



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11) 96.759 K	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------------------	-----	----------------------	----------------------------------

Requerente (71): ROHM AND HAAS COMPANY, uma sociedade organizada e existindo segundo as leis do Estado de Delaware, Estados Unidos da América, norte-americana, industrial, com sede em Independence Mall West, Philadelphia, Pennsylvania 19105, Estados Unidos da América

Inventores (72):

ERIC KARL EISENHART e ERIC ALVIN JOHNSON

Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
14.02.1990	US	479 916	
Epigrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES ESPESSANTES POLIMÉRICOS PARA TINTAS DE BASE AQUOSA"			

Resumo: (máx. 150 palavras) (57)

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de agentes espessantes que contém uma ou mais fases poliméricas,

sendo uma das referidas fases poliméricas um polímero iónicamente solúvel, que consiste em polimerizar uma mistura monomérica que contém:

a) cerca de 0,1 a cerca de 55% em peso de pelo menos um primeiro monómero hidrófobo;

b) cerca de 10 a cerca de 60% em peso de monómero ionizável C₃-C₃₀ etilénicamente insaturado; e

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
-----------------------	-----	---------------------	----------------------------------

Resumo (continuação) (57)

2

C_2-C_{30} não iónico etilenicamente insaturado, em que cerca de 10 a 100% em peso do citado monómero c) não iónico C_2-C_{30} etilenicamente insaturado correspondem a pelo menos um segundo monómero hidrófobo escolhido entre estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo e metacrilato de butilo; para se obter o referido polímero iónicamente solúvel; e, subsequentemente, polimerizar uma fase polimérica iónicamente insolúvel na presença da fase polimérica iónicamente solúvel obtida antes.

Os agentes espessantes são úteis nas tintas de base aquosa para melhorar a sua resistênciã à formação de bolhas, estabilidade da viscosidade e/ou estabilidade de envelhecimento pelo calor.

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

Agente Oficial da Propriedade Industrial

(Dr. Jorge Garin)

4

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE AGENTES ESPESSANTES
POLIMÉRICOS PARA TINTAS DE BASE AQUOSA"

A presente invenção refere-se a um agente espessante com uma única fase ou com fases múltiplas para tintas de base aquosa. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a um agente espessante em emulsões, ionicamente solúvel, modificado hidrofobicamente, que possui melhorias inesperadas na resistência à formação precoce de bolhas em revestimentos à base de água quando aplicadas a substratos calcários.

Conhecem-se na técnica muitos agentes espessantes que respondem ao pH e que são utilizados para espessar composições à base de água. Estes agentes espessantes baseiam-se geralmente na incorporação de um monômero tensio-activo hidrofóbico ou de um agente de transferência da cadeia numa cadeia polimérica hidrófila. A composição tradicional da cadeia para estes agentes espessantes incluía principalmente ácidos monoméricos, como ácido acrílico ou metacrílico e acrilatos ou metacrilatos de alquilo. O acrilato de etilo tem sido escolhido como o comonômero mais preferido. A presente invenção refere-se a vantagens inesperadas das propriedades de comportamento que resultam da escolha de comonômeros diferentes de acrilato de etilo. O componente tensio-activo hidrofóbico deriva principalmente de um grupo alquilo polietoxilado. Acredita-se que estas moléculas espessam as soluções aquosas ou as composições de tintas de base aquosa, tais como, por exemplo, tintas de látex, por meio de dois mecanismos: dilatação volumétrica hidrodinâmica proveniente da hidratação do polímero com ca

deia hidrofílica e associações hidrofóbicas entre as espécies hidrofóbicas existentes nas próprias moléculas do agente espessante e/ou com outras superfícies hidrofóbicas. Chama-se a atenção para o facto de estes mecanismos serem apenas postulados teóricos, não se devendo considerar como limitando a presente invenção.

Diversas patentes de invenção referem-se a agentes espessantes que respondem ao pH ou que respondem a iões e a várias ligações que ligam o componente tensio-activo hidrofóbico à cadeia do polímero.

A patente de invenção norte-americana número 4 384 096 refere-se a polímeros sob a forma de emulsão líquida úteis como agentes espessantes que respondem ao pH, que contêm uma ligação de acrilato ou de metacrilato.

A patente de invenção norte-americana número 4 569 965 refere-se a agentes espessantes poliméricos que contêm crotonato.

A patente de invenção norte-americana número 4 464 524 refere-se a espessantes poliméricos que contêm ligações de maleato.

A patente de invenção norte-americana número 4 663 385 refere-se a copolímeros de diésteres de ácidos alquil-poli-(oxialquileno)-itacónicos.

A patente de invenção norte-americana número 4 616 074 refere-se a copolímeros em emulsões de ésteres de ácido acrílico-metileno-succínico para espessamento de sistemas aquosos.

A patente de invenção norte-americana número 4 338 239 refere-se a copolímeros espessantes que têm ligações de éter alil-glicidílico.

A patente de invenção norte-americana número 4 514 552 refere-se a agentes espessantes de látex alcalinos solúveis, que contêm ligações de uretano.

A patente de invenção norte-americana número 4 600 761 re
fere-se a copolímeros espessantes que contêm ligações de metacri
lato de etilo/isocianato.

A publicação da patente de invenção europeia número 0216479
refere-se a agentes espessantes poliméricos que contêm ligações
de éter alílico.

Os agentes poliméricos espessantes de acordo com a técni
ca anterior possuem diversos inconvenientes que têm afectado adver
samente o seu comportamento em aplicações como tintas. Os incon
venientes dos agentes espessantes da técnica anterior são a per
da de viscosidade após o envelhecimento pelo calor e adição de
corantes, a diminuição da resistência ao esfregamento e a forma
ção de bolhas em substratos calcários.

A invenção descrita no pedido de patente de invenção nor
te-americana copendente com o número de série 352 226 resolve
quase todos estes inconvenientes dos agentes espessantes de acor
do com a técnica anterior proporcionando partículas poliméricas
de andares múltiplos, em que um copolímero espessante ionicamen
te solúvel (de preferência, solúvel em bases) foi ligado física
ou quimicamente (quer directa ou indirectamente) a outra fase po
limérica (preferivelmente insolúvel em bases). Quando se incorpo
ram as partículas do polímero de acordo com a referida invenção
em composições que contêm água e se neutralizam com uma base ou
com um ácido, uma parte da fase polimérica ionicamente solúvel
permanece ligada à parte restante da partícula polimérica.

Em posteriores avaliações do componente espessante ioni
camente solúvel das partículas poliméricas de fases múltiplas de
acordo com a invenção identificada antes, a requerente descobriu
inesperadamente que modificações específicas da composição da ca

deia de base do polímero espessante ionicamente solúvel proporcionavam aperfeiçoamentos significativos de certas propriedades, particularmente quando o agente espessante é utilizado sozinho como fase única. Estes aperfeiçoamentos incluem: melhoria da resistência à formação precoce de bolhas de revestimentos de base aquosa sobre substratos de calcário; melhoria da resistência à perda da viscosidade por adição de corantes previamente dispersos e estabilidade da viscosidade aperfeiçoada por envelhecimento por acção do calor.

De acordo com a presente invenção, proporciona-se um agente espessante polimérico aperfeiçoado contendo uma ou mais fases poliméricas, em que pelo menos uma das referidas fases é um polímero ionicamente solúvel e em que o polímero ionicamente solúvel é polimerizado a partir de uma mistura de monómeros que compreende:

- a) entre cerca de 0,1 e cerca de 55% em peso de pelo menos um primeiro monómero hidrofóbico;
- b) entre cerca de 10 e cerca de 60% em peso de monómero (C₃-C₃₀) etilenicamente insaturado, ionizável; e
- c) entre cerca de 0,1 e cerca de 90% em peso de monómero não iónico (C₂-C₃₀) etilenicamente insaturado, e em que o aperfeiçoamento se caracteriza pelo facto de desde cerca de 10 até cerca de 100% em peso do mencionado monómero etilenicamente insaturado (C₂-C₃₀) não iónico (c) ser pelo menos um segundo monómero hidrofóbico do grupo que consiste em estireno, acrilato de butilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo e as suas misturas.

No caso do polímero ser uma partícula polimérica de fases múltiplas, o polímero ionicamente solúvel é ligado física ou quimicamente à partícula de polímero de tal modo que, depois da neutralização do citado polímero ionicamente solúvel com uma base ou com um ácido, pelo menos uma parte do referido polímero ionicamente solúvel fica ligado à parte restante da mencionada partícula de polímeros; e o citado polímero ionicamente solúvel compreende entre cerca de 1% e cerca de 99% em peso da referida partícula de polímero de fases múltiplas.

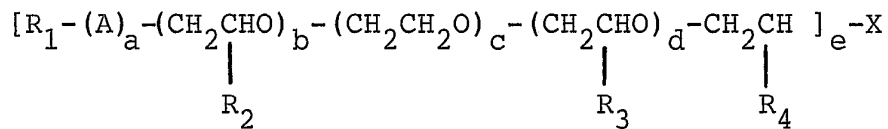
Além disso, a presente invenção refere-se a meios para melhorar a resistência à formação precoce de bolhas e a estabilidade da viscosidade após o envelhecimento por acção de calor e adição de corante em tintas à base de água.

A presente invenção refere-se a polímeros ionicamente solúveis aperfeiçoados que são úteis como agentes espessantes. Os polímeros ionicamente solúveis são úteis em uma larga variedade de aplicações, tais como tintas de escrever, adesivos, revestimentos, tintas, dispersantes de pigmentos, agentes espessantes têxteis, formulações cosméticas, fluidos de perfuração de poços de petróleo, detergentes líquidos e tratamento de águas. Os polímeros de acordo com a presente invenção permitem aperfeiçoamentos surpreendentes na estabilidade da viscosidade após a adição de corantes previamente dispersos, da resistência à formação precoce de bolhas e da estabilidade da viscosidade após envelhecimento por acção de calor.

Os polímeros ionicamente solúveis aperfeiçoados de acordo com a presente invenção podem conter uma ou mais fases poliméricas em que pelo menos uma das mencionadas fases poliméricas é um polímero ionicamente solúvel e em que o polímero ionicamente

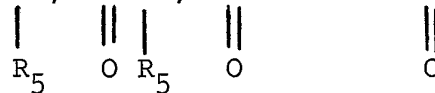
solúvel preferido é formado pela polimerização de uma mistura de monômeros que consiste em:

- a) cerca de 0,1 a cerca de 55% em peso de pelo menos um monômero hidrofóbico que tem a fórmula geral



na qual

o símbolo A representa um substituinte de uma das fórmulas -O-, -S-, -N-, -C-N-, -C-O- ou -O-C-O-;



o símbolo R₁ representa um grupo (C₁-C₃₀)-alquilo, um núcleo fenílico mono-substituído, di-substituído ou tri-substituído por (C₁-C₃₀)-alquilo ou um éster gordo de sorbitano;

o símbolo R₅ representa um átomo de hidrogênio ou um grupo (C₁-C₃₀)-alquilo, um núcleo fenílico mono-substituído, di-substituído ou tri-substituído por (C₁-C₃₀)-alquilo ou um éster gordo de sorbitano;

os símbolos R₂, R₃ e R₄, independentemente uns dos outros, representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um grupo (C₁-C₁₀)-alquilo, arilo ou alquilarilo;

o símbolo a representa 0 ou 1;

o símbolo b representa um número desde 0 até 50;

o símbolo c representa um número desde 0 até 150;

o símbolo d representa um número desde 0 até 50;

o símbolo e representa um número igual ou maior do que 1; e

o símbolo X representa um grupo que contém pelo menos uma ligação dupla etilênica;

- b) entre cerca de 10 e cerca de 60% em peso de pelo menos um monômero (C₃-C₃₀) ionizável, etilenicamente insaturado; e
- c) entre cerca de 0,1 e cerca de 90% em peso de pelo menos um monômero (C₂-C₃₀) não iônico etilenicamente insaturado,

sendo o aperfeiçoamento caracterizado pelo facto de entre cerca de 10 e 100% em peso do citado monômero (C₂-C₃₀) não iônico etilenicamente insaturado ser pelo menos um segundo monômero hidrofóbico escolhido do grupo que consiste em estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo e as suas misturas; e

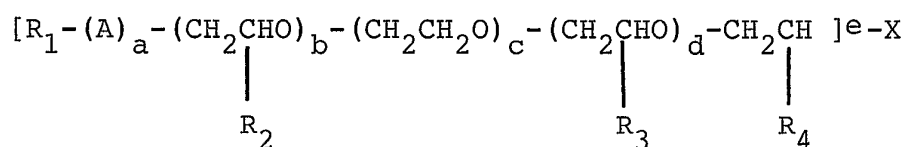
- d) opcionalmente, entre 0 e cerca de 10% em peso de um ou mais compostos multifuncionais.

As propriedades aperfeiçoadas do polímero ionicamente solúvel resultam da escolha de um ou mais dos segundos monômeros hidrofóbicos acima identificados no componente c). Num pedido de patente de invenção anteriormente depositado pela requerente, o polímero ionicamente solúvel preferido era principalmente constituído por acrilato de etilo. Inesperadamente, a requerente verificou que a substituição parcial ou completa do acrilato de etilo por um ou mais dos segundos monômeros hidrofóbicos acima identificados proporciona um agente espessante com propriedades melhoradas.

A expressão "ionicamente solúvel", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa que o polímero é substancialmente solúvel em água quando ionizado por ajustamento do pH ou por reacção química (tal como quaternização). "Ionicamente solúvel" significa, de preferência, que o polímero é solúvel em

ácido ou solúvel em base, como se define na presente memória descritiva. A expressão "solúvel em ácido", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa que o polímero é substancialmente solúvel num meio aquoso que foi ajustado a um valor de pH igual a cerca de 9,0 ou inferior com um ácido; a expressão "solúvel em base", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa que o polímero é substancialmente solúvel num meio aquoso que foi ajustado com base a um valor de pH igual a cerca de 5,0 ou maior. A expressão "ionicamente insolúvel", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa que o polímero não é ionicamente solúvel, tal como se definiu antes na presente memória descritiva.

Preferivelmente, a mistura de monómeros para a preparação do polímero ionicamente solúvel compreende cerca de 2 a cerca de 20% do referido primeiro monómero hidrofóbico a). A preparação destes primeiros monómeros hidrofóbicos que podem ser utilizados de acordo com a presente invenção é descrita em muitas referências da literatura, como, por exemplo, a patente de invenção norte-americana número 4 075 411. O primeiro monómero hidrofóbico pode ser representado pela seguinte fórmula de estrutura



na qual

o símbolo A representa um dos substituintes de uma das fórmulas -O-, -S-, $\underset{\substack{| \\ R_5}}{N-}$, $\underset{\substack{|| \\ O}}{C-N-}$, $\underset{\substack{|| \\ O}}{C-O-}$ ou $\underset{\substack{|| \\ O}}{O-C-O-}$

o símbolo R₁ representa um grupo (C₁-C₃₀)-alquilo, um núcleo fenílico mono-substituído, di-substituído ou tri-

-substituído por (C₁-C₃₀)-alquilo ou um éster gordo de sorbitano;

o símbolo R₅ representa um átomo de hidrogênio ou um grupo (C₁-C₃₀)-alquilo, um núcleo fenílico mono-substituído, di-substituído ou tri-substituído por (C₁-C₃₀)-alquilo ou um éster gordo de sorbitano;

os símbolos R₂, R₃ e R₄, independentemente uns dos outros, representam um átomo de hidrogênio ou um grupo (C₁-C₁₀)-alquilo, arilo ou alquilarilo;

o símbolo a representa 0 ou 1;

o símbolo b representa um número desde 0 até 50;

o símbolo c representa um número desde 0 até 150;

o símbolo d representa um número desde 0 até 50;

o símbolo e é igual ou maior do que 1; e

o símbolo X representa um grupo que contém pelo menos uma ligação dupla etilênica mas preferivelmente é escolhido do grupo que consiste em acrilatos, metacrilatos, crotonatos, maleatos (monoésteres e diésteres), fumaratos (monoésteres e diésteres), itaconatos (monoésteres e diésteres), uretanos etilenicamente insaturados, éteres alílicos, éteres metálicos e éteres vinílicos.

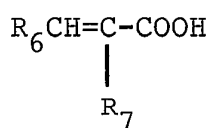
Monômero ionizável b

O polímero ionicamente solúvel pode ser um polímero solúvel em base. A fase de polímero solúvel em ácido compreende desde cerca de 10 até cerca de 60% em peso de monômeros (C₃-C₃₀) ionizáveis etilenicamente insaturados, tais como acrilato de N,N-dimetilamino-etilo; metacrilato de N,N-dimetilamino-etilo; acrilato de N,N-dietilamino-etilo; metacrilato de N,N-dietilamino-etilo; acrilato de N-t-butilamino-etilo; metacrilato de N-t-butila-



mino-etilo; N,N-dimetilamino-propil-acrilamida; N,N-dimetilamino-propil-metacrilamida; N,N-dietilamino-propil-acrilamida; N,N-dietilamino-propil-metacrilamida; p-amino-estireno; N,N-ciclo-hexil-alilamina; acrilato de 3-N,N-dimetilamino-neopentilo; metacrilato de 3-N,N-dimetilamino-neopentilo; alilamina; dialilamina; dimetil-alilamina; N-etil-dimetilalilamina; N-etil-metialilamina; 2-vinil-piridina; 4-vinil-piridina; vinil-imidazol; e crotilaminas.

Preferivelmente, o polímero ionicamente solúvel é um polímero solúvel em bases em que o mencionado monômero (C_3-C_{30}) etilenicamente insaturado, ionizável b) é um monômero de ácido carboxílico. O monômero de ácido carboxílico utilizado na polimerização do polímero solúvel em bases tem preferivelmente a seguinte fórmula química:



na qual o símbolo R_6 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo de uma das fórmulas $-CH_3$ ou $COOY$;

o símbolo R_7 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo (C_1-C_4)-alquilo ou $-CH_2COOY$; e

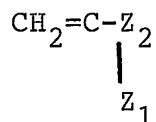
o símbolo Y representa um átomo de hidrogênio ou um grupo (C_1-C_{10})-alquilo.

Os monômeros de ácido carboxílico apropriados incluem, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido fumárico, ácido maleico e ácido crotônico. O monômero de ácido carboxílico mais preferido é o ácido metacrílico.

Monômero não iônico (segundo monômero hidrofóbico) c)

O monômero c) não iônico etilenicamente insaturado utilizado no processo de acordo com a presente invenção é um ou mais dos segundos monômeros hidrofóbicos escolhidos do grupo que con-

siste em estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo e metacrilato de butilo, utilizados sozinhos ou em combinação uns com os outros. Estes monômeros podem ser utilizados com outros monômeros que têm a fórmula geral



na qual o símbolo Z_1 representa um átomo de hidrogênio ou de halogênio ou um grupo de fórmula $-\text{CH}_3$;

o símbolo Z_2 representa um átomo de cloro ou um grupo de uma das fórmulas $-\text{CN}$, $-\text{COOR}_8$, $-\text{C}_6\text{H}_4\text{R}_9$, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{OCR}_{10}$;

em que o símbolo R_8 representa um grupo C_1-C_{10} -alquilo ou C_2-C_8 -hidroxi-alquilo,

o símbolo R_9 representa um átomo de hidrogênio, de cloro ou de bromo ou um grupo C_1-C_{10} -alquilo; e

o símbolo R_{10} representa um grupo C_1-C_{10} -alquilo.

O polímero ionicamente solúvel de acordo com a presente invenção é formado por entre cerca de 5% e cerca de 50%, preferivelmente entre cerca de 10% e cerca de 40% e mais preferivelmente ainda entre cerca de 10% e cerca de 30% em peso do polímero de um ou mais dos monômeros hidrofóbicos escolhidos c): estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo e metacrilato de butilo, utilizados sozinhos ou em combinação uns com os outros. Preferivelmente, entre cerca de 10 e cerca de 50% em peso do citado monômero (C_2-C_{30}) não iônico etilenicamente insaturado c) é acrilato de butilo.

A requerente descobriu que o acrilato de butilo, estireno, acrilato de etil-hexilo e acrilato de laurilo são os segundos monômeros hidrofóbicos preferidos c), visto que os agentes espessantes preparados a partir deles demonstram aperfeiçoamentos da estabilidade da viscosidade após envelhecimento pelo calor e após a adição de corantes. A melhoria da redução da formação precoce de bolhas com os agentes espessantes que empregam acrilato de butilo e estireno foi claramente inesperada. Este aumento da resistência à formação precoce de bolhas é muitíssimo significativo quando o comonômero hidrofóbico for empregado com um mínimo de concentração igual a cerca de 30%, enquanto se conseguiu uma melhor estabilidade da viscosidade quando o comonômero hidrofóbico foi empregado em concentrações mínimas iguais a cerca de 10%.

O acrilato de estearilo proporcionou uma melhoria da estabilidade da viscosidade depois da adição de corantes mas não produziu uma alteração significativa do comportamento de envelhecimento a quente, enquanto o metacrilato de butilo e o metacrilato de metilo proporcionaram melhorias no caso do comportamento do envelhecimento a quente mas não da adição de corante.

Monômero multifuncional d)

A expressão "compostos multifuncionais", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa: a) compostos que têm dois ou mais sítios de insaturação; b) agentes de transferência da cadeia reactivos que têm dois ou mais átomos separáveis; c) compostos híbridos que têm um ou mais sítios de insaturação e um ou mais átomos separáveis; d) monômeros com a função amina que se associam ionicamente com uma fase solúvel em base; ou e) compostos que têm um ou mais sítios de insaturação e um ou mais sítios de reacção nucleofílica ou electrofílica.

Os monómeros multifuncionais opcionais que são úteis na polimerização do referido polímero ionicamente solúvel são escolhidos do grupo que consiste em: ésteres de alilo, de metilo, de vinilo e de crotilo de ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres), e itacônico (monoésteres e diésteres); éteres e tioéteres alílico, metalílico e crotil-vinílico; N- e N,N-dialil-, metalil-, crotil- e vinil-amidas de ácidos acrílico e metacrílico; N-alil-, metalil e crotil-maleimidas; ésteres de vinilo dos ácidos 3-butenóico e 4-pentenóico; dialil-benzeno; ftalato de dialilo; cianurato de trialilo; O-alil-, metalil-, crotil-, O-alquil-, aril-, P-vinil-, P-crotil-, P-alil e P-metalil-fosfonatos; fosfatos de trialilo, de trimetalilo e de tricrotilo; O-vinil-, O,O-dialil-, dimetil- e dicrotil-fosfatos; ésteres de ciclo-alcenilo de ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éteres vinílicos e tioéteres vinílicos de ciclo-alcenóis e de ciclo-alceno-tióis; ésteres de vinilo de ácidos cicloalceno-carboxílicos; 1,3-butadieno, isopreno e outros dienos conjugados; para-metil-estireno; clorometil-estireno; alil-, metalil-, vinil e crotil-mercaptano; bromo-triclorometano; bromofórmio; tetracloreto de carbono; tetrabrometo de carbono; N,N'-metileno-bis-acrilamida; etilenoglicol-diacrilato; dietilenoglicol-diacrilato; trietilenoglicol-diacrilato; tetratilenoglicol-diacrilato; polietilenoglicol-diacrilato; polipropilenoglicol-diacrilato; butanodiol-diacrilato; hexanodiol-diacrilato; pentaeritritol-triacrilato; trimetilol-propano-triacrilato; tripropilenoglicol-diacrilato; neopentilglicol-diacrilato; etilenoglicol-dimetacrilato; dietilenoglicol-dimetacrilato; trietilenoglicol-dimetacrilato; polietilenoglicol

-dimetacrilato; polipropilenoglicol-dimetacrilato; butanodiol-di
metacrilato; hexanodiol-dimetacrilato; trimetilol-etano-trimeta-
crlato; trimetilol-propano-trimetacrilato; divinil-benzeno; me-
tacr^lato de glicidilo; metacr^lato de isocianato -etilo; alfa, al
fa-dimetil-m-isopropenil-benzii-isocianato; acrilato de cloro-
-etilo; acrilato de bromo-etilo; acrilato de iodo-etilo; metacr^l
lato de cloro-etilo; metacr^lato de bromo-etilo e metacr^lato de
iodo-etilo.

A adição do monômero opcional bifuncional insaturado d),
tal como, por exemplo, metacr^lato de crotilo, metacr^lato de ali
loe ftalato de dialilo, não originou aperfeiçoamentos significa
tivos relativamente à estabilidade da viscosidade após envelheci
mento pelo calor ou sobre a resistência à formação precoce de bo
lhas; no entanto, conseguiram-se melhorias da estabilidade da vis
cosidade após a adição de corante por incorporação de 0,5% de
ftalato de dialilo.

Agentes de transferência da cadeia

A mistura de monômeros utilizada para polimerizar o polí
mero ionicamente solúvel pode conter entre cerca de 0 e cerca de
5% (com base no peso da mencionada mistura de monômeros) de agen
tes de transferência da cadeia escolhidos do grupo que consiste
em alquil-mercaptanos, tais como dodecil-mercaptano, t-dodecil-
-mercaptano, octil-mercaptano, octil-decil-mercaptano, tetradecil
-mercaptano e hexadecil-mercaptano; hidroxietil-mercaptano; ácido
mercapto-propiónico; mercapto-propionato de metilo; mercapto-pro
pionato de etilo; mercapto-propionato de butilo; tioglicolato de
metilo; ácido tioglicólico; tioglicólato de etilo e tioglicolato
de butilo.

Polímero multifásico

No caso em que o polímero é um polímero de multifase, o polímero ionicamente solúvel é ligado física ou quimicamente a uma partícula de polímero de tal maneira que, depois de se neutralizar o citado polímero ionicamente solúvel com uma base ou com um ácido, pelo menos uma parte do referido polímero ionicamente solúvel fica ligada à parte restante da mencionada partícula de polímero; e em que o citado polímero ionicamente solúvel compreende entre cerca de 1% e cerca de 99% em peso das referidas partículas poliméricas de multifases. Nesta forma de realização, a fase de polímero ionicamente solúvel compreende preferivelmente entre cerca de 50% e cerca de 95%, mais preferivelmente entre cerca de 70% e cerca de 90% e, de maneira ainda mais preferida, cerca de 80% em peso das mencionadas partículas poliméricas.

Tal como se descreveu antes, o polímero ionicamente solúvel é solúvel em bases. No caso de partículas de polímero de fases múltiplas, as partículas de polímero de acordo com a presente invenção compreendem pelo menos uma fase de polímero solúvel em base e pelo menos uma fase de polímero insolúvel em base, em que a proporção em peso do mencionado polímero solúvel em base para o citado polímero insolúvel em base está compreendida entre cerca de 99:1 e cerca de 1:99; e mais preferivelmente, entre cerca de 95:5 e cerca de 50:50. Nesta forma de realização, cada uma das fases poliméricas das partículas de polímero é polimerizada sequencialmente; tal como é utilizado na presente memória descritiva, o termo "fase" refere-se ao polímero formado durante cada sequência de polimerização. Cada fase é também definida como sendo diferente da imediatamente anterior e/ou da imediatamente subsequente por uma diferença de pelo menos 0,1% em peso da composi

ção do monômero. As partículas de polímero podem preparar-se por uma variedade de processos que são bem conhecidos na técnica, tais como polimerização em suspensão, emulsão, dispersão, massa ou solução. Preferivelmente, as partículas de polímero de fases múltiplas de acordo com a presente invenção preparam-se por polimerização em emulsão. Pode fazer-se referência à patente de invenção norte-americana número 4 427 836 relativamente à descrição de exemplos de condições de processo específicas.

A partícula de polímero de fases múltiplas compreende preferivelmente pelo menos uma fase de polímero que é insolúvel em base e pelo menos uma fase de polímero que é solúvel em base. A expressão "insolúvel em base", tal como é utilizada na presente memória descritiva, significa que o polímero é substancialmente insolúvel em meio aquoso que foi ajustado a um pH igual a cerca de 5,0 ou maior com uma base. A fase insolúvel em base tem um tamanho de partículas compreendido entre 0,1 e cerca de 5000 nanômetros.

A composição das fases de polímeros de fases múltiplas, diferentes da fase ionicamente solúvel, não é crítica e pode ser de qualquer composição polimérica. Preferivelmente, as partículas de polímero têm pelo menos uma fase de polímero insolúvel em base que é polimerizada a partir de uma mistura de monômeros que compreende entre cerca de 1% e cerca de 100% em peso de monômero monoetilenicamente insaturado e entre cerca de 0% e cerca de 99% em peso de compostos multifuncionais (mais preferivelmente, entre cerca de 70 e 99,9% em peso de monômeros monoetilenicamente não saturados e 0,1% a 30% em peso de compostos multifuncionais). Mais preferivelmente, os referidos monômeros monoetilenicamente insaturados são escolhidos do grupo que consiste em acrilato de meti

lo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etil-hexilo, acrilato de decilo, acrilato de hidroxi-etilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de hidroxi-etilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, anidrido acrílico, anidrido metacrílico, anidrido maleico, anidrido itacônico, anidrido fumárico, estireno, estireno substituído, acetato de vinilo, butirato de vinilo, caprolato de vinilo, acrilamida, metacrilamida, butadieno, isopreno, cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, etileno, propileno e outros acrilatos de C₁-C₁₈-alquilo ou hidroxi-alquilo, metacrilatos, fumaratos, maleatos e crotonatos. A fase de polímero insolúvel em base pode conter entre cerca de 0 e cerca de 5% (com base no peso do monômero) de agentes de transferência da cadeia escolhidos do grupo que consiste em alquil-mercaptanos, tais como dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano, octil-mercaptano, tetradecil-mercaptano, hexadecil-mercaptano e octadecil-mercaptano; hidroxi-etil-mercaptano; ácido mercaptano-propiónico; mercapto-propionato de etilo; mercapto-propionato de metilo; mercapto-propionato de butilo; ácido tioglicólico; tioglicolato de metilo; tioglicolato de etilo e tioglicolato de butilo.

A expressão "compostos multifuncionais", tal como se utiliza na presente memória descritiva, significa: a) compostos que têm dois ou mais sítios de insaturação; b) agentes de transferência da cadeia reactivos que têm dois ou mais átomos elimináveis; c) compostos híbridos que têm um ou mais sítios de insaturação e um ou mais átomos elimináveis; d) monómeros com a função ami-

na que se associam ionicamente com uma fase solúvel em base; ou e) compostos que têm um ou mais sítios de insaturação e um ou mais sítios de reacção nucleofílica ou electrofílica. Preferivelmente, os compostos multifuncionais utilizados para polimerizar a mencionada fase de polímero insolúvel em base são escolhidos do grupo que consiste em ésteres de alilo, de metalilo, de vinilo e de crotilo de ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacónico (monoésteres e diésteres); éter e tioéter alílico, metalílico e crotilico; N- e N,N-dialil-metalil-, crotil- e vinil-amidas dos ácidos acrílico e metacrílico; N- alil-maleimida, N-metalil-maleimida e N-crotil-maleimida; ésteres de vinilo do ácido 3-butenóico e do ácido 4-pentenóico; dialil-benzeno; ftalato de dialilo; cianurato de trialilo; O-alil-, metalil-, crotil-, O-alquil-, aril-, P-vinil-, P-alil-, P-crotil- e P-metalil-fosfonatos; fosfatos de trialilo, fosfato de trimetalilo e fosfato de tricrotilo; O-vinil-, O,O-dialil-, dimetalil- e dicrotil-fosfatos; ésteres de ciclo-alcenilo dos ácidos acrílico, metacrílico maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacónico (monoésteres e diésteres) [tais como (met)acrilato de dicitlopentenoxi-etilo e (met)acrilato de dicitlopentenilo]; éteres de vinilo e tioéteres de vinilo e de ciclo-alcenóis e de ciclo-alceno-tióis; ésteres de vinilo de ácidos ciclo-alceno-carboxílicos; 1,3-butadieno, isopreno e outros dienos conjugados; para-metil-estireno; clorometil-estireno; alil-mercaptano, metalil-mercaptano, vinil-mercaptano e crotil-mercaptano; bromo-triclorometano; bromofórmio; tetracloreto de carbono; tetrabrometo de carbono; N,N'-metileno-bis-acrilamida; diacrilato de etilenoglicol; diacrilato de dietilenoglicol; diacrilato de trietilenoglicol;

diacrilato de tetratilenoglicol; diacrilato de polietilenoglicol; diacrilato de polipropilenoglicol; diacrilato de butanodiol; diacrilato de hexanodiol; triacrilato de penta-eritritol; triacrilato de trimetilolpropano; diacrilato de tripropilenoglicol; diacrilato de neopentilglicol; dimetacrilato de etilenoglicol; dimetacrilato de dietilenoglicol; dimetacrilato de trietilenoglicol; dimetacrilato de polietilenoglicol; dimetacrilato de polipropilenoglicol; dimetacrilato de butanodiol; dimetacrilato de hexanodiol; trimetilol-etano-trimetacrilato; trimetilol-propano-trimetacrilato; divinil-benzeno; N,N-dimetilamino-etil-acrilato; N,N-dimetilamino-etil-metacrilato; N,N-dietilamino-etil-acrilato; N,N-dietilamino-etil-metacrilato; N-t-butilamino-etil-acrilato; N,t-butilamino-etil-metacrilato; N,N-dimetilamino-propil-acrilamida; N,N-dimetilamino-propil-metacrilamida; N,N-dietilamino-propil-acrilamida; N,N-dietilamino-propil-metacrilamida; p-amino-estireno, N,N-ciclo-hexil-alilamina; 3-N,N-dimetilamino-neopentil-acrilato; 3-N,N-dimetilamino-neopentil-metacrilato; dialilamina; dimetalilamina; N-etil-dimetalilamina; N-etil-metalilamina; N-metil-dialilamina; 2-vinil-piridina; 4-vinil-piridina; metacrilato de glicidilo; metacrilato de isocianato-etilo; isocianato de alfa, alfa-dimetil-m-isopropenil-benzilo; acrilato de cloro-etilo; acrilato de bromo-etilo; acrilato de iodo-etilo; metacrilato de cloro-etilo; metacrilato de bromo-etilo e metacrilato de iodo-etilo.

Na preparação de partículas de polímero de fases múltiplas de acordo com a presente invenção, a fase polimérica ionicamente insolúvel pode ser polimerizada em primeiro lugar e subsequentemente pode polimerizar-se a fase de polímero ionicamente solúvel na presença da fase de polímero ionicamente insolúvel. Como variante, a fase de polímero ionicamente insolúvel pode ser polimeri

zada em primeiro lugar e subseqüentemente pode polimerizar-se a fase de polímero ionicamente insolúvel na presença da fase de polímero ionicamente solúvel (isto é, a polimerização por ordem inversa); devido à hidrofobicidade do polímero ionicamente insolúvel, ele transforma-se em um ou mais domínios dentro do polímero ionicamente solúvel. Uma outra técnica para a preparação das partículas de polímeros de fases múltiplas compreende a polimerização da fase de polímero ionicamente insolúvel, a adição de compostos multifuncionais que se deixam embeber no polímero ionicamente insolúvel, a polimerização dos citados compostos multifuncionais e a subseqüente polimerização da referida fase de polímero ionicamente solúvel.

O polímero ionicamente solúvel é ligado física ou quimicamente à partícula de polímero de tal modo que, depois da neutralização do mencionado polímero ionicamente solúvel (quer com uma base no caso de um polímero solúvel em base quer com ácido no caso de um polímero solúvel em ácido) uma parte significativa (isto é, cerca de 0,5% em peso ou mais) do polímero ionicamente solúvel fica ligada à parte restante da partícula de polímero. A expressão "ligado física ou quimicamente", tal como é empregada na presente memória descritiva, significa a ligação por meio de forças de Van der Waals ou de London, ligação iônica, ligação covalente, ligação de hidrogênio, emaranhamento da cadeia ou quaisquer outros meios. Preferivelmente, o polímero ionicamente solúvel é quimicamente enxertado na partícula de polímero usando um ou mais dos compostos multifuncionais descritos mais adiante. O enxertamento químico resulta na ligação permanente de uma parte do polímero ionicamente solúvel à partícula do polímero e tem como resultado uma maior estabilidade em relação a álcoois/dissolventes, corantes e outros aditivos.

Os seguintes compostos multifuncionais podem ser úteis para enxertar a referida fase do polímero ionicamente solúvel na mencionada fase de polímero ionicamente insolúvel em que a citada fase polimérica ionicamente insolúvel é polimerizada inicialmente e a referida fase polimérica ionicamente solúvel é polimerizada subsequentemente: ésteres de alilo, metalilo, vinilo e crotilo dos ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éter e tioéter alil-vinílico, metalil-vinílico e crotil-vinílico; N- e N,N-dialil-, metalil-, crotil- e vinil-amidas dos ácidos acrílico e metacrílico; N-alil-, metalil- e crotil-maleimidadas; ésteres de vinilo dos ácidos 3-butenóico e 4-pentenóico; dialil-benzeno; ftalato de dialilo; cianurato de trialilo; O-alil-, metalil-, crotil-, O-alquil-, aril-, P-vinil-, P-alil-, P-crotil- e P-metatilil-fosfonatos; fosfatos de trialilo, de trimetalilo e de tricrotilo; O-vinil-, O,O-dialil-, dimetalil- e dicrotil-fosfatos; ésteres de ciclo-alcenilo dos ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éteres de vinilo e tioéteres de vinilo e de ciclo-alcenóis e de ciclo-alceno-tióis; ésteres de vinilo de ácidos ciclo-alceno-carbóxicos; 1,3-butadieno, isopreno e outros dienos conjugados; para-metil-estireno; clorometil-estireno; alil-, metalil-, vinil- e crotil-mercaptano; bromotriclorometano; bromofórmio; tetracloreto de carbono; tetrabrometo de carbono; metacrilato de glicidilo; metacrilato de isocianato-etilo; alfa,alfa-dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato; acrilato de cloro-etilo; acrilato de bromo-etilo; acrilato de iodo-etilo; metacrilato de cloro-etilo; metacrilato de bromo-etilo e metacrilato de iodo-etilo. Os compos-

tos multifuncionais referidos na lista mencionada antes são poli-
merizados como fazendo parte da e durante a polimerização da re-
ferida fase polimérica ionicamente insolúvel.

Os seguintes compostos multifuncionais são úteis para en-
xertar nos casos em que a mencionada fase polimérica ionicamente
insolúvel é polimerizada em primeiro lugar, seguindo-se a adição
de compostos multifuncionais que se deixam embeber no citado po-
límero ionicamente insolúvel e a subsequente polimerização sequ-
encial dos referidos compostos multifuncionais e da mencionada
fase polimérica ionicamente solúvel, respectivamente: N,N-metile-
no-bis-acrilamida; diacrilato de etilenoglicol; dietilenoglicol-
-diacrilato; trietilenoglicol-diacrilato; tetr-etilenoglicol-dia-
crlato; polietilenoglicol-diacrilato; polipropilenoglicol-diacri-
lato; butanodiol-diacrilato; hexanodiol-diacrilato; penta-eritritol-
-triacrilato; trimetilol-propano-triacrilato; tripropilenoglicol-
-triacrilato; neopentilglicol-diacrilato; etilenoglicol-dimetacri-
lato; dietilenoglicol-dimetacrilato; trietilenoglicol-dimetacri-
lato; polietilenoglicol-dimetacrilato; polipropilenoglicol-dime-
tacrilato; butanodiol-dimetacrilato; hexanodiol-dimetacrilato;
trimetilil-etano-trimetacrilato; trimetilol-propano-trimetacrilato;
divinil-benzeno; ésteres de alilo, metalilo, vinilo e crotilo de
ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres),
fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e di-
ésteres); éter e tioéter alil, metalil-, crotil-, vinílico; N- e
N,N-dialil-, metalil-, crotil- e vinil-amidas dos ácidos acríli-
co e metacrílico; N-alil-, metalil-, crotil-maleimida; ésteres
de vinilo dos ácidos 3-butenônico e 4-pentenônico; dialil-benzeno;
ftalato de dialilo; cianurato de trialilo; O-alil-, metalil-,
crotil-, O-alquil-, aril-, P-vinil-, P-alil-, P-crotil- e P-meta

lil-fosfonatos; fosfatos de trialilo, trimetalilo e tricrotilo; 0-vinil-, 0,0-dialil-, dimetalil- e dicrotil-fosfatos; ésteres de ciclo-alcenilo de ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éteres de vinilo e tioéteres de vinilo e de ciclo-alcenóis e da cicloalcano-tióis; ésteres de vinilo de ácidos ciclo-alceno-carboxílicos; 1,3-butadieno, isopreno e outros dienos conjugados; metacrilato de glicidilo; metacrilato de isocianato-etilo; alfa,alfa-dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato; acrilato de cloro-etilo; acrilato de bromo-etilo; acrilato de iodo-etilo; metacrilato de cloro-etilo; metacrilato de bromo-etilo; metacrilato de iodo-etilo.

Os seguintes compostos multifuncionais são úteis para enxertar no caso em que a referida fase polimérica ionicamente solúvel é polimerizada inicialmente juntamente com os mencionados compostos multifuncionais e subsequentemente a citada fase polimérica ionicamente insolúvel é polimerizada (polimerização inversa): ésteres de alilo, metalilo, vinilo e crotilo dos ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éter e tioéter alil-, metalil- e crotil-vinílico; N- e N,N-dialil-, metalil-, crotil- e vinil-amidas dos ácidos acrílico e metacrílico; N-alil-, metalil- e crotil-maleimida; ésteres de vinilo dos ácidos 3-butenônico e 4-pentenônico, dialil-benzeno; ftalato de dialilo; cianurato de trialilo; 0-alil-, metil-, crotil-, 0-alquil-, aril-, P-vinil-, P-crotil- e P-metalil-fosfonatos; fosfatos de trialilo, trimetalilo e tricrotilo; 0-vinil-, 0,0-dialil-, dimetalil- e dicrotil-fosfatos; ésteres de ciclo-alcenilo de ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fu

márico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres); éteres e tioéteres de vinilo e de ciclo-alcenóis e ciclo-alcenotióis; ésteres de vinilo de ácidos cicloalceno-carboxílicos; 1,3-butadieno, isopreno e outros dienos conjugados; para-metil-estireno; clorometil-estireno; alil-, metalil-, vinil- e crotil-mercaptano; bromo-triclorometano; bromofórmio; tetracloreto de carbono e tetrabrometo de carbono.

Os seguintes compostos multifuncionais são úteis para enxertar no caso em que a citada fase ionicamente solúvel é inicialmente polimerizada e subseqüentemente é polimerizada a fase ionicamente insolúvel juntamente com os referidos compostos multifuncionais (polimerização inversa): N,N-dimetilamino-etil-acrilato; N,N-dimetilamino-etil-metacrilato; N,N-dietilamino-etil-acrilato; N,N-dietilamino-etil-metacrilato; N-t-butilamino-etil-acrilato; N-t-butilamino-etil-metacrilato; N,N-dimetilamino-propil-acrilamida; N,N-dimetilamino-propil-metacrilato; N,N-dietilamino-propil-acrilamida; N,N-dietilamino-propil-metacrilamida; p-amino-estireno; N,N-ciclo-hexil-alilamina; 3-N,N-dimetilamino-neopentil-metacrilato; dialilamina; dimetalilamina; N-etil-dimetalilamina; N-etil-metalilamina; N-metil-dialilamina; 2-vinil-piridina; 4-vinil-piridina.

Os compostos multifuncionais indicados na lista que se indica adiante são úteis para enxertar no caso em que a mencionada fase ionicamente solúvel é inicialmente polimerizada e subseqüentemente é polimerizada a citada fase ionicamente insolúvel (polimerização inversa). Estes compostos multifuncionais podem ser polimerizados em qualquer das referidas fases ionicamente solúvel ou ionicamente insolúvel: metacrilato de glicidilo; metacrilato de isocianato-etilo; alfa, alfa-dimetil-m-isopropenil-benzil-iso-

cianato; acrilato de cloro-etilo; acrilato de bromo-etilo; acrilato de iodo-etilo; metacrilato de cloro-etilo; metacrilato de bromo-etilo; metacrilato de iodo-etilo.

Os compostos multifuncionais mais preferidos para enxertar no caso das técnicas de polimerização inversa são os ésteres de crotilo dos ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres) (como metacrilato de crotilo); éter e tioéter crotil-vinílico; N-dicrotil-amidas de ácidos acrílico e metacrílico; N-crotil-maleimida; O-crotil-, P-crotil-fosfonatos; fosfatos de tricrotilo; fosfatos de dicrotilo; ésteres de cicloalcenilo dos ácidos acrílico, metacrílico, maleico (monoésteres e diésteres), fumárico (monoésteres e diésteres) e itacônico (monoésteres e diésteres) (tal como por exemplo metacrilato de diciclo-penteniloxi-etilo, acrilato de diciclo-pentenilo, metacrilato de diciclo-pentenilo); éteres de vinilo e tioéteres de vinilo de ciclo-alcenóis e de cicloalcano-tióis); ésteres de vinilo de ácidos cicloalcano-carboxílicos; e crotil-mercaptano. Os compostos multifuncionais que figuram na lista referida antes são polimerizados como parte da e durante a polimerização da mencionada fase polimérica ionicamente solúvel.

Os polímeros espessantes e as partículas de fase múltipla de acordo com a presente invenção são úteis em uma ampla gama de aplicações. Os polímeros são úteis sob a forma seca ou sob a forma de emulsão das partículas de polímero em meio aquoso. As partículas de polímero são preferivelmente utilizadas sob a forma de emulsão aquosa ou adicionadas a composições que contêm água em que, em qualquer dos casos, o polímero ionicamente solúvel é neutralizado e subsequentemente dissolvido ou com uma base ou com

um ácido; com a excepção de uma parte do citado polímero ionicamente solúvel permanecer ligada ou associada à fase ou às fases poliméricas insolúveis. Com base nos equivalentes de ácido carbóxico presentes no polímero solúvel em base, introduzem-se preferivelmente entre cerca de 0,8 e cerca de 1,5 equivalentes de base nas referidas composições para neutralizar o polímero solúvel em base. O polímero solúvel em base neutralizado é dissolvido em meio aquoso mas uma parte significativa fica ligada à parte restante das partículas de polímero.

Para neutralizar o mencionado polímero solúvel em base, pode utilizar-se qualquer base mas esta é preferivelmente escolhida do grupo que consiste em hidróxido de amónio, hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, hidróxido de lítio, trietilamina, trietanolamina, monoetanolamino, 2-amino-2-metil-1-propanol e dimetilamino-etanol.

As partículas de polímero são úteis num processo para espessar composições que contêm água (contendo preferivelmente cerca de 20% em peso de água ou mais), incorporando as partículas do polímero nelas e neutralizando. O polímero solúvel na base é neutralizado com base ajustando o Ph das composições a cerca de 5,0 ou maior. O polímero solúvel em ácido é neutralizado com ácido ajustando o pH da composição a cerca de 9,0 ou inferior. A quantidade de partículas de polímero utilizadas como agente espessante depende da aplicação particular pretendida mas é geralmente utilizada numa quantidade compreendida entre cerca de 0,1 e cerca de 20% em peso da composição total. As composições a ser espessadas utilizando as partículas de polímero de acordo com a presente invenção podem conter muitos ingredientes adicionais tais como pigmentos, cargas, diluentes, agentes tensio-activos, agentes estabilizantes, agentes biocidas e semelhantes.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para melhorar a resistência à formação precoce de bolhas em revestimentos de base aquosa, que compreende adicionar-se à citada formulação de tinta um agente espessante polimérico melhorado que contém uma ou mais fases poliméricas, em que:

pelo menos uma das referidas fases poliméricas é um polímero ionicamente solúvel, sendo o mencionado polímero ionicamente solúvel polimerizado a partir de uma mistura monomérica que compreende:

- a) entre cerca de 0,1 e cerca de 55% em peso de pelo menos um primeiro monómero hidrofóbico;
- b) entre cerca de 10 e cerca de 60% em peso de monómero (C_3-C_{30}) etilenicamente insaturado, ionizável; e
- c) entre cerca de 30 e cerca de 90% em peso do monómero (C_2-C_{30}) etilenicamente insaturado;

sendo o citado aperfeiçoamento caracterizado pelo facto de entre cerca de 10 e 100% em peso do referido monómero (C_2-C_{30}) não iónico etilenicamente insaturado c) compreender pelo menos um segundo monómero hidrofóbico escolhido do grupo que consiste em estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo e as suas misturas e em que a concentração do mencionado agente espessante na citada tinta de base aquosa está compreendida entre cerca de 0,1 e cerca de 20% em peso de agente espessante, em relação ao peso da referida tinta de base aquosa.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para melhorar a estabilidade da viscosidade de uma tinta de base aquosa que compreende a adição à mencionada tinta de base aquosa de uma quantidade eficaz do agente espessante

te polimérico aperfeiçoado de acordo com a reivindicação 1.

De acordo com outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para melhorar a estabilidade da viscosidade, após envelhecimento ao calor e adição de corante, de uma tinta de base aquosa que compreende a adição à mencionada tinta de uma quantidade eficaz do agente espessante aperfeiçoado de acordo com a reivindicação 1, em que o referido segundo monômero hidrofóbico c) é escolhido do grupo que consiste em acrilato de butilo, es tireno, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo e as suas misturas.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para melhorar a estabilidade da viscosidade de uma tinta à base de água depois da adição de corante, que com preende a adição à mencionada tinta à base de água de uma quanti dade eficaz do agente espessante aperfeiçoado de acordo com a rei vindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado segundo monômero hidrofóbico c) ser acrilato de estearilo.

De acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona um processo para melhorar a estabilidade ao envelhecimento pelo calor de uma tinta aquosa, que compreende a adição à referida tinta de uma quantidade eficaz do agente espessante aperfeiçoado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o mencionado monômero hidrofóbico c) ser escolhido do gru po que consiste em metacrilato de butilo e metacrilato de metilo.

Ainda de acordo com um outro aspecto, a presente invenção proporciona a utilização do agente espessante polimérico nos pro cessos referidos antes.

Os Exemplos seguintes são apresentados para demonstrar a presente invenção. Os Exemplos destinam-se a referir uma utilizaçã



ção ilustrativa, mas não limitativa. Todas as partes e porcentagens são expressas em peso, a menos que se indique de maneira diferente.

Nos Exemplos, utilizam-se as seguintes abreviaturas:

- BA = acrilato de butilo,
- MMA = metacrilato de metilo,
- ALMA = metacrilato de alilo,
- MAA = ácido metacrílico,
- EA = acrilato de etilo,
- MA-20 = éster de metacrilato de um álcool cetil-estearílico com 20 moles de etoxilato,
- Água D. I. = água desionizada,
- CrMA = metacrilato de crotilo,
- CPS = centipoise,
- DPH = ftalato de dialilo,
- BMA = metacrilato de butilo,
- ST = estireno,
- Cr-20 = éster de crotilo de um etoxilato de álcool cetil-estearílico com 20 moles,
- Al-20 = éster de alilo de um etoxilato com 20 moles de álcool cetil-estearílico,
- TMI-20 = aducto de alfa, alfa-dimetil-m-isopropenil-benzil-isocianato com um etoxilato com 20 moles de álcool cetil-estearílico,
- DDM = dodecil-mercaptano,
- EHA = acrilato de 2-etil-hexilo,
- LA = acrilato de laurilo,
- SA = acrilato de estearilo,
- IT-20 = semi-éster de itaconato de um etoxilato com 20 moles de álcool cetílico.



EXEMPLOS

Exemplo 1: Exemplo comparativo em que o monômero (c) é EA

Sob uma atmosfera de azoto, aqueceu-se a 80°C o conteúdo agitado de um reactor que continha 1600 gramas de água desionizada e 28 gramas de 28% em peso de solução de lauril-sulfato de sódio (em água). Em seguida, ao reactor adicionaram-se 70 gramas da emulsão de monômero (M. E.) referida abaixo, seguidos por 0,95 grama de persulfato de amônio dissolvido em 35 gramas de água D. I. e depois uma lavagem com 25 gramas de água D. I.. Depois de dez minutos, adicionou-se a parte restante de M. E. e o iniciador co-alimentado (designado mais adiante) ao reactor, durante o intervalo de tempo de duzentos e dez minutos, enquanto se mantinha a temperatura do reactor igual a 80°C. Utilizou-se uma lavagem com 100 gramas de água D. I. para lavar as tubagens de alimentação no fim da reacção e adicionou-se a água ao vaso reaccional. Depois de trinta minutos de manutenção (a 80°C), arrefeceu-se a solução até 60°C e polimerizaram-se os monômeros residuais que não reagiram pela adição de um sistema iniciador de redox em água a 60°C durante quinze minutos adicionais. O produto final tinha um teor de sólidos igual a 32,3%, uma viscosidade de Brookfield igual a 10 centipoises (cps) e um valor de pH igual a 2,7. Quando se misturaram 6,2 gramas deste material com 0,8 grama de uma solução a 50% em peso de NaOH e 193 gramas de água D. I., a mistura resultante tinha uma viscosidade igual a 112 cps (viscosímetro de Brookfield, 30 rotações por minuto). Quando se misturaram 12,4 gramas deste material com 1,7 gramas de solução a 50% em peso de NaOH e 186,0 gramas de água D. I., a mistura resultante tinha uma viscosidade igual a 10,460 cps (30 rotações por minuto).



Emulsão de monômeros

Água D. I.	585,0 g
Lauril-sulfato de sódio (a 28%)	38,8 g
MAA	535,7 g
EA	625,0 g
MA-20 (solução a 70% em MAA)	89,3 g
DDM	2,5 g

Agente iniciador coalimentado

Água D. I.	118,0 g
Persulfato de amônio	1,3 g

Exemplos 2 a 8

Acrilato de butilo. Monômero c)

Prepararam-se cada uma das seguintes amostras pelo processo descrito no Exemplo 1 descrito antes, com as composições indicadas no Quadro 1 seguinte.

Quadro 1 - Valores crescentes de teor de BA

Exemplo Número	Monômero (c)		(a)	(d)	DDM
	EA	BA	MAA	MA-20	
2	45	5	45	5	0,20
3	40	10	45	5	0,20
4	30	20	45	5	0,20
5	25	25	45	5	0,20
6	20	30	45	5	0,20
7	10	40	45	5	0,20
8	--	50	45	5	0,20

Exemplos 9 a 14

Outros monômeros c)

Prepararam-se todos os agentes espessantes (Exemplos 9 a 14) indicados no Quadro seguinte pelo processo descrito no Exemplo 1, com as composições indicadas no Quadro 2.

QUADRO 2

Exemplo Número	Monômero (c)				
	EA	Outros monômeros	MAA	MA-20	DDM
9	25	25 ST	45		
25		0,20			
10	25	25			
EHA 45	25	0,20			
11	25	25			
BMA 45	25	0,20			
12	25	25			
MMA 45	25	0,20			
13	25	25			
LA 45	25	0,20			
14	25	25			
SA 45	25	0,20			

Exemplos 15 a 20Monômeros d)

Prepararam-se os Exemplos seguintes procedentes de acordo com o processo descrito no Exemplo 1, utilizando vários monômeros multifuncionais opcionais d) e tendo as composições referidas no Quadro 3.

QUADRO 3

<u>Exemplo</u>	<u>Monômero (c)</u>	<u>Monômero (b)</u>	<u>Monômero (a)</u>	<u>Monômero</u>	
<u>Número</u>	<u>EA</u>	<u>BA</u>	<u>MAA</u>	<u>MA-20</u>	<u>DDM</u>
15	24,90	25	45	5	0,1 CrMa 0,2
16	24,75	25	45	5	0,25 CrMA 0,2
17	24,95	25	45	5	0,05 ALMA 0,2
18	24,75	25	45	5	0,25 ALMA 0,2
19	24,90	25	45	5	0,10 DPH 0,2
20	24,50	25	45	5	0,50 DPH 0,2

Exemplos 21 a 24Primeiro monômero hidrofóbico [Monômero a)]

Prepararam-se os exemplos seguintes procedendo de acordo com o processo descrito no Exemplo 1, utilizando vários primeiros monômeros hidrofóbicos [monômero a)] e tendo as composições referidas no Quadro 4:

QUADRO 4

<u>Exemplo Número</u>	<u>Monômero hidrofóbico (a)</u>		<u>Monômero</u>			
	<u>Monômero (b)</u>	<u>DDM</u>	<u>EA</u>	<u>BA</u>	<u>MAA</u>	<u>DDM</u>
21	4,9 Al-20		25,1	25	45	0,2
22	5,6 TMI-20		24,4	25	45	0,2
23	5,0 Cr-20		25,0	25	45	0,2
24	5,1 IT-20		24,9	25	45	0,2

Exemplos 25 a 47Propriedades do comportamentoMétodos de Ensaio

Cada uma das amostras foi caracterizada pela sua eficiência de espessamento, estabilidade da viscosidade quando submetida a envelhecimento por meio de calor, estabilidade da viscosida



de após adição de corante e resistência à formação precoce de bolhas, utilizando os seguintes métodos de ensaio.

Cada tinta foi espessada de maneira a obter-se a viscosidade pretendida de 85 unidades Krebs (KU), ajustou-se a 9,5 o valor do pH com hidróxido de amônio e registou-se a quantidade de agente espessante. Registou-se a eficiência do agente espessante como o número de libras de sólidos de agente espessante por 100 galões de tinta que seriam necessários para atingir o valor das unidades de Krebs (KU) pretendidas. A viscosidade KU equilibrada e ICI de cada amostra foi medida depois de três a cinco dias. Antes de se medir a viscosidade equilibrada, as amostras foram submetidas a corte durante cinco minutos num misturador de tintas Red Devil. Vazou-se então uma película de cada tinta com um aplicador de ave de 3 milésimos de polegada sobre uma carta de opacidade Leneta 5C e secou-se durante três dias a 25°C (77°F) e a 50% de humidade relativa. Avaliou-se então o brilho a 60 graus da película seca.

Determinou-se a estabilidade da viscosidade durante o envelhecimento pelo calor submetendo aproximadamente 250 gramas de tinta, numa lata de 0,284 litros (1/2 pinto) de tinta, a armazenagem a 60°C durante dez dias. Depois deixaram-se arrefecer as amostras até à temperatura ambiente, avaliou-se a viscosidade KU da tinta depois de cisalhamento manual e corte durante cinco minutos num sacudidor Red Devil. Classificou-se a estabilidade da viscosidade pela diferença da viscosidade KU entre os valores de cisalhamento após envelhecimento pelo calor e equilibrado.

Avaliou-se a estabilidade da viscosidade após a adição de corantes medindo a descida de viscosidade KU que se verificou depois da adição de um equivalente de cerca de 60 gramas de corante.

te azul de ftalo por litro de tinta (8 onças por galão).

Para avaliar a sensibilidade precoce à água das tintas, aplicaram-se duas demãos em um substrato acrílico contendo calcário (formulação F-6 exposta às condições atmosféricas de acordo com a classificação ASTM 5 com base nos padrões de tinta do método D-659-86), a pincel, com um período de secagem de 6 horas entre as demãos. Depois da segunda demão, deixou-se ainda secar o substrato durante a noite. Realizaram-se todas as operações a 25°C (77°F) e a 50% de humidade relativa. Depois de secar o substrato, submeteu-se a ensaio de nevoeiro com água desionizada e classificou-se a formação de bolhas de defeito em função do tempo. As bolhas foram classificadas tanto pelo tamanho das bolhas individuais, como pela sua cobertura superficial, usando o padrão de tintas da ASTM ASTM D-714. Como o ensaio depende quer da variação do substrato naturalmente exposto às condições atmosféricas quer da subjectividade da classificação, só se podem estabelecer comparações relativas apenas dentro de uma série experimental.

Tintas semibrilhantes acrílicas tendo 29,8% em volume de teor de pigmento (PVC) e 34,8% de sólidos em volume foram preparadas utilizando as amostras de agente espessante de acordo com a presente invenção. A composição da formulação de tinta está indicada no Quadro 5 e o comportamento dessas amostras de tinta está indicado no Quadro 6.

QUADRO 5

Formulações de Ensaio de Tinta Acrílica (1069,99 litros/100 galões)

<u>Material</u>	<u>Libras</u>
Propilenoglicol	70,00
Tamol SG-1 (35%)	12,00
Foamaster VL	1,00
Água	45,00
Ti-Pure R-900	210,00
ASP-170	88,00
Água	50,00
Agente ligante acrílico (Rohm and Haas Company Rhoplex TM -AC64)	378,00
Texanol	11,40
Foamaster VL	3,00
Nuosept 95	2,00
Amônia aquosa (28%)	1,80
Amostra de agente espessante/água	197,79

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de agentes espessantes poliméricos contendo um ou mais fases poliméricas, sendo pelo menos uma das referidas fases poliméricas um polímero ionicamente solúvel, caracterizado pelo facto de se polimerizar uma mistura monomérica que contém:

a) 0,1 a 55%, de preferência 2 a 20% em peso de pelo menos um monômero hidrófobo,

b) 10 a 60% em peso de monômero C_3-C_{30} etilenicamente insaturado ionizável e

c) 0,1 a 90%, de preferência, 10 a 90% em peso de monômero C_2-C_{30} etilenicamente insaturado não iônico, em que 50 a 100% em peso do citado monômero C_2-C_{30} etilenicamente insaturado não iônico c) compreende pelo menos um segundo monômero hidrófobo escolhido do grupo que consiste em estireno, acrilato de butilo, acrilato de etil-hexilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo e as suas misturas, para se obter o referido polímero ionicamente solúvel; e de subseqüentemente, se polimerizar uma fase polimérica ionicamente insolúvel na presença da fase polimérica ionicamente solúvel obtida antes.

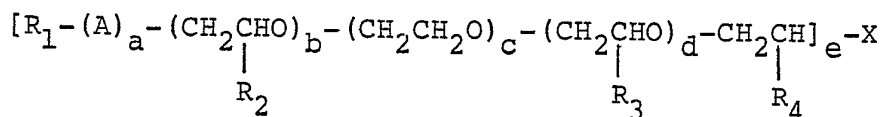
2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o referido polímero ionicamente solúvel ser obtido mediante polimerização de uma mistura monomérica que contém ainda d) 0 a 10% em peso em relação ao peso total de monômero de um ou mais monômeros polifuncionais.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo facto de o mencionado polímero ionicamente solúvel compreender 0 a 5% em peso com base no peso da citada mistura de monômeros de um ou mais agentes de transferência da cadeia escolhidos entre alquil-mercaptanos, hidroxietil-mercaptano, ácido mercaptopropiônico, mercaptopropionato de metilo, mercaptopropionato de etilo, mercaptopropionato de butilo, tio-

glicolato de metilo, ácido tioglicólico, tioglicolato de etilo e tioglicolato de butilo.

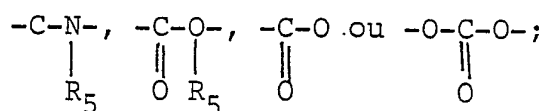
4.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de os referidos agentes espessantes serem polímeros polifásicos e o mencionado polímero ionicamente solúvel compreender 1 a 99% em peso do citado polímero polifásico.

5.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado pelo facto de o referido primeiro monómero hidrófobo a) compreender pelo menos um monómero de fórmula geral



na qual

A representa um átomo de oxigénio, enxofre ou de azoto ou um grupo de fórmula geral



R₁ representa um radical alquilo C₁-C₃₀ ou um núcleo fenílico monossustituído, dissustituído ou trissustituído por grupo(s) alquilo C₁-C₃₀ ou um éster gordo de sorbitano;

R₂, R₃ e R₄ representam, cada um, independentemen-

te, um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_{10} , arilo ou alquilarilo;

a representa o número zero ou 1;

b representa um número de zero a 50;

c representa um número de zero a 150;

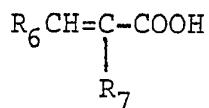
d representa um número de zero a 50;

e representa um número igual ou maior do que 1 e

X representa um grupo que contém pelo menos uma ligação dupla etilénica.

6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de o mencionado monómero b) C_3-C_{20} etilenicamente insaturado ionizável ser um monómero de ácido carboxílico.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de o citado monómero de ácido carboxílico b) ter a seguinte fórmula geral



na qual

R_6 representa um átomo de hidrogénio ou um grupo de fórmula geral COOY ;

R_7 representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo C_1-C_4 ou um grupo de fórmula geral

$-\text{CH}_2\text{COOY}$; e

Y representa um átomo de hidrogénio ou um radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$.

Lisboa, 13 de Fevereiro de 1991

