

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.506

REQUERENTE: ROHM AND HAAS COMPANY, norte-americana, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "Processo para o revestimento de um substrato com uma composição elastomérica aquosa que seca à temperatura ambiente"

INVENTORES: Richard Martorano,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

U.S.A., 6 de Outubro de 1989, sob o N.º.: 418 293

ROHM AND HAAS COMPANY

**"PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE UM SUBSTRATO COM UMA COMPOSIÇÃO
ELASTOMÉRICA AQUOSA QUE SECA À TEMPERATURA AMBIENTE"**

A presente invenção refere-se a um método para revestir um substrato com uma composição elastomérica aquosa que seca à temperatura ambiente e à utilização dessas composições em ou como composições de revestimento elastoméricas.

Os revestimentos de protecção e decorativos para substratos flexíveis ou extensíveis necessitam de flexibilidade a baixa temperatura devido à necessidade de a película de revestimento resistir às tensões a baixas temperaturas, enquanto que, na mesma aplicação, se necessita que a película de revestimento possua uma pequena pegajosidade superficial a temperaturas elevadas. Estes revestimentos são conhecidos como revestimentos elastoméricos. Enquanto as dispersões aquosas de polímeros insolúveis em água de temperatura de transição vítrea (T_g) inferior à temperatura ambiente são vantajosamente utilizadas em muitas aplicações à temperatura ambiente com uma pequena ou nenhuma necessidade de poluirmos com agentes auxiliares coalescentes orgânicos voláteis, as películas secas dos revestimentos poliméricos de baixa T_g são demasiadamente pegajosas para muitas aplica

ções de revestimento. Por outro lado, os polímeros com a temperatura de transição vítrea (T_g) superior à temperatura ambiente requerem inconvenientemente maiores níveis de agentes auxiliares de coalescência orgânicos voláteis poluentes para efectuar a formação da película, enquanto proporcionam películas de revestimento secas com uma insuficiente flexibilidade a baixa temperatura.

A patente de invenção japonesa JP 62-79875 refere-se a um método de impermeabilização, caracterizado pelo facto de se formar uma película revestida que tem uma espessura compreendida entre 100 e 1 000 micrómetros, feita de um polímero que contém mais de 50 % em peso de éster de acrilato de alquilo, em que o número de átomos de carbono do grupo alquilo é superior a quatro e que tem um alongamento maior do que 500 % a 20° C e uma resistência à tracção não maior do que 10 kgf/cm², na superfície da estrutura de um edifício e de se formar subsequentemente uma película revestida que tem não menos de 10 kgf/cm² de resistência à tracção a 20° C e é feita de um polímero que tem uma temperatura de transição vítrea não maior do que 10° C sobre a superfície da película revestida mencionada antes. Também se refere à formação da película revestida sobre o telhado e sobre a superfície da parede exterior de uma estrutura de betão. Não se descreve a aplicação das duas demãos de tinta numa única operação.

A patente de invenção japonesa JP 50-100130 descreve um método de revestimento com mastique, caracterizado pelo facto de se aplicar como revestimento uma tinta de mastique sobre o substrato, seguida de aplicação de uma dispersão de composição de resina que tem um ponto de transição vítrea menor do que 0°C , de modo que o teor de sólidos componentes seja pelo menos igual a 9 g/m^2 e, subsequentemente, de se aplicar uma demão de uma composição de resina semelhante a emulsão que tem um ponto de transição vítrea maior do que 20°C depois da secagem. Este é um sistema de três revestimentos; não se refere a aplicação de um único revestimento para atingir os objectivos pretendidos com este sistema de revestimentos múltiplos.

A patente de invenção da União das Repúblicas Socialistas Soviéticas SU 1 423 525 A refere-se a uma mistura para aplicar sobre a superfície de campos desportivos, especialmente campos de ténis, mistura essa que compreende um oligo-acrilato, borracha, fragmentos de resina, um agente vulcanizante, óxido férrico, um copolímero em bloco tetrafuncional contendo azoto de óxido de etileno e de óxido de propileno e água. A mistura é vulcanizada a $150^{\circ} - 180^{\circ}\text{C}$ durante vinte a quarenta e cinco minutos.

A patente de invenção norte-americana US 4 814 373 refere-se a uma dispersão aquosa de um látex insolúvel em água aperfeiçoado, que origina revestimentos macios que são endure-

cidos relativamente aos revestimentos da técnica anterior sem necessidade de tratamento com um agente reticulante externo. Prepara-se o látex insolúvel em água aperfeiçoado por um processo que compreende :

a) a preparação por polimerização em emulsão de uma dispersão aquosa inicial de um látex de polímero insolúvel em água de pelo menos um monómero etilenicamente insaturado, em que o citado monómero etilenicamente insaturado compreende não mais de cerca de 2 % em peso, com base no peso total do referido monómero etilenicamente insaturado, de monómero multi-etilenicamente insaturado, e em que o mencionado látex de polímero insolúvel em água inicial não contém essencialmente sítios de insaturação etilénica; b) a dispersão na citada dispersão aquosa inicial do látex de polímero insolúvel em água inicial de monómero adicional etilenicamente insaturado que compreende pelo menos um monómero que tem pelo menos dois sítios de insaturação etilénica, de modo que o referido monómero adicional incha o mencionado polímero inicial; e c) a polimerização do citado monómero adicional dentro do referido polímero inchado com monómero. Referem-se as utilizações do látex insolúvel em água aperfeiçoado em composições para revestimentos, mastiques para telhados, composições de calafetagem e de vedação.

Constitui um objectivo da presente invenção proporcionar um processo para revestir um substrato com um revestimento

superficial elastomérico que não origina os problemas da técnica anterior.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se um processo por meio do qual se aplica a uma superfície um revestimento elastomérico aquoso que seca à temperatura ambiente e que compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis, em que pelo menos um dos mencionados polímeros compreende a função de N-metilol.

O processo de acordo com a presente invenção proporciona revestimentos elastoméricos de uma única aplicação que secam à temperatura ambiente, com o pretendido equilíbrio de flexibilidade a baixa temperatura e falta de pegajosidade a temperaturas mais elevadas do que a temperatura ambiente.

(Nenhuma das referências indica a utilização de um único revestimento aquoso de secagem à temperatura ambiente que compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água para proporcionar um revestimento superficial elastomérico, tal como, por exemplo, um revestimento elastomérico de paredes com elevado brilho ou o revestimento de superfícies de campos desportivos).

A presente invenção refere-se ao processo de utilização de uma composição de revestimento elastomérico aquoso que seca à temperatura ambiente, o qual compreende pelo menos dois polímeros

insolúveis em água mutuamente incompatíveis, em que pelo menos um dos citados polímeros compreende a função de N-metilol, sobre uma superfície.

Uma composição elastomérica aquosa de revestimento de acordo com a presente invenção compreende pelo menos uma dispersão, emulsão, suspensão ou látex em água. A composição de revestimento compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis, em que pelo menos um dos referidos polímeros compreende funções de N-metilol.

Os polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis podem encontrar-se presentes sob a forma de partículas discretas diferentes, tais como, por exemplo, sob a forma de uma mistura de pelo menos dois látices de composições diferentes mutuamente incompatíveis. Como variante, os polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis podem estar presentes como pelo menos duas fases diferentes dentro das partículas poliméricas individuais, tal como, por exemplo, uma partícula de látex de núcleo/revestimento constituída por um núcleo e pelo menos um revestimento, em que o núcleo e o revestimento ou revestimentos exteriores são de composições mutuamente incompatíveis.

Polímeros mutuamente incompatíveis definem-se, no sentido empregado na presente memória descritiva, como polímeros que originam fases discretas numa película de revestimento apli-

cada quando aplicados pelo processo de utilização de acordo com a presente invenção. As fases discretas numa película de revestimento podem ser observadas por técnicas de manchamento e de microscopia conhecidas na técnica.

Os polímeros insolúveis em água podem preparar-se individualmente por técnicas de polimerização em emulsão convencionais e misturados um com o outro. Como variante, os polímeros insolúveis em água podem preparar-se por técnicas convencionais de núcleo/revestimento exterior ou por outras técnicas originam pelo menos duas fases poliméricas. Como variante, podem preparar-se pelo processo da composição polimérica de látex modificado descrito na patente de invenção norte-americana US 4 814 373, que se incorpora na presente memória descritiva como referência.

Os polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis originam uma composição que seca à temperatura ambiente quando pelo menos um dos polímeros é capaz de formar uma película nas condições ambientes. Prefere-se pelo menos um polímero com uma temperatura de transição vítrea T_g igual a cerca de 20°C ou inferior. Prefere-se ainda mais pelo menos um polímero com uma T_g igual a cerca de 0°C ou inferior. A proporção da composição polimérica que é capaz de formar película nas condições ambientes afecta a capacidade de formação de película à temperatura ambiente da composição. Prefere-se entre cerca de 25 % e cerca de 99 % em peso de pelo menos um polímero que tem uma T_g igual a cerca de 20°C ou inferior.

Na composição de acordo com a presente invenção, pode utilizar-se qualquer mistura monomérica que origine polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis. Por exemplo, podem utilizar-se monômeros de ésteres acrílicos que incluem acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de decilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo; ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, estireno, estirenos substituídos, butadieno, acrilonitrilo e acetato de vinilo. Podem usar-se ainda outros monômeros funcionais, tais como, por exemplo, acrilatos ou metacrilatos de hidroxialquilo, monômeros com a função amino ou monômeros com a função sulfônica. Também podem usar-se monômeros multi-etilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, dimetacrilato de 1,3-butilenoglicol ou triacrilato de trimetilol-propano.

É necessário que pelo menos um dos polímeros da composição, de acordo com a presente invenção contenha a função de N-metilol. Esta função pode ser gerada por pós-reacção de um polímero que contém uma função reactiva, tal como, por exemplo, a função acrilamida. Prefere-se incorporar a função de N-metilol no polímero mediante copolimerização de um monômero contendo a função de N-metilol, tal como, por exemplo, N-metilol-acrilamida ou N-metilol-metacrilamida. Prefere-se incorporar entre cerca de 1 % e cerca de 6 %, em peso, com base no peso do polímero com a função de N-metilol em pelo menos um dos polímeros.

Prefere-se que no látex de polímero seja incorporado um baixo nível de monômero que contém ácido, tal como, por exemplo, cerca de 0,5 % a cerca de 3 %, com base no peso de cada componente polimérico. Pequenos níveis de ácido são benéficos para a estabilidade do látex polimérico, mas níveis mais altos são prejudiciais para as propriedades de resistência à água do revestimento aplicado.

Na mistura reaccional, são por vezes desejáveis agentes de transferência da cadeia, que incluem mercaptanos e compostos que contêm halogênio, a fim de modelar o peso molecular do polímero. Geralmente, utiliza-se desde cerca de 0 % a cerca de 3 % em peso de agente de transferência da cadeia, com base no peso do polímero que se pretende seja modificado.

Em adição aos componentes de ligante polimérico, podem usar-se componentes de revestimento convencionais, tais como, por exemplo, pigmentos, agentes dispersantes, agentes tensio-ativos, agentes coalescentes, agentes molhantes, agentes espessantes, agentes de modificação da reologia, agentes de retardamento da secagem, agentes plastificantes, agentes biocidas, agentes anti-espumificantes, agentes corantes, ceras e semelhantes, na composição de revestimento de acordo com a presente invenção.

As aplicações da composição de revestimento podem fazer-se em vários substratos, tais como, por exemplo, paredes

de cimento, por exemplo, paredes de blocos de betão, substratos de pistas de rodagem, superfícies de campos de ténis, painéis de paredes e semelhantes, ou em substratos previamente pintados, pintados com primário, pintados com demãos internas, desgastados ou sujeitos à acção do tempo. Os revestimentos podem ser revestimentos de elevado brilho.

A aplicação da composição de revestimento pode fazer-se por técnicas convencionais de revestimento, tais como, por exemplo, pincel, rolo, esfregão, pulverização auxiliada por ar, pulverização sem ar e semelhantes.

Os Exemplos seguintes destinam-se a ilustrar o processo de aplicação de uma composição de revestimento elastomérico, à qual se dirige a presente invenção. Não se pretende que os Exemplos limitem a invenção, visto que outras aplicações da mesma serão óbvias para os especialistas na matéria.

EXEMPLOS

EXEMPLO 1

PREPARAÇÃO DO POLÍMERO DE LÁTEX

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA 1

Num reactor de 19 litros (5 galões) de capacidade agitado, com camisa exterior, dotado de tubo de espalhamento de azoto, introduziram-se 3 712,5 gramas de água desionizada (água DI). Aqueceu-se a água dentro do reactor a 82° C; a esta temperatura, adicionou-se 0,1 grama de Moroxol 20 (inibidor), dissolvido em 24,75 gramas de água DI, com agitação. Ligou-se a passagem de azoto durante quinze minutos. Depois de terminada a passagem de azoto, adicionaram-se 19,8 gramas de Alipal CO-436 (agente tensio-activo) em 49,5 gramas de água DI, a 82° C. A temperatura desceu para 80° C quando se adicionaram 618,75 gramas de emulsão de monómero 1 (ME nº 1). Dois minutos depois, com a temperatura igual a 78° C, adicionou-se uma solução de 37,4 gramas de persulfato de amónio dissolvidos em 148,5 gramas de água DI. Notou-se uma libertação de calor; o pico da temperatura ocorreu três minutos depois com uma temperatura de 82° C. Dez minutos depois, com a temperatura igual a 83° C, iniciou-se a adição simultânea de 15 356,55 gramas de ME nº 1 com o caudal mássico de 48,4 gramas por minuto e 5,4 gramas de persulfato de amónio dissolvido em 495 gramas de água DI com o caudal mássico de 1,54 gramas por minuto. Depois de vinte minutos, com a temperatura igual então a 82° C, aumentaram-se os caudais da alimentação : o ME nº 1 para 96,3 gramas por minuto e o persulfato de amónio para 3,08 gramas por minuto. Interromperam-se as alimentações cento e oitenta e quatro minutos depois de iniciadas, com a temperatura igual a 82° C. Lavaram-se as tubagens de alimentação para dentro do reactor: o ME nº 1 com 148,5 gramas de água DI e a solução de

persulfato de amônio com 74,25 gramas de água DI. Manteve-se a mistura reacional durante vinte e nove minutos. Ao fim deste período de retenção, a temperatura era igual a 80° C e arrefeceu-se a mistura reaccional até à temperatura de 65° C durante um intervalo de tempo de trinta e dois minutos. Neste momento, adicionaram-se 44,6 gramas de uma solução aquosa a 0,15 % de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 5,4 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 99 gramas de água DI e 9,9 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 49,5 gramas de água DI. Vinte minutos depois, com a temperatura igual a 63° C, adicionaram-se 5,4 gramas de sulfoxilato de sódio-aldeído fórmico em 99 gramas de água e 9,9 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 49,5 gramas de água DI. Vinte minutos depois, com a temperatura a 62° C, adicionaram-se 53,4 gramas de amônia (a 28 %) durante um intervalo de tempo de quatro minutos. Com a temperatura igual a 60° C, adicionaram-se 19,8 gramas de PENNSTOP a 5,66 % (eliminador de radicais). Depois de cinco minutos, com a temperatura igual a 59° C, adicionaram-se 333,8 gramas de dimetacrilato de butilenoglicol. Depois de cinco minutos, com a temperatura a 57° C, adicionaram-se 3,3 gramas de sulfoxilato de sódio-aldeído fórmico em 110 gramas de água DI e 5,5 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 55 gramas de água DI. Ao fim de seis minutos, a temperatura tinha subido para 59° C; vinte minutos depois desta última adição, com a temperatura igual a 58° C, adicionaram-se 5,5 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 55 gramas de água DI. Recomeçou-se o arrefecimento e vinte e três minutos depois, com a temperatura igual a 44° C, adiciona-

ram-se 29,2 gramas de KATHOM LX (biocida de Rohm and Haas Company) a 1,4 %, 27,5 gramas de benzofenona em 19,8 gramas de xileno e 744,4 gramas de água DI. O látex polimérico resultante tinha 51,24 % de sólidos, vestígios de gel de 100 malhas, um tamanho de partículas igual a 151 nanômetros, um pH igual a 6,92 e uma viscosidade igual a 625 centipoises.

QUADRO 1.1

Emulsão de Monômero do Exemplo 1

(ME Nº 1)

Água DI	3613,5 g
ALIPAL CO-436 (58 %)	72,6 g
Acrilato de butilo	8096,0 g
Metacrilato de metilo	1101,1 g
Estireno	1101,1 g
Acrilonitrilo	328,9 g
N-metilol-metacrilamida (25 %)	1544,3 g
Ácido acrílico	107,8 g

EXEMPLO 2

PREPARAÇÃO DE LÁTEX DE POLÍMERO

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA COMPARATIVA A

A um reactor de 3,8 litros (1 galão) de capacidade, agitado, dotado de camisa e tubo de espalhamento de azoto, que continha 750 gramas de água DI, cuja temperatura foi elevada para 83° C, adicionou-se 0,02 grama de MAROXOL (inibidor) em 5 gramas de água DI. Ligou-se a passagem de azoto através do reactor durante quinze minutos. Desligou-se a corrente de azoto e adicionaram-se 4 gramas de ALIPAL CO-436 em 10 gramas de água DI. Dois minutos depois, com a temperatura ainda igual a 83° C, adicionaram-se 125 gramas de emulsão de monômero (ME nº 1). A temperatura desceu para 80° C ao fim de dois minutos, momento em que se adicionaram 7,6 gramas de persulfato de amônio em 30 gramas de água DI. Notou-se a libertação de calor, tendo-se atingido o pico da temperatura ao fim de sete minutos aproximadamente; sete minutos depois; com a temperatura igual a 82° C, fez-se a adição dos restantes 3 102,3 gramas de ME nº 1 e de 1,1 gramas de persulfato de amônio em 100 gramas de água DI. Vinte minutos depois, com a temperatura igual a 82° C, aumentaram-se os caudais de alimentação. Completou-se a alimentação ao fim de cento e cinquenta e nove minutos; a temperatura era igual a 82° C e as tubagens de alimentação foram lavadas para dentro do reactor,

sendo a tubagem de alimentação da emulsão do monômero lavada com 30 gramas de água DI e a da solução de persulfato de amônio lavada com 15 gramas de água DI. Trinta minutos depois, com a temperatura igual a 80° C, iniciou-se o arrefecimento. Trinta e nove minutos depois, com a temperatura igual a 66° C, adicionaram-se 9 gramas de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (solução a 0,15 % em água), 1,1 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 20 gramas de água DI e 2 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 10 gramas de água DI. Quinze minutos depois, com a temperatura igual a 64° C, adicionaram-se 1,1 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 20 gramas de água DI e 2 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 10 gramas de água DI. Quinze minutos depois, com a temperatura igual a 63° C, adicionaram-se 1,1 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 20 gramas de água DI e 2 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 10 gramas de água DI. Vinte minutos depois, com a temperatura igual a 54° C, adicionaram-se lentamente 10,8 gramas de amônia aquosa (a 28 %). Trinta e quatro minutos depois, com a temperatura a 44° C, adicionaram-se 5,9 gramas de KATHON LX (a 1,4 %) (bactericida), 5,6 gramas de benzofenona em 4 gramas de xileno e diluição com água DI. O látex resultante tinha um teor de sólidos igual a 52,4 %; pH = 4,28; viscosidade = 470 centipoises; e 0,01 g/qt de gel de 100 malhas.

QUADRO 2.1Emulsão de Monômero do Exemplo 2(ME Nº 1)

Água DI	730 g
ALIPAL CO-436 (60 %)	14,7 g
Acrilato de butilo	1635,6 g
Metacrilato de metilo	222,4 g
Estireno	222,4 g
Acrilonitrilo	66,4 g
N-Metilolmetacrilamina (25 %)	314 g
Ácido acrílico	21,8 g

EXEMPLO 3PREPARAÇÃO DE LATÉX DE POLÍMEROPREPARAÇÃO DA AMOSTRA 2

Num reactor de 3,8 litros de capacidade (1 galão), com agitação e camisa e dotado de um tubo de espalhamento de azoto, introduziram-se 675 gramas de água desionizada (água DI). Aque-

ceu-se a água até 82° C; a esta temperatura, adicionou-se ao reactor com agitação 0,02 grama de Moroxol 20 (inibidor), dissolvido em 4,5 gramas de água DI. Ligou-se a passagem de azoto durante quinze minutos. Uma vez terminada a distribuição do azoto, adicionaram-se 3,6 gramas de Alipal CO-436 (a 58 %) (agente tensio-activo) em 4,5 gramas de água DI, à temperatura de 83° C. Lavou-se a tubagem de alimentação com 4,5 gramas de água DI. A temperatura desceu para 81° C quando se adicionaram 112,5 gramas de emulsão de monómero 1 (ME Nº 1). Dois minutos depois, com a temperatura igual a 77° C, adicionou-se uma solução de 6,8 gramas de persulfato de amónio dissolvidos em 27 gramas de água DI. Notou-se a libertação de calor; o pico da temperatura ocorreu quatro minutos depois, com uma temperatura de 84° C. Dez minutos depois, com a temperatura igual a 82° C, iniciou-se a adição simultânea de 2 580,2 gramas de ME Nº 1 e 0,99 grama de persulfato de amónio em 90 gramas de água DI. Depois de vinte minutos, com a temperatura igual a 82° C, duplicaram-se os caudais de alimentação. A alimentação acabou cento e oitenta e dois minutos depois de ter começado, com a temperatura igual a 83° C. Lavaram-se as tubagens de alimentação para dentro do reactor: a de ME Nº 1 com 27 gramas de água DI e a da solução de persulfato de amónio com 13,5 gramas de água DI. Manteve-se então a mistura reaccional durante trinta minutos. No fim deste tempo de retenção, a temperatura era igual a 81° C e arrefeceu-se a mistura reaccional até à temperatura de 66° C durante um intervalo de tempo de dezassete minutos. Neste momento, adicionaram-se 8,1 gramas de

uma solução a 0,15 % de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,99 grama de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 18 gramas de água DI e 1,8 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 9 gramas de água DI. Vinte minutos depois, com a temperatura igual a 62°C , adicionou-se 0,99 grama de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 18 gramas de água e 1,8 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 9 gramas de água DI. Vinte e quatro minutos depois, com a temperatura igual a 62°C , adicionaram-se 9,7 gramas de amônia (a 28 %) durante um período de cinco minutos. Com a temperatura igual a 59°C , adicionaram-se 3,6 gramas de solução a 5,66 % de PENNSTOP (eliminador de radicais). Depois de cinco minutos, com a temperatura igual a 59°C , adicionaram-se 60,7 gramas de dimetacrilato de butilenoglicol. Depois de cinco minutos, com a temperatura igual a 57°C , adicionou-se 0,6 grama de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 20 gramas de água DI e 1,0 grama de hidroperóxido de t-butilo em 10 gramas de água DI. Ao fim de três minutos, a temperatura tinha subido para 60°C ; vinte e três minutos depois da última adição, com a temperatura igual a 58°C , adicionou-se 1,0 grama de hidroperóxido de t-butilo em 10 gramas de água DI. Recomeçou-se o arrefecimento e, trinta e sete minutos depois, com a temperatura igual a 44°C , adicionaram-se 5,3 gramas de solução a 1,4 % de KATHON LX, 8,3 gramas de benzofenona (a 60,24 %) em 5 gramas de xileno e 135,44 gramas de água desionizada.

O látex de polímero resultante tinha 50,4 % de sólidos.

QUADRO 3.1Emulsão de Monômero do Exemplo 3(ME Nº 1)

Água DI	657,0 g
ALIPAL CO-436 (58 %)	13,2 g
Acrilato de butilo	1472,0 g
Metacrilato de metilo	200,2 g
Estireno	200,2 g
Acrilonitrilo	59,8 g
N-metilolmetacrilamida (25 %)	282,6 g
Ácido acrílico	19,6 g

EXEMPLO 4PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE LÁTEXPREPARAÇÃO DA AMOSTRA COMPARATIVA B

A um reactor de 19 litros (5 galões) de capacidade, com agitador e camisa de aquecimento, dotado de tubo de espalhamento de azoto, que continha 3 819,5 gramas de água DI, que tinha sido

aquecida a 85° C, adicionaram-se 5,3 gramas de carbonato de hidrogênio e sódio e 17,7 gramas de persulfato de amônio em 110,5 gramas de água DI. Dois minutos depois, com a temperatura igual a 83° C, adicionaram-se 631,3 gramas de um látex de polímero pré-formado de semente contendo 45 % de sólidos com um pequeno tamanho de partículas e lavou-se a tubagem de alimentação para dentro do reactor com 125,5 gramas de água DI. Um minuto depois, com a temperatura igual a 77° C, iniciou-se a alimentação gradual e uniforme da emulsão de monômero (ME Nº 1) e de uma solução de 11,9 gramas de persulfato de amônio em 888,1 gramas de água DI. Depois de cento e setenta e sete minutos, a temperatura da mistura reaccional era igual a 83° C, a alimentação da solução de persulfato de amônio estava completada e lavou-se a tubagem de alimentação com água DI. Catorze minutos depois, a alimentação de ME Nº 1 estava completa e lavou-se a tubagem de alimentação para dentro do reactor com 137,5 gramas de água DI. Trinta minutos depois, adicionaram-se 11,9 gramas de amônia aquosa (a 28 %) em 31,4 gramas de água DI; a temperatura era igual a 80° C. Cinco minutos depois, com a temperatura igual a 79° C, adicionaram-se 1,6 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 44,2 gramas de água DI e 1,46 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 22,5 gramas de água DI. Arrefeceu-se a mistura reaccional até 63° C durante um intervalo de tempo de trinta e um minutos. Então, adicionaram-se 1,6 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 44,2 gramas de água DI e 1,46 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 22,5 gramas de água DI.

Quinze minutos depois, a temperatura era igual a 62° C e adicionaram-se 1,6 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 44,2 gramas de água DI e 1,46 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 22,5 gramas de água DI. Decorridos cento e cinquenta e quatro minutos, com a temperatura igual a 49° C, adicionaram-se 132,7 gramas de uma solução aquosa de amônia a 14 %. Oito minutos depois, adicionaram-se 73,8 gramas de uma solução a 44 % de benzofenona em xileno. Sete minutos depois, com a temperatura igual a 44° C, adicionaram-se 48,6 gramas de PROXEL CRL (solução a 10 %) e 265 gramas de água DI. O látex resultante tinha 55,24 % de sólidos com uma transformação teórica igual a 99,5 %; pH = 9,79; tamanho das partículas igual a 320 nanômetros; a viscosidade era igual a 155 centipoises com vestígios de gel de 100 malhas.

QUADRO 4.1

Emulsão de Monômero do Exemplo 4

(ME Nº 1)

Água DI	2740,0 g
DS-4(tensio-activo; 23 %)	46,9 g
Acrilato de butilo	7061,3 g
Metacrilato de metilo	3654,2 g
Ácido metacrílico	89,7 g

EXEMPLO 5

PREPARAÇÃO DE LÁTEX DE POLÍMERO

PREPARAÇÃO DA AMOSTRA COMPARATIVA C

A um reactor de 19 litros (5 galões) de capacidade, com agitador e camisa de aquecimento, dotado de tubo de espalhamento de azoto, que contém 5 100 gramas de água DI, adicionaram-se 13,8 gramas de ALIPAL CO-436 (a 58 %) e com 100 gramas de água DI lavou-se o agente tensio-activo para dentro do reactor. Aqueceu-se então o conteúdo do reactor até 82° C. A corrente de azoto que purgou o reactor durante quinze minutos foi desligada. Adicionaram-se 500 gramas da emulsão de monómero (ME Nº 1) ao reactor e lavou-se a tubagem de alimentação com 50 gramas de água DI. Dois minutos depois, a temperatura era igual a 79° C e adicionaram-se 35 gramas de persulfato de amónio em 200 gramas de água DI. Observou-se libertação de calor com a temperatura a subir para 84,2° C em 2,5 minutos. Dez minutos depois, a temperatura era igual a 82° C e começou-se a alimentação gradual e simultânea de 11 862,4 gramas de ME Nº 1 e de uma solução de 5 gramas de persulfato de amónio em 500 gramas de água DI, com um caudal mássico de 35,9 gramas por minuto para o ME Nº 1 e de 1,5 gramas por minuto para a solução de persulfato de amónio. Vinte minutos depois, a temperatura era de 81,4° C e duplicaram-se os caudais mássicos de alimentação. Com um ligeiro arrefecimento, manteve-se a temperatura compreendida entre 81° e 82° C durante os próximos

cento e cinquenta e nove minutos, até se ter completado a alimentação. Vinte e seis minutos depois, a temperatura era igual a 80° C e começou-se o arrefecimento. Vinte e cinco minutos depois, a temperatura era igual a 55,55° C e adicionaram-se 45 gramas de uma solução de sulfato ferroso a 0,15 %, 9,5 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 70 gramas de água DI e 4,75 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 140 gramas de água DI. Vinte minutos depois, a temperatura era igual a 54° C e adicionaram-se 9,5 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 70 gramas de água DI e 4,75 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 140 gramas de água DI. Vinte minutos depois, a temperatura era igual a 53° C e adicionaram-se 95 gramas de estireno durante um intervalo de tempo de cinco minutos, no fim dos quais se adicionaram 9,5 gramas de hidroperóxido de t-butilo (a 70 %) em 70 gramas de água DI e 4,75 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 140 gramas de água DI, durante um período de cinco minutos. Em seguida, adicionaram-se sequencialmente 500 gramas de água DI, 50 gramas de amônia aquosa (a 28 %), 7,2 gramas de PROXEL CRL e 25,5 gramas de benzofenona em 17 gramas de xileno, depois do que se arrefeceu a carga até à temperatura ambiente.

O látex resultante tinha 51,3 % de sólidos, pH = 8,1, uma viscosidade Brookfield igual a 247 centipoises e um tamanho de partículas igual a 171 nanômetros.

QUADRO 5.1Emulsão de Monômero do Exemplo 5(ME Nº 1)

Água DI	1210	g
ALIPAL CO-436 (58 %)	72,4	g
Acrilato de butilo	8400	g
Acrilonitrilo	1140	g
Ácido acrílico	100	g
N-metilol-metacrilamida (25 %)	1440	g

EXEMPLO 6PREPARAÇÃO DE LÁTEX DE POLÍMEROPREPARAÇÃO DA AMOSTRA 3

A um reactor de 19 litros (5 galões) de capacidade com agitação e camisa, dotado de um tubo de distribuição de azoto, que continha 6 412,5 gramas de água DI, adicionaram-se 39,80 gramas de SIPONATE DS-4 (a 23 %). Purgou-se o reactor com azoto durante quinze minutos e elevou-se a temperatura para 84,5° C.

Adicionou-se uma solução de 32,5 gramas de persulfato de sódio em 180 gramas de água DI. A temperatura desceu para 82,5° C dentro de dois minutos, momento em que se adicionaram 450 gramas de ME Nº 1. Ao fim de três minutos, notou-se uma subida da temperatura para 85,5° C. Dez minutos depois, a temperatura era igual a 83,5° C e iniciou-se simultaneamente a adição da parte restante do ME Nº 1 e de uma solução de catalisador de 8,45 gramas de persulfato de sódio em 337,5 gramas de água DI. Depois de cento e setenta e sete minutos com arrefecimento intermitente, que mantinha a temperatura compreendida entre 82,5 e 84° C, a alimentação ficou completa. Lavou-se a tubagem de alimentação de ME Nº 1 para dentro do reactor com 180 gramas de água DI. Arrefeceu-se a mistura reaccional até 54° C durante um intervalo de tempo de cinquenta e dois minutos. Realizaram-se três adições idênticas de 9,9 gramas de hidroperóxido de t-butilo em 45 gramas de água DI e 5,95 gramas de sulfoxilato de sódio-formaldeído em 90 gramas de água DI com a adição de 25 gramas de sulfato ferroso hepta-hidratado (a 0,15 %) com a primeira adição, com um período de retenção de trinta minutos depois de cada adição. A temperatura desceu de 54 para 50° C durante este intervalo de tempo. Depois de trinta minutos de arrefecimento, a temperatura era igual a 35° C e adicionaram-se 177,2 gramas de água DI. O látex resultante tinha um teor de sólidos igual a 45,5 %; pH = 2,30; uma viscosidade Brookfield igual a 115 centipoises; e um tamanho de partículas igual a 149 nanômetros. A 439,5 gramas do látex de polímero acima preparado, com um teor de sólidos igual a 45,5 %,

adicionou-se amônia até se obter um pH igual a 7,5. Então, adicionaram-se 1 568,6 gramas da Amostra Comparativa C do Exemplo 5 do presente pedido de patente de invenção a 51 % de sólidos, com agitação. Esta mistura é a Amostra 3.

QUADRO 6.1

Emulsão de Monômero do Exemplo 6

(ME Nº 1)

Água DI	2565 g
SIPONATE DS-4 (23 %)	318,6 g
Acrilato de butilo	3311,5 g
Metacrilato de metilo	5480,1 g
N-metilol-acrilamida (45 %)	814,1 g

EXEMPLO 7

PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO ELASTOMÉRICO PARA PAREDES

Num dispositivo de dispersão de Cowles moem-se os seguintes ingredientes a alta velocidade durante quinze minutos. Todas as quantidades são expressas em gramas.

Dispersante aniônico	12,7
(TAMOL 731)	
Agente anti-espumificante	2,5
(FOAMASTER AP)	
Bactericida	6,0
(DOWICIL 75 (25 % em água))	
Propilenoglicol	45,0
Água	5,0
Dióxido de titânio	176,67
(TIPURE R900)	

Em seguida, misturaram-se com os seguintes ingredientes, pela ordem indicada :

Látex (a 50 % de sólidos)	687,4
Hidróxido de amônio (28 %)	1,0
Agente anti-espumificante	3,0
(FOAMASTER AP)	
Agente espessante	58,8
(NATROSOL 250 MR; 2,5 % de sólidos)	

EXEMPLO 8

EFEITO DA FUNÇÃO DE N-METIOL E DE DUAS COMPOSIÇÕES DE POLÍMERO
SOBRE AS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO ELASTOMÉRICO DE PAREDES
(EWC)

Sobre um painel de ensaio de alumínio (ALODINE 1200S) aplicou-se uma película de revestimento do Exemplo 7 utilizando os látices indicados no Quadro 8.1 como ligantes, até se obter uma espessura de película seca de 0,40 a 0,45 mm (16 e 18 milésimos de polegada) por aplicação de duas demãos idênticas com três dias de secagem ao ar entre demãos. Os painéis foram então secos à temperatura ambiente durante sete a catorze dias antes de serem ensaiados.

Mediu-se a pegajosidade das superfícies por toque com o dedo indicador sobre o revestimento, que tinha sido seco ao ar durante sete dias, com uma classificação considerada pelo operador. Mediu-se o amarelecimento dos revestimentos que tinham sido secos ao ar durante sete dias. Mergulhou-se o painel revestido em solução de NaOH a 5 % durante três dias.

O amarelecimento do revestimento foi observado visualmente e classificado pelo operador.

Mediu-se a resistência à acumulação de sujidade sobre os revestimentos que foram expostos numa cabina QUV durante quatro horas, usando apenas duas lâmpadas de UV-B, apenas em um lado e sem qualquer ciclo de humidade. A temperatura dos revestimentos ao fim desse ciclo era no máximo igual a 37,8° C (100° F). Os revestimentos foram então removidos e revestidos com uma suspensão de óxido de ferro castanho. Foram deixados em repouso durante uma hora sob as condições ambientes e em seguida lavados com água. Os valores registados foram a reflectância percentual retida, isto é, 100 significa que não houve acumulação de sujidade; classificações menores indicam acumulação de sujidade, como é indicado pela perda de cor.

Os painéis foram revestidos e secos durante três dias sob as condições ambientes e em seguida a 50° C durante sete dias. Foram equilibrados com as temperaturas indicadas no Quadro e em seguida dobrados 180 graus sobre um mandril de 1/8"; a abertura de fissuras no revestimento foi considerada como falha.

Para o ensaio de alongamento/resistência à tracção, utilizou-se uma máquina de resistência à tracção INSTRON. O revestimento do Exemplo 7, utilizando os ligantes indicados no Quadro 8.1, foi vasado numa chapa revestida com Teflon, de modo a obter-se uma espessura de película seca igual a 0,5 mm (20 milésimos de polegada) e deixou-se secar durante catorze dias. Separou-se então o revestimento e dobrou-se depois de sete dias

J

U

U

U

U

U

O processo de acordo com a presente invenção, utilizando a Amostra 2 na formulação de EWC do Exemplo 7, origina um revestimento elastomérico de paredes com um equilíbrio superior entre alongamento/resistência à tracção, particularmente com uma menor sensibilidade à temperatura; também proporciona aperfeiçoamento da pegajosidade e da flexibilidade a baixa temperatura.

EXEMPLO 9

EFEITO DA COMPOSIÇÃO DE DOIS POLÍMEROS SOBRE AS PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO ELASTOMÉRICO DE PAREDES (EWC)

Prepararam-se amostras para ensaio de acordo com o método do Exemplo 8, com uma espessura de película seca igual a 0,46 milímetros (18 milésimos de polegada) e secagem durante sete dias. Os métodos de ensaio utilizados foram pormenorizados no Exemplo 8. Adicionalmente, mediu-se o brilho dos revestimentos secos preparados como se indicou usando um Hunter Glossmeter Modelo D 48 D.

QUADRO 9.1

Propriedades do Revestimento Elastomérico de Paredes (EWC) do Exemplo 9

<u>Agente ligante</u>	<u>Amostra 1</u>	<u>Comparativo A</u>	<u>Amostra 3</u>	<u>Comparativo 3</u>
Pegajosidade Superficial	Moderada	Mod.-Intensa	Ligeira	Mod.-Intensa
Amarelecimento (impregnação com NaOH)	Nenhum	Nenhum	Nenhum	
Brilho 20/60	14/58	24/65	20/61	29/72
Resistência à acumulação de sujidade	97	95	99	99
% de alongamento à ruptura				
25° C	406	596	489	728
0° C	313	556	385	621
-10° C	228	304	157	392
Resistência à tracção máxima (psi)				
25° C	532	588	616	740
0° C	1300	1200	1200	1600
-10° C	1700	2100	2100	2100
-10° C	Passa	Passa	Passa	Passa
Curvatura de 3,2 mm (1/8")	Passa	Passa	Passa	Passa

A Amostra 1 e a Amostra 2 são composições em que se utiliza o processo de acordo com a presente invenção. O segundo componente polimérico da Amostra 1 em relação à Amostra Comparativa A, e o segundo componente polimérico da Amostra 2 relativamente à Amostra Comparativa C proporcionam um aperfeiçoamento na pegajosidade superficial, enquanto se mantém a flexibilidade a baixa temperatura, as propriedades de resistência à tracção, o brilho e a resistência à acumulação de sujidade.

EXEMPLO 10

AValiação DOS TEMPOS DE SACAGEM

Prepararam-se revestimentos de ensaio para determinar as propriedades de alongamento/resistência à tracção, como se descreveu no Exemplo 8.

Mediu-se o tempo de endurecimento em película com a espessura de 0,25 mm (10 milésimos de película) húmida sobre painéis de alumínio. Registou-se o tempo necessário para a película endurecer com base no toque do dedo indicador. Experimentaram-se tempos de desaparecimento da pegajosidade como uma continuação do ensaio do tempo de endurecimento. Colocou-se um dispositivo de ensaio da pegajosidade Zapon, que é uma fita de alumínio dobrada a um ângulo interno de 135 graus, sobre a superfície do revestimento com um braço do dispositivo colocado plana-

mente sobre o revestimento com um toque do dedo indicador. Se o dispositivo cai dentro de cinco segundos, atingiu-se o tempo de isenção de pegajosidade. Quando se tiver atingido o tempo de isenção de pegajosidade por toque com o dedo indicador (chamado 0 g Zapon), repete-se o ensaio com a aplicação de um peso de 100 gramas durante cinco segundos, deixando então cinco segundos para o dispositivo cair. Quando se atinge este tempo de isenção de pegajosidade de "100 g Zapon", continua-se o ensaio da mesma maneira, usando um peso de 500 gramas.

QUADRO 10.1

Propriedades de Revestimento

<u>Agente Ligante</u>	<u>Amostra 1</u>	<u>Amostra 2</u>	<u>Comparativo C</u>
Tempo de endurecimento (minutos)	3,6	4,0	8,4
Tempo para isenção de pegajosidade			
0 g de Zapon	5,6	6,0	57,4
100 g de Zapon	7,6	11,0	62,4
500 g de Zapon	44,6	13,0	> 960.
% de alongamento/resis tência à tracção (psi)			
25° C	208/136	385/162	1492/133
0° C	484/228	532/337	972/326
-10° C	730/500	495/834	774/790

Os revestimentos transparentes foram escolhidos para simular velocidades de secagem relativas de revestimentos. Os ligantes utilizados no processo de acordo com a presente invenção - Amostra 1 e Amostra 3 - apresentam grandes aperfeiçoamentos nos tempos de endurecimento e de isenção de pegajosidade em relação ao Exemplo Comparativo C.

Utilizaram-se os seguintes produtos com as marcas registradas que se indicam :

- MAROXOL - anti-oxidante de Martin Marietta Corp.
- ALIPAL - agente tensio-activo de GAF Corp.
- PENNSTOP - dietil-hidroxilamina de Pennwalt Corp.
- PROXEL - agente conservante de ICI America.
- SIPONATE - agente emulsionante de Alcolac, Inc.
- KATHON - biocida de Rohm and Haas Company.
- FOAMASTER - agente anti-espuma de Diamond Shamrock Chemical Co.
- DOWCIL - biocida de Dow Chemical Co.
- TIPURE - dióxido de titânio de E. I. duPont de Nemours & Co.
- NATROSOL - hidroxietilcelulose de Hercules, Inc.
- ALODINE - tratamento de alumínio de Q-Panel Co.
- INSTRON - máquina de ensaio de materiais de Instron Corp.

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para o revestimento de um substrato com uma composição de revestimento elastomérica, caracterizado pelo facto de compreender a aplicação da referida composição ao mencionado substrato e de a citada composição ser uma composição aquosa de secagem à temperatura ambiente que compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis, um dos quais pelo menos possui a função N-metilol.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido polímero ter uma temperatura de

transição vítrea não maior do que 20°C.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de o mencionado polímero com uma temperatura de transição vítrea não maior do que 20°C se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre cerca de 25% e cerca de 99% em peso com base no peso de todos os componentes poliméricos.

4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se obter o(s) citado(s) polímero(s) com a função N-metilol por polimerização de um sistema de monómeros que compreende pelo menos um monómero etilenicamente não saturado com a função N-metilol.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de o referido monómero ser escolhido do grupo que consiste em N-metilol-acrilamida, N-metilol-metacrilamida e as suas misturas.

6.- Processo de acordo com as reivindicações 4 ou 5, caracterizado pelo facto de o mencionado monómero se encontrar presente em uma quantidade compreendida entre 1% e 6% em peso com base no peso do polímero que contém a citada funcionalidade.

...

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de se preparar a referida composição por um processo que compreende as operações que consistem em:

a) polimerizar-se em emulsão pelo menos um monómero monoetilenicamente não saturado para se formar uma dispersão inicial de látex polimérico inicial insolúvel em água não contendo essencialmente sítios de insaturação etilénica e contendo funcionalidade de N-metilol,

b) dispersar-se monómero etilenicamente não saturado que inclui monómero que tem pelo menos dois sítios de insaturação etilénica na mencionada dispersão inicial de tal maneira que o citado monómero dispersado faz inchar o referido polímero inicial dispersado no mencionado látex inicial,

c) polimerizar-se o citado monómero etilenicamente não saturado disperso dentro do referido látex de polímero inicial inchado com o referido monómero, e

d) em que a composição final do mencionado látex de polímero que contém o citado monómero etilenicamente não saturado polimerizado disperso no referido látex de polímero inicial compreende entre cerca de 67 e cerca de 99 por cento em peso de polímero do látex inicial e entre cerca de 33 a cerca de 1 por cento em peso de polímero etilenicamente não saturado polimerizado nele disperso.

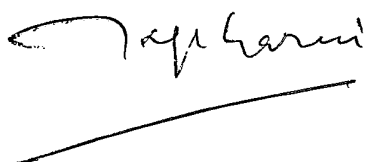
...



8.- Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a temperatura de transição vítrea do mencionado látex de polímero inicial ser não maior do que 20°C.

9.- Processo para revestir um substrato com uma composição de revestimento elastomérica, caracterizado pelo facto de se aplicar a referida composição ao referido substrato e de a referida composição ser uma composição aquosa que seca à temperatura ambiente que compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis, em que pelo menos um dos referidos polímeros compreende uma função N-metilol, e de se utilizar como substrato uma parede, um painel de parede ou uma superfície para desportos.

© Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA O REVESTIMENTO DE UM SUBSTRATO COM UMA COMPOSIÇÃO ELASTOMÉRICA AQUOSA QUE SECA À TEMPERATURA AMBIENTE"

A invenção proporciona um processo para revestir um substrato com uma composição de revestimento elastomérica aquosa que seca à temperatura ambiente. A composição compreende pelo menos dois polímeros insolúveis em água mutuamente incompatíveis em que pelo menos um dos polímeros compreende funcionalidade de N-metilol. A composição de revestimento pode ser usada para revestimentos elastoméricos de paredes de grande brilho ou revestimentos de superfícies de campos desportivos.

Lisboa, 4 de Outubro de 1990
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

