglicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, neopentilglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-cicloexanodimetanol, 1,2-cicloexanodimetanol, 1,3-cicloexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxietóxi) cicloexano, trimetilenoglicol, tetrametilenoglicol, pentametilenoglicol, hexametilenoglicol, decametilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, tetraetilenoglicol, norbornilenoglicol, 1,4-benzenodimetanol, 1,4-benzenodietanol, 2,4-dimetil-2-etileno-hexano-1,3-diol, 2-buten-1,4-diol, e polióis

25 como trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolexano, trietilolpropano, 1,2,4-butanotriol, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, etc.

30

O componente ácido e/ou anidrido pode compreender compos-

tos tendo uma média de pelo menos dois grupos de ácido carboxílico e/ou anidridos destes. Em algumas formas de realização, ácidos dicarboxílicos ou anidridos de ácidos dicarboxílicos podem ser usados. No entanto, ácido funcional superior e anidridos também podem ser usados quando alguma ramificação do poliéster é desejado. Os compostos anidrido ou ácido policarboxílico apropriados incluem, sem limitação, os tendo de cerca de 3 a cerca de 20 átomos de carbono. Exemplos ilustrativos de compostos apropriados incluem, sem limitação, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido hexaidroftálico, ácido tetraidroftálico, ácido piromelítico, ácido succínico, ácido azeláico, ácido adípico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido dodecano-1,12-dicarboxílico, ácido cítrico, ácido trimelítico, e anidridos dos mesmos.

Poliésteres ácidos-funcionais, que podem ser utilizáveis na presente invenção, podem ser feitos por reação de um ácido dibásico (dicarboxílico) (geralmente tendo uma fórmula química de HOOC-R-COOH) com um diol para formar poliésteres ácidos-funcionais, que podem ser monoácido-funcionais ou diácido-funcionais. Em uma forma de realização da invenção, um equivalente molar de ácidos dibásicos e dióis pode ser reagido para formar poliésteres de monoácido funcional. Em uma forma de realização alternativa, um excesso molar de um ácido dibásico pode ser reagido para formar poliésteres de diácido funcionais. Em tal forma de realização, a fim de obter um poliéster monoácido-funcional, poliésteres diácido-funcionais podem ser reagidos com um álcool monofuncional, como hexanol, cicloexanol, álcool benzílico, álcool estearílico, álcool oleílico, undecanol, e éter de etileno glicol butílico para terminar um dos grupos de ácido no poliéster funcional em diácido. Outro modo para formar um poliéster funcional em ácidos consiste em reagir ácido dibásico com uma quantidade molar equivalente de dióis, enquanto monitorando o índice de ácido do produto no vaso de reação. A reação pode ser parada quando o produto alcança um índice de ácido desejado. Em uma forma de realização, o índice do ácido desejado pode indicar uma concentração elevada de resina funcional ácida.

Outro método de formar um poliéster monoácido funcional en-

volve a polimerização de abertura de anel lactona ou policaprolactona iniciada por ácido funcional hidróxi. Em geral, tais poliésteres também terão um grupo hidroxila terminal ou grupos.

Por exemplo, a polimerização de abertura de anel de caprolactona iniciada por ácido 2-2'-bis (hidroximetil) propiônico (também referido como ácido propiônico dimetilol ou DMPA) provê um modo utilizável para fabricar um poliéster funcional em monoácido. Outra reação utilizável ocorre entre ácido dimetilolbutírico e caprolactona para formar uma policaprolactona modificada por carboxila, em particular, uma policaprolactona diol poliéster com um grupo funcional carboxílico pendente. Outros ácidos carboxílicos hidróxi-funcionais e lactonas também podem ser usados para formar poliésteres ácido-funcionais utilizáveis para fabricar o dispersante de pigmento. Sem ser limitado para qualquer teoria em particular, a extensão de modificação de caprolactona que se acredita ser a mais utilizável, consiste em ter um peso molecular médio numérico resultante medido por cromatografia de permeação de gel usando poliestireno como um padrão ("GPC") durante cerca de 500, por exemplo, cerca de 1000 a cerca de 6000. O uso destes poliésteres tem a vantagem de fornecer grupos hidroxila nas cadeias laterais para reação subsequente com reticuladores de melamina, isocianato, ou anidrido. Exemplos de policaprolactona poliéster dióis ácidos-funcionais comercialmente disponíveis incluem poliéster dióis CAPA disponíveis de Solvay e poliéster dióis DICAP disponíveis de GEO Speciality Chemicals.

Poliésteres de caprolactona usando 2-etilexanol como o álcool de iniciação e dilaurato de dibutil estanho como o catalisador reagido com um anidrido cíclico para formar um grupo de ácido terminal também podem ser utilizáveis na presente invenção.

Em outra forma de realização utilizável, policaprolactona poliéster diol ácido-funcionais pode ser modificado por terminação um ou ambos grupos hidroxila usando um ou mais ácidos monofuncionais, $R-COOH$. Em uma forma de realização utilizável, R pode ter cerca de 4 a cerca de 18, por exemplo, cerca de 11 a cerca de 12 átomos de carbono. Exemplos de ácidos carboxílicos monofuncionais utilizáveis incluem ácido láurico, ácido caprílico,

ácido cáprico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido elaídico (ácido 9-octadecenóico), ácido linoléico, ácido linolênico, ácido estealórico, ácido graxo de soja ou outros ácidos graxos. Isto cria um poliéster como os de fórmulas 2, em que R_2 é uma cadeia éster ($O=C-R$) a partir de qualquer um dos grupos de ácido acima referidos. Em uma forma de realização utilizável, dois mols deste ácido monofuncional podem reagir com os grupos hidroxila do poliéster para formar um poliéster funcional em monoácido, onde ambos grupos hidroxila são terminados pelas cadeias de éster.

Epóxi ésteres ácidos-funcionais também podem ser utilizáveis na presente invenção. Em uma forma de realização, epóxi ésteres utilizáveis podem ser formados pela reação de um mol de epóxi monofuncional, como CARDURA E10 de Hexion Specialty Chemicals, Inc, com um mol de um diácido.

Em outra forma de realização da presente invenção, ácidos graxos podem ser usados. Por exemplo, ácidos graxos tendo de cerca de 12 a cerca de 18 átomos de carbono como ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido elaídico (ácido 9-octadecenóico), ácido linoléico, ácido linolênico, ácido estealórico ou misturas dos mesmos, por exemplo, ácido graxo de soja ou outros ácidos graxos, podem ser utilizáveis para reagir com grupos carbodiimida para formar o dispersante de pigmento da presente invenção.

Em outra forma de realização, resinas ácidos-funcionais apropriadas podem ser preparadas pela reação de anidrido com poliéteres funcionais de monohidroxila ou poliéteres funcionais de mono-amino, como monoéteres de polipropileno glicóis, polietileno glicóis, e seus co-polímeros, JEFFAMINE® monoaminas disponível de Huntsman. Anidridos apropriados incluem, mas não são limitados a, anidrido succínico, anidrido maléico, anidrido ftálico, anidrido hexaidroftálico, e anidrido trimelítico e outros. Esta reação produz um glicol funcional demonoácido que é capaz de reagir com um grupo carbodiimida.

O índice de ácido de resinas ácidos-funcionais utilizáveis está geralmente entre cerca de 5 e a cerca de 100, por exemplo, cerca de 20 a

cerca de 60, ainda, por exemplo, cerca de 30.

Para formar o polímero dispersante da presente invenção o composto carbodiimida e a resina ácido-funcionais são combinados e podem reagir em temperatura ambiente ou podem ser aquecidos cerca de 80 °C e a
5 cerca de 120°C, por exemplo, cerca de 85°C e a cerca de 90°C, na presença de solvente. Solventes típicos que podem ser usados são cetonas, como metil etil cetona, metil propil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, e acetona; álcoois como metanol, etanol, isopropanol, e butanol; ésteres como acetato de etila e acetato de butila; glicóis como etileno glicol e propileno
10 glicol; éteres como tetraidrofurano, éter etileno glicol monobutílico, e éter metílico de propileno glicol; e acetatos de éter mistos como acetato de éter metílico de propileno glicol, acetato de éter monobutílico de dietileno glicol, e outros. Também, solventes aromáticos, como tolueno, xileno, nafta, e misturas dos vários solventes relacionados aqui também podem ser usados. A
15 reação entre o composto carbodiimida e a resina ácido-funcionais pode levar cerca de 3 a cerca de 7 horas até completar. Contempla-se que a reação esteja completa quando os patamares do índice do ácido (para de diminuir) como medido por titulação do índice de ácido.

A carbodiimida e a resina ácido-funcionais podem ser combinadas em uma relação molar de carbodiimida para ácido carboxílico de cerca
20 de 0,5:1 e a cerca de 5:1, por exemplo, cerca de 1:1, cerca de 1,5:1, e cerca de 2:1. Em uma forma de realização utilizável, o índice do ácido do polímero dispersante de pigmento é 0 a cerca de 50, por exemplo, 0 a cerca de 10. O peso molecular médio numérico medido por GPC do polímero dispersante
25 de pigmento é de pelo menos cerca de 500 a cerca de 50.000, por exemplo, cerca de 2000 e a cerca de 20.000, ainda, por exemplo, cerca de 3000 e a cerca de 12.000 e ainda mais, por exemplo, cerca de 3000 e a cerca de 6000.

Sem ser limitado por qualquer teoria em particular, acredita-se
30 que os polímeros dispersantes da presente invenção têm uma estrutura de pente, compreendendo a estrutura dorsal de uréia e as cadeias laterais poliméricas se estendendo a partir daí. Acredita-se que a estrutura dorsal de

uréia provê sítios de ancoragem múltiplos para os pigmentos enquanto as cadeias laterais poliméricas provêem uma camada elástica em torno dos pigmentos.

O polímero dispersante da presente invenção pode ser usado para formar uma dispersão de pigmentos para uso em várias aplicações, como pinturas e tintas. Em uma forma de realização, os pigmentos podem ser adicionados em um líquido-veículo contendo o dispersante e os pigmentos são dispersos no líquido-veículo usando técnicas convencionais como misturador de velocidade elevada, moinho de esfera e moinhos contínuos. A dispersão de pigmento resultante tem uma relação em peso de dispersante para pigmento de cerca de 1% e a cerca de 200%.

Qualquer um dos pigmentos convencionais usados em pinturas podem ser usados para formar a dispersão de pigmentos da presente invenção, incluindo, mas não limitados a vários pigmentos inorgânicos e orgânicos como dióxido de titânio; negro-de-fumo; grafite preta; vermelhos e amarelos de óxido de ferro opacos e transparentes; amarelos de titanato de níquel; amarelos de vanadato de bismuto; vermelhos de quinacridona, magentas e violetas; azuis e verdes de cobre deftalocianina; amarelo de cobre de nafte-nolato; amarelo de isoindolinona; amarelos e laranjas de benzimidazolona; laranjas e vermelhos de diceto pirrolo pirol; vermelho de antraquinona; violeta de oxazina; azul de indantrona; pigmentos metálicos, como alumínio e paliocromos; e pigmentos opalescentes, como micas e xirálicos. Pigmentos metálicos também incluem, mas não são limitados aos alumínios finos e grosseiros, alumínios de flocos de milho a panqueca, e alumínios coloridos. Outros pigmentos utilizáveis incluem, mas não são limitados a sílica, argila, talco, carbonato de cálcio, sulfato de bário, e pigmentos anticorrosivos, como fosfato de zinco.

Pode ser desejável adicionar outros ingredientes opcionais para a dispersão de pigmentos como antioxidantes, agentes de controle de fluxo, agentes de controle de reologia como sílica fumigada, microgéis, estabilizadores de UV, protetores de radiação, extintores e absorvedores.

Dispersantes de pigmentos desta invenção podem ser usados

em uma variedade de composições de revestimento à base de solvente e à base d'água, como primeiras demãos, revestimentos de superfície, revestimentos de topo, que podem ser monorevestimentos ou revestimentos de base de um acabamento de revestimento transparente/ revestimento de base. Estas composições podem ter acrílicos, poliésteres, resinas epóxi, dispersões de poliuretano, híbridos de dispersão de acrílico-poliuretano, alquídicos, alquídicos modificados, ou uma mistura destes tipos de veículos de revestimento como o constituinte formador de película e também podem conter agentes de reticulação como isocianatos, melaminas, resinas de amino, e afins. Pode ser desejável ter funcionalidades no polímero dispersante que reagem com o reticulador ou endurecedor. Por exemplo, funcionalidade de hidroxila nas cadeias laterais do dispersante de pigmento pode reagir com endurecedores tais como melaminas ou isocianatos.

O polímero da presente invenção pode também ser útil como um compatibilizador para misturar sistemas de resina desiguais ou não compatíveis, tais como resinas de poliolefina clorada com resinas funcionais de hidróxi.

Os seguintes exemplos ilustram a invenção:

Exemplo de Resina R1

A um reator de três litros, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 1024,8 gramas de um poliprolactona diol monoácido-funcionais carboxílico (DICAP 2020 de GEO Specialty Chemicals) foram carregados e aquecidos a 80°C sob nitrogênio. Então, 660,6 gramas de uma polycarbodiimida tendo 4,5 unidades de repetição de carbodiimida (Zoldine XL-29SE de Dow Chemical) foram adicionados ao reator. Após a mistura de reação ser mantida a 90°C por três horas, 986,0 gramas de xileno e 328,7 gramas de acetato de metil de propileno glicol foram adicionados e a solução foi descarregada. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 44,3% em peso, cor de Gardner de 1, densidade de 985 g/l, índice de ácido de 2,17 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de G, Mn 5018 e Mw 16343 por GPC.

Exemplo de Resina R2

A um reator de três litros, que foi equipado com agitador, condensador e termopar e entradas de amostra e nitrogênio, 218,9 gramas de hexaidroftálico anidrido foram carregados e aquecidos a 130°C sob manta de nitrogênio. 781,1 gramas de metoxipoliétileno glicol (Carbowax 550) foram gradualmente alimentados no reator durante duas horas. Esta mistura de reação "A" foi então mantida a 130°C por outras duas horas e foi descarregada. A um reator de um litro separado, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 224,4 gramas da mistura de reação "A" e 379,1 gramas de Zoldine XL-29SE foram carregados e aquecidos a 85°C sob nitrogênio por três horas antes de descarga. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 67,9% em peso, cor de Gardner de 3,1, densidade de 1071 g/l, índice de ácido de 4,0 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de M, Mn 2378 e Mw 5646 por GPC.

Exemplo de Resina R3

A um reator de cinco litros, que foi equipado com agitador, termopar, coluna preenchida, receptor de Dean-Stark, condensador, e entrada de nitrogênio, 534,0 gramas de neopentaglicol, 605,0 gramas de 1,6-hexanodiol, 1272,5 gramas de ácido adípico, 586,5 gramas de ácido graxo de dímero e 1,9 gramas de ácido estanoico de butila foram adicionados. A mistura de reação foi gradualmente aquecida a 210°C, enquanto mantendo a temperatura de saída de coluna cheia máxima de 100°C até o índice de ácido atingir 25 mg KOH/g. Após resfriamento a 130°C, 557,4 gramas de acetato de n-butila foram adicionados, e esta mistura de reação "B" foi descarregada. A um reator de um litro separado, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 389,6 gramas da mistura de reação "B" e 118,8 gramas de Zoldine XL-29SE foram carregados e aquecidos a 85°C sob nitrogênio por três horas antes de descarga. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 71,5% em peso, cor de Gardner de 1,9, densidade de 1017 g/l, índice de ácido de 7,8 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de W, Mn 3550 e Mw 8829 por GPC.

Exemplo de Resina R4

A um reator de um litro, que foi equipado com agitador, conden-

sador, termopar e entrada de nitrogênio, 94,5 gramas de ácido graxo de soja e 438,5 gramas de Zoldine XL-29SE foram carregados e aquecidos a 85°C sob nitrogênio por cinco horas antes de descarga. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 58.3% em peso, cor de Gardner de 4,0, densidade de 1005 g/l, índice de ácido de 10,7 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de G, Mn 2070 e Mw 5081 por GPC.

Exemplo de Resina R5

A um reator de um litro, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 255,5 gramas de um policaprolactona diol funcional em monoácido (DICAP 1000 de GEO Specialty Chemicals) foram carregados e aquecidos a 90°C sob nitrogênio. Então, 216,2 gramas de Zoldine XL-29SE foram adicionados ao reator. Após a mistura de reação foi mantida a 90°C por quatro horas. Então 528,3 gramas de acetato de metil de propileno glicol foram adicionados e a solução foi descarregada. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 36,1% em peso, cor de Gardner de 1,4, densidade de 1000 g/l, índice de ácido de 13,0 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de AI, Mn 2843 e Mw 6105 por GPC.

Exemplo de Resina R6

A um reator de três litros, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 422,1 gramas de um policaprolactona diol funcional em monoácido (DICAP 2020) foram carregados e aquecidos a 80°C sob nitrogênio. Então, 362,8 gramas de Zoldine XL-29SE foram adicionados ao reator. Após a mistura de reação ser mantida a 90°C por quatro horas, 414,4 gramas de xileno e 138,1 gramas de acetato de metil de propileno glicol foram adicionados e a solução foi descarregada. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 44,5% em peso, cor de Gardner de 1,1, densidade de 988 g/l, índice de ácido de 0,4 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de G, Mn 4898 e Mw 18049 por GPC.

Exemplo de Resina R7

A um reator de três litros, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entrada de nitrogênio, 418,8 gramas de um policaprolactona diol funcional em monoácido (DICAP 1000) foram carregados e a-

quecidos a 90°C sob nitrogênio. Então, 581,2 gramas de Zoldine XL-29SE foram adicionados ao reator. Após a mistura de reação ser mantida a 90°C por quatro horas, 432,0 gramas de xileno 144,0 e gramas de acetato de metil de propileno glicol foram adicionados e a solução foi descarregada. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 44,9% em peso, cor de Gardner de 1,6, densidade de 995 g/l, índice de ácido de 0,3 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de E-D, Mn 3638 e Mw 10482 por GPC.

Exemplo de Resina R8

A um reator de cinco litros, que foi equipado com agitador, termopar, horizontal condensador, receptor e entrada de nitrogênio, 175,2 gramas de ácido láurico, 835,8 gramas de um policaprolactona diol funcional em monoácido (DICAP 2020) e 1,1 gramas de Fastcat 4100 foram adicionados. A mistura de reação foi gradualmente aquecida a 180°C e mantida até o índice de ácido atingir 25 mg KOH/g. Após resfriamento a 90°C, 589,0 gramas de Zoldine XL-29SE foram adicionados. A solução de reação foi mantida por 2 horas antes de adicionar 1574,4 gramas de xileno e 524,8 gramas de acetato de éter metílico de propileno glicol. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 32,7% em peso, cor de Gardner de 3,4, densidade de 951 g/l, índice de ácido de 1,6 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de A3, Mn 5063 e Mw 14775 por GPC.

Exemplo de Resina R9

A um reator de dois litros, que foi equipado com agitador, condensador, termopar e entradas de nitrogênio, 249,9 gramas de Jeffamine M-2070 e 18,5 gramas de hexaidroftálico anidrido foram carregados e aquecidos a 50°C sob manta de nitrogênio. A solução de reação foi mantida por 2 horas antes 100,9 gramas de ácido graxo de soja ser adicionado. Depois, a mistura foi aquecida a 80°C, 630,6 gramas de Zoldine XL-29SE foram carregados e mantidos a 80°C sob nitrogênio por três horas. Então, 140,0 gramas de água de DI foram adicionados antes de descarga. A solução de reação apresentou um teor de sólidos de 60,5% em peso, cor de Gardner de 8, densidade de 1041 g/l, índice de ácido de 15.0 mg KOH/g, viscosidade de Gardner de V+, Mn 2839 e Mw 7156 por GPC.

Exemplo de Tinta P1

Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 169,74 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 22,46 gramas de resina dispersante do Exemplo de Resina 1, e 60,73 gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a solução de resina acima, 554,77 gramas de dióxido de titânio (R-706 de DuPont) peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 138,88 gramas do polímero acrílico funcional de hidroxila acima foram adicionados, seguido por 53,43 gramas de acetato de n-butila. A mistura foi submetida a cisalhamento por 30 minutos seguindo de última adição. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Exemplo de Tinta P2

Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 257,40 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 38,39 gramas de resina dispersante do Exemplo de Resina 1, e 132,19 gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a solução de resina acima, 346,81 gramas de Talco (BT2004 de IMI FABI, LLC) foram peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 171,60 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila acima e 53,60 gramas de acetato de n-butila foram adicionados à suspensão acima sob cisalhamento por 30 min. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Exemplo de Tinta P3

Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 267,39 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 39,88 gramas de resina dispersante do Exemplo de Resina 1, e 120,99

gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a solução de resina acima, 344,41 gramas de argila (Burgess Pigment Company) foram peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 178,26 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila acima e 49,06 gramas de acetato de n-butila foram adicionados à suspensão acima sob cisalhamento por 30 min. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Exemplo Comparativo C1

10 Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 169,31 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 36,56 gramas de Disperbyk-161 (de Byk Chemie), e 54,39 gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a
15 solução de resina acima, 553,37 gramas de dióxido de titânio (R-706 de Du Pont) foram peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 138,53 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila acima e 47,85 gramas de acetato de n-butila foram adicionados
20 à suspensão acima sob cisalhamento por 30 min. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Exemplo Comparativo C2

 Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 256,29 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 62,40 gramas de Disperbyk-161 (de Byk Chemie), e 117,49 gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a
25 solução de resina acima, 345,31 gramas de Talco (BT2004 de IMI FABI, L-LC) foram peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 170,86 gramas de acrílico funcional de hidroxila
30 acima e 47,64 gramas de acetato de n-butila foram adicionados à suspensão

acima sob cisalhamento por 30 min. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Exemplo Comparativo C3

Em uma lata de metal de 470 ml, que foi equipada com um misturador de ar com uma lâmina de Cowles, 266,19 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário do presente pedido), 64,81 gramas de Disperbyk-161 (de Byk Chemie), e 105,78 gramas de acetato de n-butila foram carregados e misturados por 10 minutos. Para a solução de resina acima, 342,87 gramas de argila (de Burgess Pigment Com) foram peneirados lentamente sob cisalhamento. Após todos os pigmentos estarem colocados, a lâmina de Cowles trabalhou em cisalhamento elevado por 60 minutos. Então, 117,46 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila acima e 42,89 gramas de acetato de n-butila foram adicionados à suspensão acima sob cisalhamento por 30 min. Viscosidade Brookfield da tinta foi registrada e relacionada na Tabela 1.

Tabela 1

Tinta de Exemplo	P1	C1	P2	C2	P3	C3
Pigmento	TiO ₂	TiO ₂	Talco	Talco	Argila	Argila
Dispersante/Pigmento (volume/volume)	6,5%	6,5%	12,0%	12,0%	12,0%	12,0%
Teor não volátil em volume	52,0%	52,0%	46,0%	46,0%	47,5%	47,5%
Concentração de volume de pigmento, %	45,0%	45,0%	35,0%	35,0%	35,0%	35,0%
Viscosidade, cps (Nº 4 Fuso a 50 rpm)	664	1080	920	1292	524	544

A menor viscosidade para os Exemplos de Tintas 8-10 indica que o dispersante de Exemplo de Resina 1 é mais efetivo como dispersante do que o dispersante comercialmente disponível de técnica anterior para cada dos pigmentos individuais testados.

Exemplo de Tinta P4

Em uma lata de metal de 470 ml, pesar 66,34 gramas de acetato de n-butila, 5,11 gramas de Exemplo de Resina 2, 52,35 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila (proprietário para o cessionário da presente invenção). A mistura é agitada usando um agitador de tinta por 5 minutos.

Então 88,05 gramas de sulfato de bário, 79,97 gramas de dióxido de titânio, 35,99 gramas de Talco, 32,68 gramas de argila de Caulim, e 1,2 grama de negro de carbono foram adicionados. Após agitar a suspensão por 5 minutos com um agitador de tinta, 160 ml de suportes de aço com 2 mm de diâmetro foram adicionados na lata. O triturado de pigmento foi agitado por um adicional de 60 minutos. Após os suportes de aço serem então filtrados, 52,35 gramas de polímero acrílico funcional de hidroxila e 30,74 gramas de resina de poliéster foram adicionados à tinta e homogeneizados por agitação . As propriedades de tinta estão relacionadas na Tabela II.

10 Exemplos de Tinta P5 a P9

Exemplos de tintas P5 até P9 foram preparados da mesma forma como Exemplo de Tinta P4 usando os dispersantes relacionados na Tabela II. As propriedades de tinta estão relacionadas na Tabela II.

Exemplo Comparativo C4

15 Exemplo de tinta comparativo C4 foi preparado da mesma forma como Exemplo de Tinta P4 usando dispersante relacionado na Tabela II. As propriedades de tinta estão relacionadas na Tabela II.

Tabela II

Exemplo de Tinta	P4	P5	P6	P7	P8	P9	C4
Acetato de n-butila	66,34	66,59	65,55	62,55	63,93	63,87	59,99
Dispersante de Resina Exemplo	R2	R3	R4	R5	R6	R7	Byk-161
Quantidade	5,11	4,56	5,70	9,09	7,45	7,55	12,19
Acrílico Funcional de Hidroxi ¹	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35	52,35
Sulfato de Bárió ²	88,05	88,05	88,05	88,05	88,04	88,05	88,05
Dióxido de Titânio R-706 ³	79,97	79,97	79,97	79,96	79,96	79,96	79,97
Talco ⁴	35,99	35,99	35,99	35,99	35,98	35,99	35,99
Argila de Caulim ⁵	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68	32,68
Negro-de-fumo ⁶	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20	1,20
Acrílico Funcional de Hidróxi ¹	52,35	52,35	52,35	52,35	52,34	52,35	52,35
Polioi Poliéster ¹	30,74	30,74	30,74	30,74	30,73	30,74	30,74
Dispersante/Pigmento (volume/volume)	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%	4,5%
Teor não volátil em volume	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%	51,0%
Concentração de volume de pigmento %	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%	46,5%
Viscosidade, Nº 3 @ 50 rpm	426	1418	272	312	242	226	340
Tamanho de partícula médio, micron	3,07	3,66	2,83	2,82	2,73	2,84	3,68
% de camada de líquido topo de tubo sedimentado após 8 semanas a 48,8 °C	11,8	5,6	11,8	7,1	5,6	7,1	28,6

¹ Proprietário para cessionário da presente invenção
² De SACHLEBEN CORPORATION
³ R-706 de Du Pont
⁴ BT2004 de IMI FABI, LLC
⁵ De BURGESS PIGMENT COMPANY
⁶ De CABOT CORPORATION

Apesar da presente invenção ter sido ilustrada pela descrição de modalidades da mesma, e apesar das formas de realização terem sido descritas em detalhes consideráveis, não é a intenção das requerentes restringir ou de qualquer forma limitar o escopo das reivindicações anexas a tal detalhe. Vantagens adicionais e modificações irão prontamente aparecer para os versados na técnica. Assim, a invenção, nos seus aspectos mais amplos, não é limitada a detalhes específicos, aparelhos representativos, e exemplos ilustrativos mostrados e descritos. Conseqüentemente, pode-se distanciar dos detalhes sem sair do espírito ou escopo do conceito inventivo geral da requerente.

REIVINDICAÇÕES

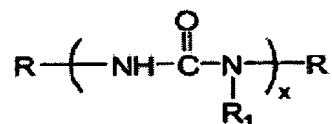
1. Polímero apropriado para uso como um dispersante de pigmento, a composição compreendendo o produto de reação de:
 - (a) uma resina ácido-funcionais; e
 - 5 (b) um composto incluindo pelo menos um grupo de carbodiimida reativa, em que relação molar de grupos de carbodiimida reativa para grupos de ácido na resina ácido-funcionais é cerca de 0,5:1 para cerca de 5:1.
2. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a resina
10 ácido-funcionais é um poliéster funcional em monoácido.
3. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a resina ácido-funcionais é uma policaprolactona ácido-funcionais.
4. Polímero de acordo com a reivindicação 3, em que a policaprolactona ácido-funcionais é o produto de polimerização de abertura de
15 nel de caprolactona iniciada por ácido dimetilolpropiónico.
5. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que resina ácido-funcionais é o produto de reação de policaprolactona diol ácido-funcionais com um ácido carboxílico monofuncional.
6. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a resina
20 ácido-funcionais é o produto de reação de um poliéter funcional de hidroxila ou amino com um anidrido.
7. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a resina ácido-funcionais é um ácido graxo.
8. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a resina
25 ácido-funcionais é selecionada de poliésteres funcionais de monoácido, policaprolactonas ácidos-funcionais, ácidos graxos, o produto de reação de um poliéter funcional de hidroxila ou amino com anidrido, ácido graxo, ou misturas dos mesmos.
9. Polímero de acordo com a reivindicação 1 em que o composto
30 incluindo pelo menos um grupo de carbodiimida reativa compreende pelo menos 4 grupos de carbodiimida reativa.
10. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o peso

molecular médio numérico é pelo menos cerca de 500.

11. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que o peso molecular médio numérico é cerca de 3000 a cerca de 12.000.

12. Polímero de acordo com a reivindicação 1, em que a relação molar de grupo de carbodiimida reativa para grupos de ácido na resina ácido-funcionais é cerca de 1 :1 para cerca de 2:1.

13. Polímero da fórmula:

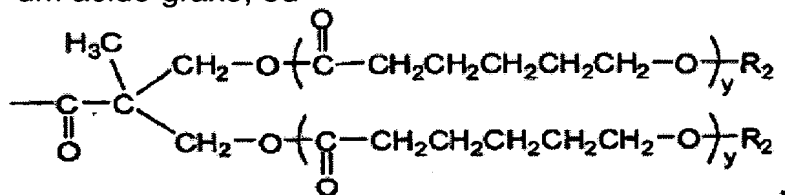


na qual R é qualquer grupo alquila; e

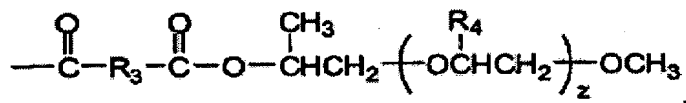
R_1 é um ou mais de:

10

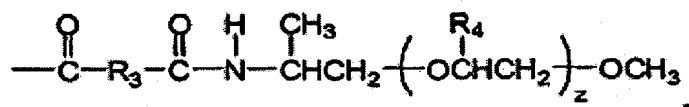
um ácido graxo, ou



ou



ou



em que R_2 é H, qualquer grupo alquila, ou uma cadeia de éster, onde R_3 é qualquer grupo alquila, e onde R_4 é H, ou CH_3 , ou misturas dos mesmos;

15 e em que o polímero é capaz de dispersar pigmento em um líquido-veículo .

14. Polímero dispersante de pigmento de acordo com a reivindicação 13, em que X é maior do que ou igual a 4.

15. Polímero dispersante de pigmento de acordo com a reivindicação 13, em que Y é cerca de 1 a cerca de 20.

20

16. Polímero dispersante de pigmento de acordo com a reivindicação 13, em que Z é cerca de 5 a cerca de 60.

17. Polímero compreendendo:

uma estrutura dorsal compreendendo os grupos de repetição acila uréia;

uma ou mais cadeias laterais fixadas a estrutura dorsal;

5 em que o polímero dispersante de pigmento é formado pela reação de um composto tendo grupos funcionais de repetição de carbodiimida com uma ou mais resinas ácidos-funcionais e em que o polímero dispersa pigmento em um líquido-veículo .

10 18. Polímero de acordo com a reivindicação 17, em que pelo menos uma das resinas ácidos-funcionais é uma policaprolactona ácido-funcionais.

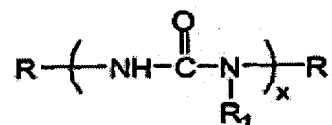
15 19. Polímero de acordo com a reivindicação 18, em que a policaprolactona ácido-funcionais é o produto de reação de um mol de uma policaprolactona diol ácido-funcionais e dois mols de um ácido funcional em monoácido.

20. Dispersão compreendendo:

(a) pelo menos um pigmento;

(b) um líquido-veículo; e

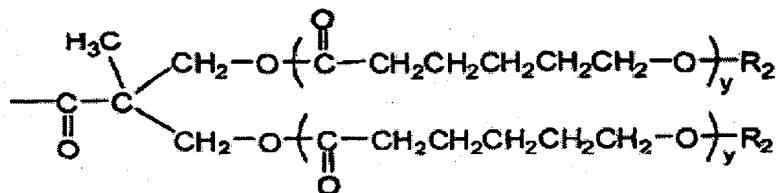
(c) um polímero dispersante de pigmento tendo a fórmula:



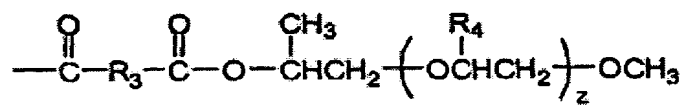
20 em que R é qualquer grupo alquila; e

R₁ é um ou mais de:

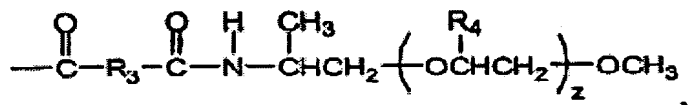
um ácido graxo, ou



ou

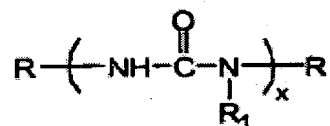


ou



em que R₂ é H, ou qualquer grupo alquila, ou uma cadeia de éster, em que R₃ é qualquer grupo alquila, e em que R₄ é H, ou CH₃, ou misturas dos mesmos.

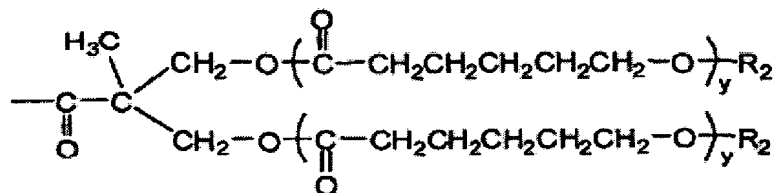
- 5 21. Dispersão de acordo com a reivindicação 20, em que X é maior do que ou igual a 4.
22. Dispersão compreendendo:
 pelo menos um pigmento; e
 um polímero dispersante de pigmento compreendendo o produto
- 10 de reação de um composto compreendendo um ou mais grupos de carbodiimida reativa e uma resina ácido-funcionais ou uma mistura de resinas ácidos-funcionais.
23. Dispersão de acordo com a reivindicação 22, em que a referida resina ácido-funcionais é um poliéster funcional em monoácido.
- 15 24. Dispersão de acordo com a reivindicação 22, em que a referida resina funcional em monoácido é o produto de reação de polimerização de abertura de anel de caprolactona iniciada por ácido dimetilolpropiónico.
25. Dispersão de acordo com a reivindicação 22, em que o referido composto compreendendo um ou mais grupos de carbodiimida reativa
- 20 compreende pelo menos 4 grupos de carbodiimida reativa.
26. Dispersão de acordo com a reivindicação 22, em que polímero dispersante de pigmento compreende uma estrutura dorsal compreendendo pelo menos um grupo de acila uréia e pelo menos uma cadeia lateral polimérica.
- 25 27. Dispersão de acordo com a reivindicação 26, em que pelo menos uma cadeia lateral polimérica tem funcionalidade de hidroxila.
28. Composição de revestimento de superfície, a referida composição de revestimento compreendendo:
- (a) um dispersante polimérico tendo a fórmula:



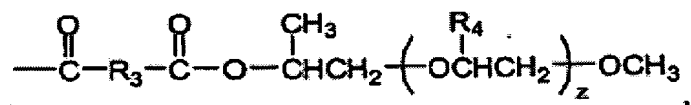
em que R é qualquer grupo alquila; e

R₁ é um ou mais de:

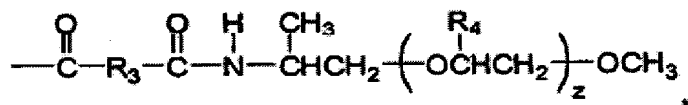
um ácido graxo, ou



ou



5 ou



na qual R₂ é H, ou qualquer grupo alquila, ou uma cadeia de éster, na qual R₃ é qualquer grupo alquila, e onde R₄ é H, ou CH₃, ou misturas dos mesmos;

(b) um pigmento; e

10

(c) um polímero formador de película.

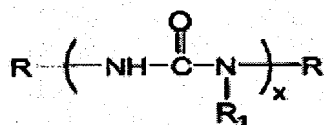
29. Composição de revestimento de superfície de acordo com a reivindicação 28, a referida composição de revestimento ainda compreendendo:

15

um reticulador selecionado dentre melamina, isocianato e anidrido ou combinações dos mesmos.

30. Método para dispersar partículas de pigmento em um líquido-veículo compreendendo:

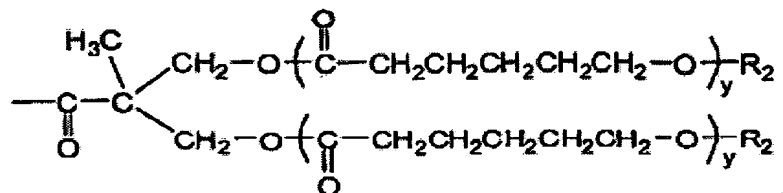
prover um polímero dispersante tendo a fórmula:



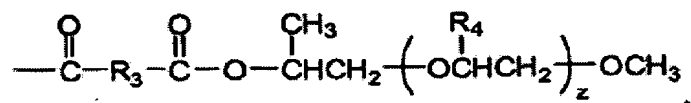
na qual R é qualquer grupo alquila; e

R₁ é um ou mais dentre:

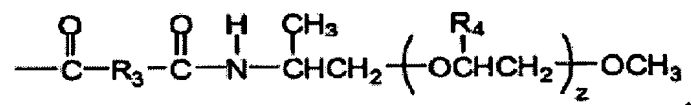
um ácido graxo, ou



ou



5 ou



em que R₂ é H, ou qualquer grupo alquila, ou uma cadeia de éster, na qual R₃ é qualquer grupo alquila, e na qual R₄ é H, ou CH₃, ou misturas dos mesmos; e misturar o referido polímero dispersante e as referidas partículas de pigmento no referido líquido-veículo.

RESUMO

Patente de Invenção: "**POLÍMEROS DISPERSANTES**".

5 A presente invenção refere-se a um polímero dispersante de pigmento compreendendo uma estrutura dorsal tendo um ou mais grupos uréia e tendo cadeias laterais poliméricas se estendendo a partir daí. O polímero dispersante pode ser formado a partir da reação de um composto tendo um ou mais grupos carbodiimida com resinas ácidos-funcionais tais como poliésteres ácidos-funcionais, acrílicos ácidos-funcionais, poliéteres ácidos-funcionais, e ácidos graxos.