

MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 97.170 M

NOME: S.C. JOHNSON & SON, INC.,
norte-americana, industrial, com sede em 1525 Howe Street,
Racine, WI 53403-5011, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "MÉTODO DE PRODUÇÃO DE UMA DISPERSÃO VOLÁTIL DESTINADA A
FORMAR REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS FORMANDO LIGAÇÕES CRU-
ZADAS "

INVENTORES: Pasupathikoil R. Sampath, Daniel J. Grosse, ambos resi-
dentes em Wisconsin, E.U.A.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo
4º da Convenção da União de Paris de 20 de Março de 1883.
1990/03/29; US; Nº. 07/502,218


23. AGO. 1991

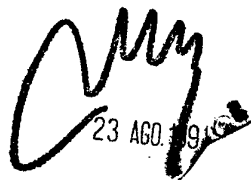
- R E S U M O -

"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE UMA DISPERSÃO VOLÁTIL QUE INCLUI COMPONENTES VOLÁTEIS E FORMADORES DE LIGAÇÕES CRUZADAS DESTINADA A FORMAR REVESTIMENTOS SUPERFICIAIS SOBRE UM SUBSTRATO À TEMPERATURA AMBIENTE"

Descreve-se um método para a produção de uma nova dispersão volátil. Esta dispersão, e devido à evaporação dos componentes voláteis, pode formar um revestimento superficial com ligações cruzadas sobre um substrato, à temperatura ambiente. O referido método é caracterizado por compreender os seguintes passos:

combinação de um volume adequado de água desionizada para produzir um nível de "sólidos totais" variando entre 5% e 60% em peso com base no peso total da dispersão, e de preferência entre cerca de 30% e 45% em peso; cerca de 3 a 4 partes de um emulsionante não-iônico com um valor de "HLB" (Hydrophile-Lipophile Balance) de cerca de 9 a 19; cerca de 0 a cerca de 3 partes, e de preferência cerca de 0,25 parte a cerca de 1 parte de um emulsionante aniônico adequado opcional; adição de cerca de 1% a cerca de 5% em peso da quantidade de água à temperatura ambiente; de cerca de 0,5 a cerca de 1 parte de um iniciador com radicais livres, solúvel em água; e ainda de cerca de 0,3 a 0,5 parte de um agente tampão adequado;

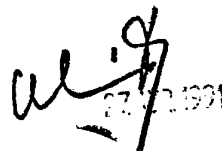
adição à mistura aquosa volátil e contendo um agente emulsionante, sob condições reacionais pré-determinadas de cerca de 1 a 60 partes, de preferência de cerca de 20 a 40 partes de uma mistura monomérica polimerizável, para produzir uma primeira emulsão óleo-em-água volátil, que contém partículas poliméricas com grupos pendentos epóxi-funcionais e possuindo uma temperatura de transição vítrea desde cerca de 10 graus Celsius até cerca de 120 graus Celsius, e um pH entre cerca de 3 a cerca de 9, de preferência entre 6 e 8 e mais preferencialmente entre 6,5 e 7,5, compreendendo a emulsão da mistura monomérica polimerizável nas quantidades efectivas relativas de (1) uma emulsão de monômero polimerizável contendo grupos pendentos epóxi-funcionais e (2) uma emulsão polimerizável de monômero etilenicamente insaturado seleccionado de entre o grupo constituído por um monômero aromático de monovinilideno, por um monômero de ácido carboxílico alfa-beta etilenicamente insaturado e por um monômero éster do ácido carboxílico alfa-


23 AGO. 1969

1 -beta etilenicamente insaturado e seus derivados monoméricos, por um monômero de vinil éster e seus derivados monoméricos, e pelas suas combinações; e

5 introdução na primeira emulsão volátil óleo-em-água de uma segunda emulsão óleo-em-água contendo cerca de 5 a 95 partes, por 100 partes de material polimérico que forma ligações cruzadas, de um polímero que tem grupos pendentes reactivos com epóxido, para produzir a dispersão volátil, sendo os grupos pendentes reactivos com epóxido selecionados de entre o grupo constituído por grupos amina, grupos amida,
10 grupos ácido carboxílico, e suas combinações, as quantidades relativas de (1) partículas poliméricas contendo grupos pendentes epóxi-funcionais e (2) polímero contendo grupos pendentes epóxi-reactivos, na dispersão volátil, sendo efectiva, em consequência da evaporação dos componentes voláteis da dispersão, para permitir a formação de ligações cruzadas
15 entre os grupos epóxi-funcionais e grupos epóxi-reactivos à temperatura ambiente.

A dispersão apresenta uma estabilidade de armazenamento à temperatura ambiente superior a um ano.

Handwritten signature and date stamp "27/11/91".

1

CAMPO TÉCNICO

5

10

15

Um aspecto da nossa presente invenção está genericamente dirigido para o assunto dos revestimentos de superfície, formando ligações cruzadas. Estes revestimentos de superfície, enquanto formadores de ligações cruzadas, são especificamente formulados para poderem ser curados à temperatura ambiente. Outro aspecto da nossa invenção consiste no facto de que estes revestimentos de superfície são produzidos a partir de dispersões que exibam estabilidade quando armazenadas durante um ano ou mais. De acordo com este facto, ainda um outro aspecto da nossa presente invenção dirige-se a métodos para produção de uma dispersão estável que possa ser utilizada para produzir revestimentos de superfície que sejam duráveis, resistentes à abrasão e que podem ser curados à temperatura ambiente.

EXPERIÊNCIA ANTERIOR

20

25

30

35

Os revestimentos de superfície disponíveis comercialmente duráveis e resistentes à abrasão são muitas vezes produzidos a partir de formulações que contêm tipicamente um número de ingredientes, incluindo componentes ou ingredientes contendo epóxico.

Os revestimentos de superfície que têm por base o epóxico são, além desse facto, tipicamente produzidos a partir dos denominados sistemas de "duas partes". Por exemplo, para produzir um revestimento de superfície particular na altura da utilização desejada, uma composição contendo epóxico é combinada com uma composição endurecedora. Estes sistemas de duas partes são apresentados, por exemplo, nas Patentes Norte Americanas Nos. 3.066.112 e 3.179.623, ambas de Bowen, e na Patente Norte Americana Nº 3.822.229, de McMaster.

Mais particularmente, num sistema de revestimento de duas partes deste tipo, a composição contendo epóxico pode ser - e muitas vezes é - endurecido com uma composição contendo amina, como é bem conhecido no meio. Sistemas deste tipo são apresentados, por exemplo, na Patente Norte Americana Nº 4.399.242 de Fowler e outros, Patente Norte Americana Nº 4.557.870 de Rodgers e outros, Patente Norte Americana Nº 4.588.617 de Oka, Patente Norte Americana Nº

1 4.740.536 de Chao, Patente Norte Americana Nº 4.772.643 de Ernst e
outros, Patente Japonesa Kokai Nº Sho 47-33200, Patente Japonesa Kokai
Nº Sho 48-102157, Patente Japonesa Kokai Nº Sho 50.123200, Patente
5 Japonesa Kokai Nº Sho 51-100128, e Patente Japonesa Kokai Nº Sho 59-
43016.

Em alternativa, os sistemas de revestimento de duas
partes podem incluir no lugar da amina como ingrediente "endurecedor",
uma amida (ver, por exemplo, a Patente Norte Americana Nº 3.240.736 de
10 Beckwith ou a Patente Japonesa Kokai Nº Sho 56-161420), ou um ácido
carboxílico específico (ver, por exemplo, a Patente Norte Americana Nº
3.256.226 de Fekete e outros), ou um ingrediente contendo "amino"
(ver, por exemplo, a Patente Norte Americana Nº 4.598.108, de Hoëfs),
ou um ingrediente contendo "amido" (ver, por exemplo, a Patente
15 Japonesa Kokai Nº Sho 62-161803).

Por várias razões os sistemas de duas partes do tipo
que foi acima brevemente mencionado são inconvenientes e portanto
indesejáveis. Por exemplo, e porque a mistura dos componentes
mutuamente reactivos dá origem rápida e tipicamente à formação de
20 ligações cruzadas, o que não fôr utilizado torna-se desperdício.
Também do ponto de vista das eficiência, seria desejável dispensar o
passo da "mistura". Em particular, imediatamente antes do uso, seria
desejável dispensar este passo que "mistura" ou "combina" o componente
contendo epóxido com o componente contendo o agente endurecedor.

25 Na Patente Norte Americana Nº 3.702.302, de Wilson,
por exemplo, é apresentada uma composição que consiste em dois geis de
emulsão água-em-óleo separados, onde os dois geis de emulsão contêm
separadamente uma de duas espécies químicas mutuamente reactivas. Em
particular, Wilson apresenta que um tal gel de emulsão de água-em-óleo
30 tem peróxido de hidrogénio na sua fase aquosa e o outro gel de emulsão
água-em-óleo tem sulfito de potássio na sua fase aquosa. Wilson não
refere nem sugere, contudo, que tais geis de emulsões água-em-óleo
separados possam ser usados para conterem respectivamente um
componente contendo epóxido bem assim como um componente contendo um
35 agente endurecedor que provoque a "cura" do grupo epóxido.

1 Por outro lado, as composições ou formulações denominadas "auto-curáveis" que incluem espécies químicas mutuamente reactivas tais como polímeros "funcionais" com base no epóxido e polímeros "endurecedores" contendo amina, são bem conhecidos no meio.

5 Contudo, tem existido uma grande dificuldade em evitar que essas composições formem ligações cruzadas ou "curem" prematuramente. Com efeito, ligada à comercialização com êxito de tais composições, tem existido uma preocupação real no que diz respeito a composições com tempo de vida e estabilidades úteis.

10 Uma solução para o problema anteriormente mencionado de reacção prematura, consiste em cobrir um grupo amino ou grupo de um polímero contendo amina com uma cetona ou aldeído com o objectivo de formar a denominada "cetimina", antes de misturar o polímero contendo amina com um polímero contendo epóxido. Ver, por exemplo, a Patente Norte Americana Nº 4.328.144 de Woo, e a Patente Norte Americana Nº 15 4489179 de Tortorello. Após uma tal formulação de revestimento ter sido aplicada a um substrato, a humidade atmosférica é referida como causando a decomposição do grupo "cetimina", originando deste modo grupos amina reactivos os quais, por sua vez, coreagem com os grupos 20 contendo epóxido, com o objectivo de efectuar a "cura" desejada. Existem, contudo, pelo menos dois grandes inconvenientes neste tipo de formulação de revestimento. Em primeiro lugar, este tipo de formulação encontra-se limitado a sistemas não-aquosos, e, em segundo lugar, verifica-se a libertação de um solvente, a cetona para a vizinhança 25 imediata quando da cura. Contudo, é bem conhecido que as composições de revestimento curáveis que incluem solventes são geralmente indesejáveis. Por exemplo, muitos solventes bem conhecidos usados formalmente, foram considerados pouco seguros, ou inaceitáveis do ponto de vista ambiental.

30 Deste ponto de vista, seria portanto desejável reduzir ou - ainda melhor - eliminar totalmente o uso de tais solventes na produção de revestimentos de superfície duráveis, e resistentes à abrasão que curam à temperatura ambiente. É ainda desejável que as formulações originando revestimento de superfície deste tipo não 35 necessitam de serem misturadas no momento de uso, e que se mantenham

1 estáveis durante longos períodos de tempo.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

5 Será presentemente resumido um novo método para a produção de novas dispersões evaporáveis. Antes de resumir o novo método, é contudo desejável fazer neste ponto uma breve menção à dispersão evaporável. A nova dispersão inclui ingredientes ou componentes que formam ligações cruzadas, bem assim como componentes evaporáveis. Uma dispersão deste tipo, após a evaporação dos componentes voláteis pode formar um revestimento de superfície com

10 ligações cruzadas sobre um substrato à temperatura ambiente. A dispersão, que exhibe uma qualidade aqui referida como "vida em frasco", "vida em prateleira" ou "armazenamento em prateleira", com uma estabilidade superior a 1 ano, não requer uma combinação de ingredientes ou "mistura" no momento de utilização.

15 Tal como foi anteriormente mencionado, o nosso novo método de produção da nova dispersão volátil consiste numa série de passos. Um tal passo é a combinação de água, um emulsionante não-iônico, um iniciador com radicais livres, e uma quantidade efectiva de um agente tampão, para a produção de uma mistura aquosa volátil e

20 contendo emulsionante, apresentando um pH entre cerca de 3 a cerca de 9. O emulsionante não-iônico tem um valor de "HLB" (hidrophile-Lipophile Balance) de cerca de 9 a cerca de 19.

25 Outro passo do nosso novo método é a introdução na mistura aquosa volátil, contendo um emulsionante, em condições reaccionais pré-determinadas, e mantendo a gama de pH anteriormente mencionada entre cerca de 3 a cerca de 9, uma quantidade efectiva de uma mistura monomérica contendo grupos funcionais epóxido em

30 polimerizáveis em emulsão, para a produção de uma emulsão óleo-em-água volátil que contém partículas poliméricas contendo grupos pendentep oxido funcionais, e possuindo uma temperatura de transição vítrea (Tg) de cerca de 10 graus Celsius a cerca de 120 graus Celsius. A mistura monomérica contendo grupos funcionais epóxido polimerizáveis em emulsão, em particular, é constituída por quantidades relativamente eficazes de (1) um monómero polimerizável em emulsão contendo grupos,

35 pendentep oxido funcionais e (2) um monómero insaturado etilénicamente polimerizável em emulsão, seleccionado do grupo que

12.1521

1 consiste num monômero aromático vinilideno mono num monômero de ácido
carboxílico insaturado etilênicamente alfa beta; um monômero de éster
de ácido carboxílico insaturado etilênicamente alfa beta e os seus
5 derivados monoméricos, um monômero de éster vinil e seus derivados
monoméricos, e várias combinações destes, para a produção da emulsão
de óleo-em-água contendo partículas poliméricas tendo os grupos
pendentes funcionais epóxido acima mencionados.

Ainda outro passo do nosso novo método consiste na
10 introdução na primeira emulsão óleo-em-água de uma quantidade efectiva
de uma segunda emulsão óleo-em-água contendo um polímero com grupos
pendentes epóxido reactivos especificados, para a produção da nova
dispersão volátil acima mencionada. Estes grupos pendentes epóxido
reactivos são seleccionados do grupo constituído por grupos amina,
15 grupos amida, grupos ácido carboxílico, e suas combinações.

As quantidades relativas de (1) partículas poliméricas
tendo grupos pendentes epóxido funcionais e (2) polímero tendo grupos
pendentes que sejam epóxido reactivos, na nova dispersão volátil, são
eficazes, após evaporação dos componentes voláteis da dispersão, para
20 permitir a formação de ligações cruzadas entre os grupos funcionais
epóxido e os grupos epóxi-reactivos, à temperatura ambiente.

Serão em seguida discutidos com maior detalhe
vantagens e características da nossa invenção.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

25 A nossa presente invenção pode ser utilizada para
produzir revestimentos de superfície duráveis, resistentes à abrasão e
aos solventes, em substratos tais como cartão, papel, madeira, cimento,
pedra, mármore e "terrazzo", e uma variedade de superfícies metálicas
incluindo superfícies de metal polido e folhas metálicas. O termo
"pedra", como é aqui definido, pretende incluir o tijolo, seixos e
30 telhas ou ladrilhos de cantaria. As telhas, como aqui definidas, podem
ter uma grande variedade de formas e composições, incluindo argila
vermelha e argila cozida.

Os nossos revestimentos de superfície podem ser
expedidos em grandes quantidades, ou em contentores de tamanho mais
35 pequeno, consoante o que se desejar. Por exemplo, os nossos

10/10/1981

1
revestimentos de superfície podem ser facilmente expedidos em bidões
de 55 galões, ou em vagões de caminhos de ferro. Se os consumidores
5 desejarem contentores de tamanhos inferiores e mais convenientes, os
nossos revestimentos de superfície podem ser vendidos em contentores
de 1 galão (ou ainda mais pequenos), ou em contentores de aerosol.

A MELHOR FORMA PARA EXECUTAR A INVENÇÃO

10 Embora a nossa presente invenção seja susceptível de
ser aplicada sob várias formas, são aqui descritas em detalhe algumas
das aplicações presentemente preferidas, devendo ser compreendido que
a presente apresentação deve ser considerada apenas como exemplo da
nossa presente invenção, sem limitações às aplicações específicas
discutidas.

15 Na descrição detalhada que se segue, certos termos
assim como certa terminologia serem utilizados com o objectivo de se
alcançar uma maior concisão, e para melhor elucidar as características
e vantagens da nossa presente invenção. Estes termos são definidos
como se segue:

20 Os termos "catalisador" e "acelerador" são aqui
utilizados referindo-se a uma substância que afecta a velocidade de
uma reacção química particular. Embora afectando a velocidade de tal
reacção química, o catalisador (ou acelerador) não é em si consumido
nem sofre qualquer modificação química (ver, por exemplo, as páginas
205-206 de "The Condensed Chemical Dictionary", 10ª edição, publicado
25 em 1981 por Van Nostrand Reinhold Co.).

O termo "dispersão" como é aqui utilizado, é definido
como uma mistura, não necessariamente estável de início, constituída
por uma fase contínua aquosa e por uma fase descontínua não aquosa,
dispersa através da fase contínua basicamente aquosa.

30 O termo "emulsão", como é aqui utilizado, pretende
significar uma mistura, geralmente estável de início, de dois ou mais
sólidos imiscíveis mutuamente, líquidos e/ou gases mantidos em
suspensão por quantidades relativamente pequenas de substâncias
especificadas que são vulgarmente caracterizados por termos tais como
35 "detergentes", "emulsionantes", "sabões", "surfactantes", e seguintes.

Existem, em geral, tanto emulsões de óleo-em-água como emulsões de água em óleo. Mais particularmente, todas as emulsões estáveis são constituídas por uma fase contínua e por uma fase descontínua dispersa na fase contínua.

O termo " temperatura ambiente ", como é aqui utilizado, é definido como uma temperatura desde 20 graus Celsius a cerca de 25 graus Celsius.

Os termos " tempo de vida de armazenamento em contentor ", " tempo de vida de prateleira ", e " tempo de armazenamento ", referindo-se à estabilidade são aqui usados indistintamente, e são definidos, em parte, em relação às propriedades físicas de um revestimento de superfície contendo ligações cruzadas, produzido através da preparação da nossa nova dispersão volátil, de acordo com os princípios do nosso novo método, e causando em seguida a evaporação dos componentes voláteis da nossa nova dispersão, submetendo-se a dispersão a condições de secagem à temperatura ambiente ou a temperatura elevada, consoante o que se desejar. Estes termos, são também definidos em relação às propriedades físicas do revestimento de superfície com ligações cruzadas, que é produzido do modo acima descrito a partir da nova dispersão volátil após esta ter sido armazenada a uma temperatura pré-selecionada durante um período de tempo especificado. Deste modo, os termos " tempo de vida de armazenamento em contentor ", " tempo de vida de prateleira " e " tempo de armazenamento " referindo-se à estabilidade, são aqui usados indistintamente para significar o período de tempo que decorre, começando com a formulação da nossa nova dispersão volátil, sendo durante este período de tempo que a dispersão volátil se pode formar, devido à evaporação dos componentes voláteis, um revestimento de superfície com ligações cruzadas, com propriedades físicas que não sofrem alterações significativas durante o período de tempo especificado.

O termo "solúvel" como é aqui utilizado está relacionado com a capacidade de se dissolver de um método tão uniforme num solvente, que passa mesmo a fazer parte da solução.

Tendo-se definido deste modo os termos acima, gostaríamos agora de apresentar a nossa invenção com maior detalhe. Contudo, antes de o fazermos, gostaríamos de mencionar brevemente que alguns

1 outros termos, ainda não discutidos e definidos, serão discutidos e de-
finidos, quando for preciso, posteriormente.

5 Deste modo, na descrição detalhada que se segue, o
termo " partes ", tal como é por nós utilizado, e a não ser que seja in-
dicado o contrário no texto circundante, será uma referência ao peso to-
tal de monômero ou monômeros que são polimerizados para formar as par-
ticulas poliméricas dispersas na fase aquosa da nossa nova dispersão vo-
látil, tal dispersão que foi produzida de acordo com os princípios do
nosso novo método.

10 Tal como foi anteriormente brevemente mencionado,
um aspecto da nossa presente invenção é dirigido para um método de pro-
dução de uma dispersão volátil que inclui componentes voláteis. Em par-
ticular, após a evaporação dos componentes voláteis, a dispersão pode
15 formar um revestimento de superfície com ligações cruzadas, sobre um
substrato, e à temperatura ambiente. Deste modo, um método preferido
para a produção da nova dispersão volátil da nossa presente invenção con-
siste na sequência de passos, que se segue.

20 Primeiro, num reactor agitado de tamanho adequado,
introduz-se um volume adequado de água, para produzir um nível de "sólí-
dos totais" pré-determinado para a dispersão. O nível de " sólidos to-
tais " desejado pode variar desde cerca de 5% até cerca de 60% em peso,
com base no peso total da dispersão, é de preferência encontra-se na
gama de cerca de 30% a cerca de 45% em peso. A água utilizada é de pre-
ferência desionizada. Após a introdução de água no reactor, cerca de 3 a
25 cerca de 4 partes de um emulsionante (ou " surfactante ") não-iônico
adequado são introduzidas no reactor, seguidas de 0 a cerca de 3 partes,
e de preferência cerca de 0,25 partes a cerca de 1 parte, de um emulsio-
nante aniônico adequado opcional. O valor do Balanço " Yidrophile-Lipo-
phile " (HLB) do emulsionante não-iônico é de cerca de 9 a cerca de 19,
30 para efeitos de produção do material polimérico abaixo descrito, conten-
do grupos funcionais apóximo que podem formar ligações cruzadas. Estas
substâncias contidas no reactor são então levadas à temperatura de re-
acção desejada, , de cerca de 80 graus Celsius a cerca de 90 graus
Celsius, e de preferência de cerca de 85 graus Celsius a cerca de 90
35 graus Celsius.

1 Num contentor separado e de tamanho adequado, adi-
ciona-se cerca de 1% a cerca de 5% em peso da quantidade de água que foi
inicialmente carregado no reactor, seguindo-se a adição à temperatura
5 ambiente, de cerca de 0,5 partes a cerca de 1 parte de um iniciador com
radicais livres, solúvel em água adequado. Mais uma vez, prefere-se o
uso de água desionizada. Em seguida, adiciona-se cerca de 0,3 partes a
cerca de 0,5 partes de um agente tampão adequado ao contentor separado.
A quantidade de agente tampão neste contentor, quando o seu conteúdo é
adicionado ao do reactor, é eficiente para manter o conteúdo do reactor
10 numa gama pH entre cerca de 3 a cerca de 9, e de preferencia numa gamade
pH de cerca de 6 a cerca de 8, e ainda mais preferencialmente numa gama
de pH entre cerca de 6,5 a cerca de 7,5.

Em seguida, adiciona-se ao conteúdo do reactor
cerca de 1 a cerca de 60 partes, de preferência cerca de 20 partes a
15 cerca de 40 partes, de uma mistura monomérica que inclui um mômero poli
merizável em emulsão contendo grupos pendentes epóxido funcionais, en-
quanto se mantêm o conteúdo do reactor na temperatura reacional e no pH
acima indicados. Os ingredientes monoméricos da mistura monomérica são
escolhidos de modo a que a temperatura de transição vítrea (T_g) do poli
20 mero produzido, nomeadamente as particulas poliméricas contendo grupos
pendentes epóxido funcionais, é cerca de 10 graus Celsius a cerca de 120
graus Celsius, de preferência cerca de 30 graus Celsius a cerca de 90
graus Celsius, e mais preferencialmente cerca de 40 graus Celsius a cer-
ca de 60 graus Celsius.

25 Para efeitos desta invenção, os monómeros polimeri-
záveis em emulsão, que são adequados e que contêm grupos pendentes epô-
xido funcionais incluem, mas não estão limitados a acrilato glicidil,
metacrilato glicidil, éter glicidil alil e suas combinações.

Também incluído na mistura monomérica existe cerca
30 de 1 parte para cerca de 60 partes, de preferência cerca de 20 partes
para cerca de 40 partes, de um monómero polimerizável em emulsão insa-
turado etilenicamente seleccionado do grupo constituido por um monómero
aromático de vinilideno mono, monómero de ácido carboxílico insaturado
etilenicamente alfa beta, um monómero de éster de ácido carboxílico in-
35 saturado etilenicamente alfa beta e seus derivados monoméricos, um mo-
nómero de éster vinílico e seus derivados monoméricos, e várias combina-

27 MAR 1974
[Handwritten signature]

1 ções destes compostos.

Deste modo, os monômeros aromáticos vinilideno mono preferidos incluem estireno ("ST"); estireno alfa-metil ("AMS"); tolueno vinil; estireno 2,4-dimetil; e suas combinações.

5 Os monômeros de ácido carboxílico insaturados etilenicamente alfa beta preferidos incluem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itaconico, e suas combinações.

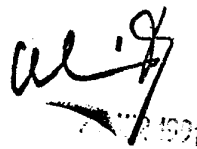
10 Os monômeros de éster de ácido carboxílico insaturados etilenicamente alfa beta e os seus derivados monoméricos preferidos incluem acrilato metil, acrilato étil, acrilato butil, metacrilato metil, metacrilato butil, acrilato de butil terciário, acrilato hexil 2-étil, e combinações destes compostos.

15 Os monômeros de estér vinil e seus derivados monoméricos preferidos incluem o acetato de vinil éter metílico, vinil, éter etílico vinil, acrilonitrilo, e suas combinações.

A mistura monomérica pode, se desejado, incluir um agente de transferência de cadeia opcional (ou mais do que um agente de transferência de cadeia opcional), bem assim como um ingrediente para formar ligações cruzadas opcional.

20 O termo " agente formador de ligações cruzadas " como é aqui utilizado, pretende significar, mas não está limitado a, qualquer monômero que contenha no mínimo dois grupos terminais vinílicos. Deste modo, os agentes formadores de ligações cruzadas que são adequados para uso na nossa presente invenção incluem, mas não estão limitados a,
25 divinilbenzeno (DVB); diacrilato glicol etileno (EGDA); diacrilato lexanodial (HDDA); diacrilato neopentil (NPGDA); diacrilato glicol tetraetileno (TEGDA); dimetacrilato glicol etileno (EGDMA); triacrilato propano tremetilol (TMPTA); trimetacrilato propano trimetilol (TMPTMA); triacrilato pentacritritol (PETA); trimetacrilato pentacritritol (PETMA); metacrilato alil (AMA); acrilato alil (AA); maleato alil (AM); maleato dialil (DAM); diacrilato glicol polietileno (PEGDA); dimetacrilato polietilenoglicol (PEGDMA); e suas combinações.

35 O objectivo da utilização de um agente de transferência de cadeia é permitir a modificação do peso molecular do polímero



1 final que é produzido como resultado das ligações cruzadas das particu-
las poliméricas que podem formar ligações cruzadas e que foram anterior-
mente mencionadas, contendo respectivamente grupos pendentes epóxido fun-
5 cionais e epóxido reactivos. O uso de agentes de transferência de cadeia
é bem conhecido para aqueles que têm experiência; e uma grande variedade
destes agentes estão comercialmente disponíveis.

Os agentes de transferência de cadeia adequados in-
cluem mas não estão limitados a, mercaptopropionato butil; ácido propio-
nico mercapto octil iso; bromoformo; bromotriclorometano; tetracloreto de
10 carbono; mercaptanos alquilo tais como mercaptano n-dodecil, mercaptano
de dodecil terciário, mercaptano octil, mercaptano tetradecil, e mercap-
tano hexodecil; tioglicolatos alquilo tais como tioglicolato butil tio-
glicolato isoctil, e tioglicolato dodecil; e tioésteres; e suas combi-
nações.

15 Os agentes de transferência de cadeia preferidos
incluem mercaptopropionato butil, bromotriclorometano, e o ácido propio-
nico mercapto octil iso.

No laboratório, preferimos adicionar lentamente a
mistura monomérica ao conteúdo do reactor durante, por exemplo, um perio-
20 do de cerca de 1 hora, em que se mantêm a temperatura de reacção e a
gama de pH desejadas. Contudo, alguém experiente no meio compreenderá
que as velocidades de adição variam devido a várias razões, quando se
produzem quantidades comerciais em equipamento de tamanho comercial.

Quando se completa a adição da mistura monomérica
25 ao conteúdo do reactor, preferimos manter o conteúdo do reactor à tem-
peratura de reacção desejada durante mais uma hora, mantendo-se à tempe-
ratura de reacção e a gama de pH para optimizar a reacção de polimeriza-
ção que se pretende, através da qual são formadas no reactor as particu-
las poliméricas em emulsão, contendo grupos pendentes epóxido funcionais
30 Alguém experiente no meio poderá mais uma vez compreender que os tempos
de paragem após a adição terão tendência a variar por várias razões,
quando se produzem quantidades comerciais em equipamento de tamanho co-
mercial. Contudo, descobrimos que manter a gama pH minimiza a abertura
do anel epóxido do polímero epóxido funcional assim produzido.

35 Antes que a emulsão de óleo-em-água volátil assim
produzida possa ser usada para formar uma película sobre um substrato,

1 é necessário provocar a coalescência das partículas poliméricas disper-
sas na fase contínua. Embora a coalescência das partículas possa ser
provocada por forças naturais, tais como a evaporação dos componentes
5 voláteis da emulsão de óleo-em-água coloidal, descobrimos que é, por
vez, desejável adicionar cerca de 1 parte a cerca de 35 partes de um
agente de coalescência opcional, para 100 partes da emulsão de óleo-em-
-água coloidal, por nós produzida.

Os agentes de coalescência são frequentemente in-
cluídos em formulações de revestimentos que têm base aquosa, para origi-
10 nar películas que permanecem coerentes quando sujeitas a temperaturas
esperadas, níveis de desgaste; e outras condições de uso. Deste modo,
agentes de coalescência bem conhecidos que são adequados para efeito da
nossa invenção incluem, mas não estão limitados aos éteres alquilo e/ou
aromáticos de glicóis, tais como glicol etileno, glicol dietileno, gli-
15 col trietileno, glicol propileno, glicol depropileno e/ou glicol tripri-
pileno, bem assim como os ésteres de alquilo e/ou aromáticos destes gli-
cóis, e suas combinações.

Para permitir que as nossas emulsões de óleo-em-
-água assim produzidas possam ser utilizadas para a produção de películas
20 com qualidades de " nivelamento " superiores, e mais ainda, descobrimos
que mesmo noutras ocasiões é desejável, adicionar cerca de 0,2 partes
a cerca de 4,0 partes de um agente de nivelamento opcional, para 100
partes da emulsão de óleo-em-água por nós produzida.

Os agentes niveladores são muitas vezes utilizados
25 para a produção de películas macias ou de brilho uniforme, sem a forma-
ção de sulcos e de remoinhos que podem surgir devido a vários métodos de
aplicação.

Os agentes niveladores adequados para efeitos da
nossa invenção incluem, mas não estão limitados a, fenóis alquilo etóxi-
30 lados e alcoóis etóxilados e/ou propoxilados. O fosfato tributóxi-
etil e os seus análogos são tipicamente utilizados pelos peritos do meio como
agentes niveladores preferenciais.

Além deste facto, para melhorar a capacidade da
emulsão de óleo-em-água por nós produzida para " molhar " a superfície
35 do substrato, descobrimos que é desejável, e também noutras situações,

1 adicionar cerca de 0,02 partes a cerca de 0,10 partes de um agente molhante opcional para 100 partes da emulsão de óleo-em-água por nós produzida.

5 Os agentes molhantes são frequentemente utilizados para promover um melhor espalhamento da formulação de revestimento sobre um substrato durante a aplicação com este objectivo, agentes molhantes adequados para a nossa invenção incluem, mas não estão limitadas a, surfactantes de fluorcarbonetos, metais alcalinos e sais de aminas de ácidos gordos elevados tais como sódio, potássio, sais de amônia e/ou morfolina e sais de ricinoleato e/ou oleato, bem como certos surfactantes não iónicos que são tipicamente utilizados como agentes molhantes preferenciais pelos peritos no meio.

15 Quando se utilizam os ingredientes opcionais acima mencionados, preferimos combiná-los conjuntamente, se vários estiverem a ser utilizados, de modo a produzir uma mistura uniforme e, em seguida, introduzem a mistura uniforme assim produzida na emulsão de óleo-em-água, durante um período de cerca de 15 a cerca de 20 minutos. Neste ponto, descobrimos ser desejável, e também noutras situações, adicionar de seguida cerca de 0,01 partes a cerca de 0,10 partes de um agente anti-espumante opcional, para 100 partes da emulsão de óleo-em-água.

20 Os agentes anti-espumantes são vulgarmente incorporados nas formulações de revestimentos de superfícies, tais como polimentos do chão, para reduzir e/ou eliminar marcas de espuma na película seca. Para efeitos desta invenção, os agentes anti-espumantes adequados incluem mas não estão limitados a ácidos gordos, estéres e sais de ácidos gordos, sulfonatos de ácidos gordos, misturas de glicóis e ésteres, e emulsões de polímeros de silicone. As emulsões de silicone são preferidas pela sua grande eficiência e pela sua actividade a longo termo. São também adequados para efeitos desta invenção os organo-polisiloxanos e várias emulsões de silicone que são projectadas para sistemas com base aquosa.

30 Uma segunda emulsão de óleo-em-água é introduzida na primeira emulsão de óleo-em-água para produzir a nova dispersão coloidal volátil contendo o material polimérico que forma ligações cruzadas, acima mencionado. A segunda emulsão de óleo-em-água inclui cerca de 35 5 partes a cerca de 95 partes de um polímero contendo grupos pendentes

1 epóxido reactivos, por 100 partes de material polimérico que forma liga-
ções cruzadas. Em particular, na preparação do polímero que contém grupos
epóxido reactivos, pendentos pode ser desejável co-polimerizar um monô-
mero polimerizável em emulsão, contendo grupos epóxido reactivos penden-
5 tes, com um monômero polimerizável em emulsão etilênicamente insaturado,
seleccionado de entre o grupo constituido por um monômero aromático vi-
nilidenomono um monômero de ácido carboxílico insaturado etilenicamente
alfa beta, um monômero de éster ácido carboxílico insaturado etilenica-
mente alfa beta e seus derivados monoméricos, um monômero éster vinilo
10 e seus derivados monoméricos, um derivado monomérico de um anidrido di-
carboxílico insaturado etilenicamente e várias combinações destes compos-
tos.

Com este fim, os monômeros aromáticos vinilideno
mono preferidos incluem estireno ("ST"); estireno alfa-metil ("AMS");
15 tolueno vinil; estireno 2,4-dimetil; e suas combinações.

Também com este fim os monômeros de ácido carboxí-
lico insaturados etilenicamente alfa beta preferidos incluem o ácido acrí-
lico, ácido metacrílico, ácido itacônico, e suas combinações.

Ainda com o mesmo objectivo, os monômeros de éster
20 de ácido carboxílico insaturados etilenicamente alfa beta preferidos e
seus derivados monoméricos, incluem acrilato de metilo, acrilato de etilo
acrilato de butilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacri-
lato de butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de 2-etilo-hexilo,
e suas combinações.

25 Ainda com o mesmo objectivo, os monômeros de éster
vinil preferidos e seus derivados monoméricos incluem acetato de vinilo
éter metil vinil, éter etil vinil, acrilonitrilo, e combinações destes
compostos.

A mistura polimerizável em emulsão da segunda emul-
30 são de óleo-em-água pode, se desejado, incluir um agente de transferên-
cia de cadeia opcional (ou mais do que um agente de transferência de ca-
deia opcional), bem assim como um ingrediente de formação de ligações
cruzadas opcional.

Tal como foi já brevemente, ^{mencionada} a primeira e a segunda
35 emulsões de óleo-em-água, são combinadas para produzir a nova dispersão
coloidal volátil da nossa invenção. A dispersão coloidal assim obtida



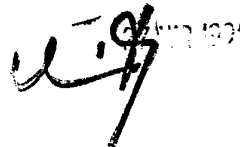
1 inclui (1) partículas poliméricas contendo grupos funcionais epóxido pen-
dentes, e (2) polímeros contendo grupos reactivos epóxido pendentes, sen-
do ambos dispersos separadamente na fase aquosa continua. Os grupos reac-
tivos epóxido são seleccionados do grupo constituido por aminas, amidos,
5 ácido carboxílico, e combinações destes compostos.

De um modo geral, o polímero contendo grupos reactivos epóxido pendentes tem um peso molecular médio numérico de pelo menos 5.000. As referências que serão feitas posteriormente ao termo "peso molecular" devem ser entendidas como referindo-se ao peso molecular médio numérico, a não ser que seja indicado o contrário.

Mais particularmente quando o grupo reactivo epóxido pendente de tal polímero é uma amina, tal polímero tem um peso molecular de pelo menos cerca de 1.800 até no máximo 50.000, de preferência pelo menos cerca de 5.000 até no máximo 40.000 e ainda preferencialmente pelo menos cerca de 8.000 até no máximo 35.000. Quando o grupo reactivo epóxido pendente deste polímero é uma amida, o polímero tem um peso molecular de pelo menos 5.000 até no máximo 50.000, de preferência pelo menos cerca de 8.000 até no máximo 40.000, e ainda preferencialmente pelo menos cerca de 10.000 até no máximo 35.000. Quando o grupo reactivo epóxido pendente deste polímero é um ácido carboxílico, o polímero tem um peso molecular de pelo menos cerca de 5.000 até no máximo 50.000, de preferência pelo menos de cerca de 8.000 até no máximo 40.000, e ainda preferencialmente de pelo menos cerca de 10.000 até no máximo 35.000.

As quantidades relativas de (1) partículas poliméricas contendo grupos funcionais epóxido pendentes e (2) polímero contendo grupos reactivos epóxido pendentes, na dispersão volátil, é eficiente, após evaporação dos componentes voláteis da dispersão para permitir a formação de ligações cruzadas entre os grupos funcionais epóxido e os grupos reactivos epóxidos à temperatura ambiente.

A dispersão coloidal volátil aquosa assim produzida é tipicamente "limpa", significando que tipicamente não apresenta qualquer odor de monómero não reagido nem contém coágulos. Mais ainda, esta dispersão coloidal tipicamente contém cerca de 5% a cerca de 60% em peso de componentes não-voláteis. Tem-se ainda que a dispersão coloidal assim produzida possui um tempo de vida de armazenamento superior a um ano.

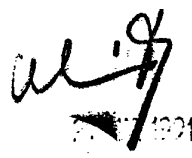


1 Embora não se pretenda estar condicionado pela
teoria mas pretendendo-se fornecer uma apresentação completa, postula-
se que as partículas poliméricas assim produzidas, contendo grupos
funcionais epóxido pendentes são partículas coloidais, geralmente com
5 forma esférica.

 Postula-se também que estas partículas transportam
na sua superfície externa uma camada de água carregada (a denominada
"camada dupla eléctrica") de partículas carregadas negativamente e
positivamente sendo as partículas positivas dispostas radialmente e
10 para o exterior das partículas carregadas negativamente. Pensa-se que
esta camada dupla eléctrica (também referida como "camada STERN")
apresenta uma magnitude substancial, como resultado da camada de
hidratação relativamente grande que é associada com os emulsionantes
não iónicos que são utilizados na preparação dos polímeros contendo
15 grupos funcionais epóxido, acima discutidos. Adicionalmente descobriu-
se que a inclusão de cerca de 0,2 partes a cerca de 2,0 partes de um
surfactante não iónico adequado, por 100 partes de dispersão coloidal,
contribui também para a formação de uma camada de hidratação (ou
"camada STERN") relativamente grande à qual, por seu lado, foi
20 demonstrado ser eficiente para a manutenção da separação entre os
grupos reactivos epóxido e os grupos funcionais epóxidos, na dispersão
volátil antes da evaporação dos componentes voláteis da dispersão.

 Postulamos ainda que, após a dispersão coloidal
ter sido espalhada sobre um substrato adequado, as partículas
25 poliméricas contendo grupos funcionais epóxido pendentes são levadas a
contacto próximo com o polímero contendo grupos reactivos epóxido
pendentes, através da evaporação dos componentes voláteis da dispersão
coloidal. O resultado desta evaporação é a formação de certas ligações
cruzadas entre os grupos funcionais epóxido pendentes das partículas
30 poliméricas acima referidas e os grupos reactivos epóxido pendentes do
polímero acima mencionado. O resultado é que as partículas poliméricas
com ligações cruzadas, assim formadas produzem revestimentos de
superfície duráveis resistentes à abrasão e aos solventes, que podem
ser curados à temperatura ambiente.

35



1 Com o objectivo de fornecer uma apresentação
completa, os emulsionantes não iónicos que são adequados para a nossa
invenção incluem mas não estão limitados a alcanolamidas, óxidos de
amina, polímeros em bloco, etoxilatos de alcoois carboxilados, alcoois
5 etoxilados, fenois alquilo etoxilados, aminas e/ou amidas etoxiladas,
ácidos gordos etoxilados, óleos (animal e vegetal) e ésteres gordos
etoxilados, ésteres gordos (sem incluir glicol, glicerol e
semelhantes), surfactantes tendo por base fluorcarbonetos, ésteres de
glicerol, ésteres de glicol, derivados de lanolinados, lecitina e seus
10 derivados, monoglicéridos e seus derivados, ácidos gordos propoxilados
e etoxilados e/ou alcoois e/ou fenois alquilo, surfactantes baseados
em proteínas, surfactantes tendo por base o silicone, derivados de
sorbitane, e ésteres de sucrose e seus derivados (ver, por exemplo, as
páginas 286-292 da Edição Norte Americana de 1986 de "McCutcheon's"
15 Emulsifiers & detergentes, McCutcheon Division, Mc Publishing Company,
Glen Rock, New Jersey).

Os emulsionantes não iónicos (ou os denominados
"surfactantes não iónicos") preferidos incluem os alcoois etóxilados,
os fenois alquilo etóxilados, os ácidos gordos propoxilados e
20 etóxilados e/ou alcoois e/ou fenois alquilo.

Os emulsionantes aniónicos que são adequados para
efeitos da nossa invenção incluem mas não estão limitados a sulfonatos
de alquiloarilo, aminas e amidas sulfonadas, intermediários
detergentes (por exemplo, alcoois, ácidos gordos, ácidos sulfónicos
25 arilo alquilo, derivados de sulfonato difenil, fenois alquilo
etóxilados, emulsionantes do tipo heterocíclico, isetianatos,
derivados com base na lanolina, lecitina e seus derivados,
monoglicéridos e seus derivados, sulfonatos de oleofinas, derivados de
fosfato, ésteres de fosfato, ácidos carboxílicos poliamino
30 propoxilados e etóxilados e/ou alcoois e/ou fenois alquilo,
surfactantes tendo por base proteínas, derivadas de sarcosina,
surfactantes baseados em silicone, derivados de sorbitane, ésteres de
sucrose e seus derivados, sulfatos e sulfonatos de fenois alquilo
etóxilados, sulfatos e sulfonatos de ácidos gordos e óleos sulfatos de
35 alcoois, sulfatos de alcoois etóxilados, sulfatos de ésteres gordos,
sulfonatos de benzeno e/ou tolueno e/ou xileno, sulfonatos de

1 naftalenos condensados, sulfonatos de benzenos dodecil e tridecil,
sulfonatos de naftaleno e de alquilonaftalenos, sulfonatos de
5 petróleo, sulfosuccinatos e seus derivados, tauratos, derivados tiol e
mercapto, e ácido tridecil e dodecil benzenosulfônicos, (ver por
exemplo, páginas 286-292 da Edição Norte Americana de 1986 de
"McCutcheon's" Emulsifiers & detergentes, McCutcheon Division, Mc
Publishing Company, Glen Rock, New Jersey.).

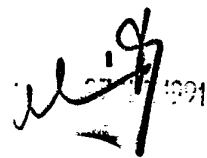
Os emulsionantes aniônicos preferidos (ou
denominados "surfactantes aniônicos",) incluem os sulfatos e os
10 sulfonatos dos fenóis alquilo etóxilados e/ou ácidos gordos, sulfatos
de alcoois e/ou alcoois etoxilados e sulfosuccinatos e seus
derivados.

Os iniciadores de radicais livres solúveis em água
adequados para uso na presente invenção incluem mas não estão
15 limitados a ácido peracético, vários peróxidos, vários persulfatos,
vários perfosfatos, vários perboratos, vários percarbonatos, e vários
compostos azo. Por exemplo, os iniciadores solúveis em água que são
adequados e que podem ser mencionados neste ponto incluem o peróxido
de hidrogênio, hidroperóxidos tais como hidroperóxido de butil
20 terciário e persulfato de sódio, potássio, amônio e bário, bem como
peróxido de acetilo.

Os iniciadores de radicais livres do tipo azo adequa
do para efeito desta apresentação, incluem mas não estão limitadas a azo
amidas tais como 2-2'-azobis (isobutiramida) dihidrato; 2-2'-azobis [2-
25 -metil-N-(2-hidroxietil)propionamida]; e 2,2'-azobis{2-metil-N-[1,1-bis
(hidroximetil) etil]propionamida}, respectivamente disponiveis a partir
de Wako Chemicals, Inc., of Dallas Texas, E.U.A, sob os nomes de marca
da Wako de "VA-088", "VA-086" e "VA-082".

Os iniciadores preferidos incluem certos compostos in
30 orgânicos tais como persulfato de amônia (APS) e persulfato de potássio.

A quantidade de iniciador usada é normalmente de cer
ca de 0,10 partes a cerca de 3,0 partes por 100 partes de material poli
méricas que forma ligações cruzadas na dispersão coloidal volátil e pre
ferencialmente cerca de 0,25 a cerca de 0,6 partes.



1 Ainda outro iniciador de radical livre solúvel
em água adequado para efeitos da presente invenção é a denominada
"combinação redox" que pode consistir num persulfato solúvel em água
5 como componente "oxidante" da combinação redox e um hidrosulfito,
por exemplo hidrosulfito de sódio, como o componente "reductor" da
combinação redox. Os bisulfitos, metabisulfitos e/ou tiosulfatos,
solúveis em água, e sulfoxilato de formaldeído podem ser usados no
lugar dos hidrosulfitos.

10 As proporções que são geralmente úteis do sistema
acima indicado de persulfato-hidrosulfito são de cerca de 0,01 partes
a cerca de 1,0 partes para o componente oxidante e de cerca de 0,015
partes até cerca de 1,5 partes para o componente reductor, tendo por
base 100 partes do material polimérico apto a formar ligações cruzadas
na dispersão coloidal.

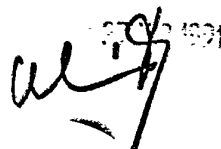
15 Os agentes tampão adequados incluem mas não estão
limitados a vários bicarbonatos tais como bicarbonato de amónia,
bicarbonato de potássio (" KHCO_3 "), bicarbonato de sódio (" NaHCO_3 "),
e suas combinações.

20 Nas tabelas e exemplos seguintes todas as
proporções são por peso excepto os casos em que o contrário é
especificado.

Exemplo 1: Preparação do Polímero epóxido funcional

25 Uma emulsão de óleo-em-água (ou denominada "emul-
são aquosa") contendo partículas poliméricas com grupos funcionais
epóxido pendentos foi preparada como se segue.

30 Um reactor de polimerização com 2 litros e quatro
tubuladuras foi preparado e equipado com um agitador, um condensador de
refluxo, um termómetro e um tubo de entrada de azoto (" N_2 "). A carga do
reactor apresentada na Tabela I, abaixo, foi introduzida no reactor de
polimerização (a velocidade de adição pode variar) e foi em seguida
aquecida, com agitação, sob uma atmosfera de gás inerte (por exemplo N_2)
até uma temperatura de 90 graus Celsius. Em quanto se manteve a tempera-
tura da carga do reactor à temperatura de reacção desejada de 90 graus
Celsius mais ou menos dois(2) graus Celsius, alimentação do iniciador
35 da Tabela II, abaixo, e a alimentação do monómero da Tabela III, abaixo, fo-
ram simultaneamente mas separadamente adicionadas ao reactor de polimerização de
quatro tubuladuras, cada uma a uma velocidade uniforme durante um período



de uma (1) hora, produzindo-se assim uma emulsão polimérica, também caracterizada como "latex". O conteúdo do reactor foi em seguida mantido a 90°C durante um periodo adicional de uma (1) hora. Foi determinado que a emulsão polimérica ou latex assim produzida, apresenta um pH de 3,8, uma viscosidade de 26 centipoises ("cps"), e um conteúdo "total de sólidos" de 35,1% em peso. O assim produzido foi então arrefecido desde 90°C até a temperatura ambiente, sendo em seguida filtrado através de um tecido de algodão de fio cruzado.

As particulas poliméricas resultante e assim produzidas são caracterizados mais particularmente como sendo particulas de copolimeros que têm ou possuem grupos funcionais epóxido pendentés, sendo estas particulas constituídas por 40 partes de unidades monoméricas de GMA, 50 partes de unidades monoméricas de MMA e 10 partes de unidades monoméricas de BA, por 100 partes de copolimero.

Este copolimero foi determinado pelo método de titulação descrito na norma ASTM D-1652-87, como contendo um peso equivalente de epóxido, corrigida para os sólidos de 412. O copolimero determinado através de calorimetria diferencial de varrimento ("DSC"), como tendo uma temperatura de transição vitrea (TG) de 44 graus Celsius.

A carga do reactor apresentada na Tabela I, abaixo, foi preparada como se segue. Os ingredientes foram pesadas num recipiente de tamanho adequado e misturados até se obter uma mistura uniforme, sendo então carregados no reactor.

Tabela I: Carga do Reactor

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	Fase continua	333,50
Abex JKB	Emulsionante aniônico	5,50
Triton X-305	Emulsionante não iônico	19,10
Solução de sulfato de cobre	Acelarador	6,00

A água desionizada funciona como a fase continua. O sulfato de alcool gordo etoxilado, comercialmente disponivel sob o nome de marca "Abex JKB" da Alcolac Inc. de Baltimore, Maryland, funciona como um emulsionante aniônico. O octilfenoxipolietoxietanol, comercialmente disponivel sob o nome de marca de "Triton X-305" da Rohm and Haas Company, de Filadelfia, Pensilvânia, funciona como emulsionante não iônico.

1 A solução de sulfato de cobre é, mais particularmente, uma solução 0,01 molar de sulfato de cobre em água desionizada. A solução de sulfato de cobre funciona como um acelerador para a reacção de polimerização.

5 A alimentação de iniciador apresentada na Tabela II, abaixo, foi preparada pela simples mistura de água desionizada e peróxido de hidrogénio à temperatura ambiente.

Tabela II: Alimentação de Iniciador

<u>Ingrediente</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
10 Água desionizada	Transportador aquoso	288,10
H ₂ O ₂	Iniciador de radical livre	11,90

15 A água desionizada funciona como o transportador aquoso. O peróxido de hidrogénio ("H₂O₂"), o qual funciona como um iniciador de radical livre solúvel em água, encontra-se comercialmente disponível como uma solução aquosa a 30% em peso.

20 A alimentação de monómero apresentada na Tabela III, foi preparada como se segue. Os monómeros e o agente de transferência de cadeia são pesados num contentor de tamanho adequado e misturados com agitação, sendo então carregados num funil de adição que se encontra ligado ao reactor.

Tabela III: Alimentação de Monomero

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
25 GMA	Monómero contendo epóxido	133,70
BA	Outro monómero	33,40
MMA	Outro monómero	167,10
BMP	Agente transferência de cadeia	1,70

35 Os vários ingredientes listados na Tabela III, acima apresentada, encontram-se todos comercialmente disponíveis a partir de vários fornecedores bem conhecidos. O metacrilato glicidil ("GMA") funciona como o monómero polimerizável em emulsão que contém grupos funcionais e epóxido pendentos. O acrilato butil ("BA") e o metacrilato metil ("MMA") são ambos monómeros polimerizáveis em emulsão insaturados etilénicamente. O mercaptopropionato butil ("BMP") funciona como um agente de transferência de cadeia.

Exemplo 2: Preparação de Outro Polímero Funcional Epóxido

Foi também preparada outra emulsão de óleo-em-água contendo partículas poliméricas com grupos funcionais epóxido pendentos seguindo aproximadamente o procedimento do Exemplo 1, com excepção dos seguintes dois aspectos. Em primeiro lugar, a carga do reactor, a carga de iniciador, e a alimentação do monómero, diferem todas, de um modo ou de outro, das cargas e alimentação do Exemplo 1, e estas diferenças são discutidas em relação às Tabelas IV, V e VI, abaixo apresentadas. Em segundo lugar a carga de iniciador foi incorporada, tão rapidamente quanto possível, no conteúdo do reactor de polimerização, sendo esta incorporação de iniciador seguida da adição uniforme da alimentação de monómero durante um período de tempo de uma hora.

O latex assim produzido apresenta um pH de 7,7, uma viscosidade de 24 cps, e um conteúdo "total de sólidos" ou percentagem de não voláteis ("% NV") de 33% NV (percentagem por peso). O latex assim produzido, foi então arrefecido desde 90°C até à temperatura ambiente sendo em seguida filtrado através de um pano de algodão com fibras cruzadas. O nível de coagulação era inferior a 0,01% em peso, com base no peso total de latex assim produzido.

As partículas poliméricas resultantes assim produzidas são caracterizadas de um modo mais particular como sendo partículas copoliméricas contendo grupos funcionais epóxido pendentos e sendo constituídas por 20 partes de unidades monoméricas de GMA, 50 partes de unidades monoméricas de MMA, e 30 partes de unidades monoméricas de BA, por 100 partes de copolímero. Foi determinado pelo método descrito no Exemplo 1 que este copolímero apresenta um peso equivalente de epóxido, corrigida para sólidos, de 830. Por DSC determinou-se que o copolímero apresenta uma Tg de 45°C.

A carga do reactor apresentada na Tabela IV, abaixo, foi preparada como se segue. Os ingredientes foram pesados para um contentor de tamanho adequado e misturados até formarem uma mistura uniforme, sendo então carregados no reactor.

Tabela IV: Carga do Reactor

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	fase continua	638,00
Triton X-305	Emulsionante não iônico	17,90
Abex JKB	Emulsionante aniônico	5,20

A alimentação de iniciador abaixo apresentada na Tabela V, foi preparada por uma simples mistura dos ingredientes em conjunto. Foi obtida uma solução transparente.

Tabela V: Alimentação do Iniciador

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	Transportador aquoso	19,20
APS	Iniciador de radical livre	0,20
NaHCO ₃	Agente tampão	0,10

A água desionizada funciona como transportador aquoso. O persulfato de amônia ("APS") funciona como o iniciador de radical livre solúvel em água. O bicarbonato de sódio ("NaHCO₃") funciona como agente tampão, ajudando deste modo a manter o pH do meio reaccional.

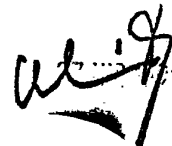
A alimentação do monômero abaixo apresentada na Tabela VI, foi preparada como descrita no Exemplo 1.

Tabela VI: Alimentação do Monômero

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
GMA	Monômero contendo epóxido	63,40
MMA	Outro monômero	159,00
BA	Outro monômero	95,20
BMP	Agente transferência de cadeia	1,80

Exemplo 3: Ainda outro Polímero Funcional Epóxido

Ainda uma outra emulsão de óleo-em-água, contendo polímero funcional epóxido, foi preparado seguindo substancialmente os passos do Exemplo 2, excepto nos seguintes dois pontos. Em primeiro lugar, a alimentação do monômero foi dividida em duas partes como abaixo apresentado na Tabela VII.

Tabela VII: Alimentação do MonômeroParte "A"

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
5	MMA	Outro monômero	159,00
	BA	Outro monômero	63,50
	BMP	Agente de transferência de cadeia	1,30

Parte "B"

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
10	GMA	Monômero contendo epóxido	63,40
	BA	Outro monômero	31,70
	BMP	Agente de transferência de cadeia	0,50

A parte "A" foi preparada como descrito no Exemplo 1. A mistura monomérica resultante da parte "A" foi então carregada no funil de adição, acima mencionado como estando ligado ao reactor.

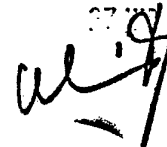
A parte "B" foi preparada como descrito no Exemplo 1. A mistura monomérica resultante da parte "B" foi carregada num segundo funil de adição, também ligado ao reactor.

Os ingredientes da carga do reactor e da alimentação de iniciador e as proporções utilizadas são as apresentadas nas Tabelas IV e V do Exemplo 2, acima apresentado.

O segundo ponto acima mencionado, no qual a preparação do Exemplo 3 difere da preparação do Exemplo 2 será agora discutido.

Seguindo-se a incorporação da carga de iniciador no conteúdo do reactor de polimerização, a parte "A" foi incorporada no conteúdo do reactor durante um período de 30 minutos, seguida da incorporação da parte "B", também durante um período de 30 minutos, produzindo-se assim um latex polimérico. Em seguida, o conteúdo do reactor foi mantido a 90°C durante um período adicional de 1 hora. O latex assim produzido tem um pH de 7,7, e uma viscosidade de 8,9 cps. O latex assim produzido foi então arrefecido desde 90°C até à temperatura ambiente e filtrado através de um tecido de algodão de fibras cruzadas.

O nível de coagulação era de 0,01% em peso, com base no peso total do latex assim produzido.



As partículas poliméricas resultantes e assim produzidas, são caracterizadas de um modo mais particular, como sendo partículas copoliméricas contendo grupos funcionais epóxido pendentes, e constituídos por 20 partes de unidades monoméricas de GMA, 50 partes de unidades monoméricas de MMA, e 30 partes de unidades monoméricas de BA, 100 partes de copolímero. Foi determinado pelo método ASTM D-1652-87 que este copolímero apresenta um peso equivalente de epóxido, corrigido para os sólidos, de 860. Por DSC (calorimetria diferencial) foi determinado que o copolímero apresenta um Tg (temperatura de transição vítrea) de 43°C.

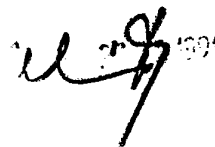
Exemplo 4: Ainda Outro Polímero Funcional Epóxido

Foi também preparada uma outra emulsão de óleo-em-água, contendo um polímero funcional epóxido, seguindo-se aproximadamente o procedimento do Exemplo 3, com a exceção dos seguintes dois aspectos. Em primeiro lugar, os ingredientes da carga do reactor, da alimentação de iniciador e da alimentação de monômero, e as proporções utilizadas são apresentadas nas Tabelas VIII, IX e X abaixo. Em segundo lugar, a parte "A" da alimentação de monômero da Tabela X, abaixo apresentada, inclui a dimetacrilato glicol etileno ("EGDMA"), como ingrediente para a formação de ligações cruzadas monomérico.

O latex polimérico assim produzido apresenta um pH de 7,4, uma viscosidade de 6,6 cps., e um conteúdo de sólidos total de 33,2% NV. O latex assim produzido foi então arrefecido desde 90°C, até à temperatura ambiente.

As partículas poliméricas resultantes são caracterizadas de um modo particular como sendo partículas copoliméricas contendo grupos pendentes funcionais epóxido e constituídas por 19,8 partes de unidades monoméricas de GMA, 49,5 partes de unidades monoméricas MMA, 29,7 partes de unidades monoméricas de BA, e 1,0 partes de unidades monoméricas de EGDMA, por 100 partes de copolímero. Foi determinado pelo método ASTM D-1652-87 que este copolímero tem um peso equivalente de epóxido, corrigida para sólidos, de 940. Por calorimetria diferencial (DSC) foi determinada uma temperatura de transição vítrea (Tg) de 45°C, para este copolímero.

A carga do reactor abaixo apresentada na Tabela VIII, foi preparada como descrito nos exemplos anteriores.



1

Tabela VIII: Carga do Reactor

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
5	Água desionizada	Fase Contínua	625,47
	Triton X-305	Emulsionante não iônico	9,10
	Fizul 201-11	Emulsionante aniônico	20,50

10 A água desionizada funciona como a fase contínua.
O ingrediente "Triton X-305" funciona como o emulsionante não-iônico.
O ingrediente "Fizul 201-11", que funciona como um emulsionante aniônico, é caracterizado estruturalmente como meio éster disódico etoxialcool sulfosuccinato, e encontra-se comercialmente disponível na Finetex, Inc., de Elmwood Park, New Jersey.

15

A alimentação de iniciador, abaixo apresentada na Tabela IX, foi preparada por uma simples mistura dos ingredientes em conjunto. Foi obtida uma solução límpida.

20

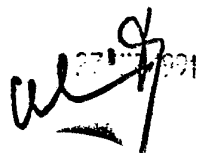
Tabela IX: Alimentação de Iniciador

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
25	Água desionizada	Transportador aquoso	19,34
	APS	Iniciador de radical livre	2,00
	NaHCO ₃	Agente tampão	1,00

30

A alimentação do monômero foi dividida em duas partes, tal como abaixo apresentada na Tabela X.

35



1

Tabela X: Alimentação de MonômeroParte "A"

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
5	MMA	Outro monômero	159,00
	BA	Outro monômero	63,50
	EGDMA	Agente formador de	
		ligações cruzadas	3,19
	BMP	Agente de transferência	
10		de cadeia	1,30

Parte "B"

	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
	GMA	Monômero contendo Epóxido	63,40
15	BA	Outro monômero	31,70
	BMP	Agente de transferência	
		de cadeia	0,50

A parte "A" e a parte "B" foram preparadas do modo descrito no Exemplo 3.

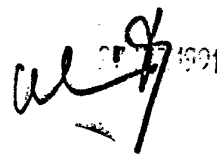
20

Exemplo 5: Ainda outro Polímero Funcional Epóxido

Foi preparada uma emulsão de óleo-em-água, contendo polímero funcional epóxido, seguindo aproximadamente o procedimento do Exemplo 4, com exceção de que a quantidade de EGDMA (agente formador de ligações cruzadas) especificadas na Tabela X acima apresentada, aparece agora na parte "B" e não na parte "A" da alimentação do monômero. Com apenas esta exceção, os ingredientes da carga do reactor, da alimentação de iniciador e da alimentação de monômero, e as suas proporções são idênticas às apresentadas nas Tabelas VIII, IX e X, acima apresentadas.

O latex polimérico assim produzido apresenta um pH de 7,1 uma viscosidade de 6,7 cps., e um conteúdo sólido total de

35



1 33,3% NV. O latex assim produzido foi então arrefecido desde 90°C até à temperatura ambiente.

5 As partículas copolímeras resultantes são caracterizadas por serem bastante semelhantes às partículas copolímeras do Exemplo 4, com a excepção que as cadeias de polímero perto da superfície das partículas apresentam ligações cruzadas.

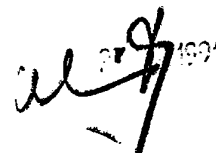
Exemplo 6: Preparação do Polímero Reactivo Epóxido

10 Foi preparada uma emulsão de óleo-em-água (ou denominada emulsão aquosa), contendo partículas poliméricas com grupos pendentos reactivos epóxido, do modo apresentado de seguida.

15 Foi equipado um reactor de polimerização de 2 litros de capacidade e com 4 tubuladuras, com um agitador, um condensador de refluxo, um termómetro, e um tubo de entrada de azoto ("N₂"). A carga do reactor abaixo apresentada na Tabela XI, foi introduzida no reactor de polimerização e foi então aquecida, com agitação, e sob uma atmosfera gas-inerte (por exemplo N₂) até uma temperatura de 80 graus Celsius. Mantendo-se a temperatura da carga do reactor à temperatura de reacção desejada de 80 graus Celsius, incorpora-se a carga de iniciador abaixo apresentada na Tabela XII, no conteúdo do reactor, que se encontra aquecido e sob agitação, seguindo-se então a incorporação da alimentação de monómero da Tabela XIII, abaixo apresentada, no conteúdo do reactor, a uma velocidade uniforme, durante um período de tempo de 1 hora, produzindo assim uma emulsão polimérica ("Latex") o conteúdo do reactor foi mantido a 80°C por um período adicional de 1 hora. A emulsão polimérica ou ("Latex") assim produzido apresenta um pH de 3,4, uma viscosidade de 10,0 cps., e um conteúdo total de sólidos de 33% NV. Mais ainda, foi determinado que o latex produzido apresenta apenas 0,01% de coágulo e apenas 0,02% de monómero não reagido.

30 O latex assim produzido foi então arrefecido desde 80°C até à temperatura ambiente, sendo em seguida filtrado através de tecido de algodão de malha cruzada.

35 As partículas poliméricas resultantes e assim produzidas, são mais particularmente caracterizadas como sendo partículas copolímeras que contêm ou possuem grupos pendentos reactivos epóxido, sendo estas partículas constituídas por 25 partes de unidades monoméri-



cas de ST, 35 partes de unidades monoméricas de MMA, 30 partes de unidades monoméricas de BA, e 10 partes de unidades monoméricas de MAA, por 100 partes de copolímero. O ácido metacrílico ("MMA"), o monômero reactivo epóxido seleccionado, fornece à partícula copolimérica assim produzida um grupo pendente reactivo epóxido do tipo "ácido carboxílico".

Através de cromatografia de Permeação Gel ("GPC") foi determinado que este copolímero apresenta um peso molecular de 36.400 e um peso equivalente reactivo epóxido, corrigido para sólidos, de 2.670, como calculado, baseada na composição de monômero. Por calorimetria diferencial de varrimento ("DSC") foi determinada uma temperatura de transição vítrea (T_g) de 70°C para o copolímero.

A carga do reactor abaixo apresentada na Tabela XI, foi preparada como no Exemplo 1.

Tabela XI : Carga do Reactor

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	Fase contínua	62,70
Abex JKB	Emulsionante aniônico	2,15
Polystep RA-35S	Emulsionante aniônico	0,92

O "Polystep RA-35S" disponível comercialmente na Stepan Company de Northfiel Illinois, funciona como outro emulsionante aniônico. A estrutura química do "Polystep RA-35S" é caracterizada por uma mistura do sal de sódio de monilfenoxypolietileneóxi etanol sulfonado e maleato de sódio.

A alimentação de iniciador abaixo apresentada na Tabela XII foi preparada através de uma simples mistura dos ingredientes em conjunto. Foi obtida uma solução límpida.

Tabela XII: Carga de Iniciador

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionização	Transportador aquoso	1,90
APS	Iniciador de Radical Livre	0,13

A alimentação de monômero abaixo apresentada na Tabela XIII, foi preparada pesando os respectivos monômeros para um contentor de tamanho adequado, misturando com agitação e efectuando a carga num funil adicional que está ligada ao reactor.

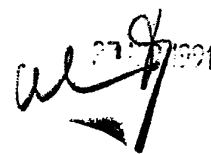


Tabela XIII: Alimentação de Monômero

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
MAA	Monômero Reactivo Epóxido	3,22
ST	Outro monômero	8,05
MMA	Outro monômero	11,27
BA	Outro monômero	9,66

Exemplo 7: Preparação de Outro Polímero Reactivo Epóxido

Outra emulsão de óleo-em-água, contendo partículas poliméricas com grupos pendentes reactivos epóxido, foi preparada utilizando o equipamento de polimerização mencionado no Exemplo 6. A carga do rector apresentada abaixo na Tabela XIV, foi introduzida no rector de polimerização e foi em seguida aquecida, com agitação, sob uma atmosfera de gás-inerte ("N₂") até uma temperatura de 80°C. Enquanto se mantém a temperatura de carga do rector na temperatura reaccional desejada, de 80°C alimenta-se 10% em peso da quantidade da alimentação inicial abaixo apresentada na Tabela XV, ao conteúdo do rector agitado e aquecido mantendo-se a temperatura de reacção de 80°C. O conteúdo do rector foi então deixado reagir durante um periodo de tempo de 15 minutos. Em seguida, a parte restante da alimentação de adição inicial, bem assim como a alimentação de adição posterior, abaixo apresentada na Tabela XVI foram incorporadas de um modo uniforme no conteúdo do rector, a partes de funis de adição separados, durante um periodo de tempo de 1 hora, produzindo assim uma emulsão polimérica, também caracterizada como "latex". O conteúdo do rector foi em seguida mantido a 80°C durante um periodo adicional de 2 horas. A emulsão polimérica (ou "latex") assim produzido apresenta um pH de 5,0 uma viscosidade de 10,0 cps., e um conteúdo total de sólidos de 48,8% NV. Mais ainda, foi determinado que o latex apresenta menos de 0,1% de coágulo e apenas 0,5% de monômero não reagido, com base no peso total de latex.

O latex assim produzido foi então arrefecido desde 80°C até à temperatura ambiente sendo então filtrado através de 1 pano de algodão de malha cruzada.

As partículas poliméricas resultantes e assim produzidas são mais particularmente caracterizadas como sendo partículas

1 copolímeras que contêm ou possuem grupos pendentes, reactivos epóxidos
sendo estas particulas contituidas por 75 partes de unidades monoméricas
de EA, 18 partes de unidades monoméricas de MMA, e 7 partes de unidades
monoméricas de NMM por 100 partes de copolimero. A N-metilolmetacrilamida
5 ("NMM"), o monômero reactivo epóxido, forneceu às particulas copo-
líméricas assim formadas um grupo pendente reactivo epóxido do tipo
"amida". A N-metilol metacrilamida utilizada foi obtida na "American
Cyanamid Company", de Wayne, New Jersey. Mais particularmente, a N-me-
tilol metacrilamida, é uma dispersão de NMM em água, a 60% em peso.

10 Foi determinado por cromatografia de Permeação Gel
("GPC") que o copolímero assim produzido tem um peso molecular de 35.700
e um peso equivalente de reactivo epóxido, corrigida para sólidos, de
3.276, como calculado com base na composição de monômero, Por caloríme-
tria de varrimento diferencial ("DSC") foi determinado que o copolímero
15 apresenta uma temperatura de transição vítrea (Tg) de menos 12°C.

A carga do reactor abaixo apresentada na Tabela XIV
foi preparada como descrito nos exemplos prévios.

Tabela XIV: Carga do Reactor

20	<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
	Água desionizada	Fase continua	255,5
	Aerosol NPES 930	Emulsionante aniônico	12,2
	Metanol	Adjuvante de transporte	
		de monômero	24,4
25	NaHCO ₃	Agente tampão	4,9
	APS	Iniciador de Radical	
		Livre	48,8

30 A estrutura química do ingrediente "Aerosol NPES
930" é monilfenol etoxilado sulfatado. Na carga do reactor, o ingredien-
te "Aerosol NPES 930" funciona como o emulsionante aniônico. O ingredien-
te "Aerosol NPES 930" foi obtido da "American Cyanamid" de Wayne ,
New Jersey.

35 Na carga do reactor, o metanol ajuda o transporte
de monômeros através da fase continua (água desionizada). O bicarbo-
nato de sódio ("NaHCO₃") funciona como um agente tampão. O persulfato
de amônio ("APS") acima apresentado na Tabela XIV, que funciona como

337 1991

[Handwritten signature]

um iniciador de radical livre, é, mais particularmente, uma solução a 10% em peso de APS em água desionizada.

A alimentação de adição inicial apresentada na Tabela XV, foi preparada do modo seguinte. Foi preparada uma solução, como descrito em exemplos prévios, através da combinação dos ingredientes do "Aerosol NPES 930", metanol e metabisulfito de sódio, em água desionizada. Enquanto se mantém esta solução bem agitada, adiciona-se uma mistura monomérica de EA e MMA, lentamente, até se produzir uma pré-emulsão uniforme de monômeros.

Tabela XV: Alimentação de Adição Inicial

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	Fase continua	122,0
Aerosol NPES 930	Emulsionante aniônico	12,2
Metanol	Adjuvante na Pré-Emulsão de	
	Monômero	24,4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Agente redutor	1,0
EA	Outro Monômero	366,0
MMA	Outro Monômero	87,8

Na alimentação de adição inicial o ingrediente "Aerosol NPES 930" funciona como o emulsionante aniônico. O metanol ajuda na preparação de uma pré-emulsão estável que se mantém uniforme durante o tempo de adição. O ingrediente metabisulfito de sódio (" $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ") também ocasionalmente referido como "pirosulfito de sódio", pelos peritos do meio, funciona como um agente redutor e cataliza deste modo a decomposição do ingrediente "APS".

A alimentação de adição retardada, abaixo apresentada na Tabela XVI, foi preparada através de mistura dos dois ingredientes em conjunto. Foi obtida uma solução limpa.

Tabela XVI: Alimentação de Adição Retardada

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>
Água desionizada	Fase continua	42,7
NMM	Monômero Reactivo Epóxido	28,1



Os exemplos 8-11 e 12-16, abaixo apresentados respectivamente na Tabela XVII e XVIII, são ilustrativos das novas dispersões da nossa presente invenção. Estas dispersões, acima mencionadas como formando ligações cruzadas embora possuindo estabilidade de armazenamento de um ano ou mais, podem ser utilizadas para produzir revestimentos de superfície duráveis e resistentes à abrasão, que formam ligações cruzadas (ou "curam") à temperatura ambiente.

Tabela XVII: Dispersões que Formam Ligações

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Cruzadas dos Exemplos 8-11</u>		<u>Partes</u>	
		<u>Ex.8</u>	<u>Ex.9</u>	<u>Ex.10</u>	<u>Ex.11</u>
Água	Fase continua	38,82	19,57	25,77	23,42
Triton X-305	Emulsionante não iônico	0,50	0,63	0,63	0,63
DEGMEE	Agente de coalescência	8,00	10,00	10,00	10,00
Aquaplast 100S	Polímero Reactivo				
	Epóxido	25,36	17,14	39,90	28,52
Zonyl FSE	Agente Molhante	1,00	1,25	1,25	1,25
TBEP	Plastizante/Adjuvante				
	de Nivelamento	0,50	0,62	0,63	0,63
Exemplo 3	Polímero Funcional				
	Epóxido	28,52	50,79	21,82	36,30

As dispersões do Exemplo 8-11 são preparadas pela adição dos ingredientes na ordem listada (isto é, começando com o emulsificante não iônico e terminando, com o polímero funcional epóxido), com uma boa agitação, à temperatura ambiente, com água da torneira. Finalmente, após o polímero funcional epóxido ter sido adicionado, continua-se a agitação durante mais 30 minutos. As dispersões assim obtidas, de um branco lácteo, foram filtradas através de tecido de algodão de malha cruzada e engarrafado. De um modo geral, o teor do coágulo era baixo (inferior a 0,1%), nas dispersões acima mencionadas.

27.09.2011


Tabela XVIII: Dispersões que Formam Ligações Cruzadas dos Exemplos 12-16

Ingredientes	Função	Partes				
		Ex.12	Ex.13	Ex.14	Ex.15	Ex.16
Água	Fase Contínua	23,42	33,78	33,49	14,90	27,55
Triton X-305	Emulsionante não iônico	0,63	0,00	0,00	0,63	0,63
DEGMEE	Agente de Coalescência	10,00	4,00	3,00	10,00	10,00
DPGMEE	Agente de Coalescência	0,00	4,00	5,00	0,00	0,00
Aquaplus 100S	Polímero Reactivo Epóxico	28,52	0,00	0,00	0,00	0,00
Zonyl FSE	Agente Molhante	1,25	1,00	1,00	1,25	1,25
TBEP	Plastizante/Adjuvante					
	de Nivelamento	0,63	1,00	1,00	0,31	0,31
Exemplo 3	Polímero Funcional Epóxico	0,00	50,30	51,82	32,58	32,58
Exemplo 5	Polímero Funcional Epóxico	35,55	0,00	0,00	0,00	0,00
Exemplo 6	Polímero Reactivo Epóxico	0,00	0,00	0,00	40,33	0,00
Exemplo 7	Polímero Reactivo Epóxico	0,00	0,00	0,00	0,00	27,68
Interez J60-8290	Polímero Reactivo Epóxico	0,00	5,92	4,69	0,00	0,00

397 1991
[Handwritten signature]

1 As dispersões dos Exemplos 12-16 foram preparadas do mesmo modo dos Exemplos 8-11, acima descritos.

5 Na preparação das dispersões que formam ligações cruzadas, dos Exemplos 8-16, foi utilizada água da torneira. Na preparação das dispersões dos Exemplos 8-12, 15 e 16, foi utilizado Triton X-305 como emulsionante não-iônico.

10 Na preparação das dispersões dos Exemplos 8-16, o dietileno glicol monoetil éter ("DEGMEE") funciona como agente de coalescência. Na preparação das dispersões dos Exemplos 13 e 14, foi utilizado dipropileno glicol monometil éter ("DPGMME") como outro agente de coalescência adicional, além do EGME.

15 O Aquaplast 100S, que funciona como o polímero reactivo epóxido nas dispersões dos Exemplos 8-12, é caracterizado de um modo mais particular como sendo uma emulsão de polímero acrílico contendo amina, em que a porção de polímero acrílico da emulsão contém grupos funcionais amina pendentos. O polímero acrílico contendo amina, no seio da emulsão tem um peso molecular indeterminado pois encontra-se, pelo menos parcialmente, ligado com ligações cruzadas. Evidências destas ligações cruzadas são claramente abaixo apresentadas nas Tabelas XXII e XXIII que indicam que o Exemplo "B", preparado a partir de Aquaplast 100S (ver Tabela XX, abaixo), é insolúvel nos solventes acetona e butil "cellosolve". Foi ainda percebido que o Aquaplast 100S não é solúvel em tetrahydrofurano ("THF"), um solvente conhecido para uma grande variedade de materiais poliméricos sem ligações cruzadas. O Aquaplast 100S foi obtido da firma Rohm & Haas Company, de Filadélfia, Pensilvânia, USA.

25 O Interez J60-8290, que funciona como o polímero reactivo epóxido nas dispersões dos Exemplos 13 e 14, é caracterizado de um modo mais particular como sendo uma amina dispersível em água e não oxigenada contendo uma amina, de polietileno com uma resina epóxido. Ainda mais particularmente, esta mistura é formada através da reacção entre alguns dos grupos amina da amina polietileno, com os grupos epóxido da resina epóxido, tendo-se portanto que os restantes grupos amina da amina polietileno estão disponíveis para a formação de ligações cruzadas com o polímero reactivo epóxido contido nas dispersões da nossa invenção. Este facto é ilustrado pelos Exemplos 13 e 14 na Tabela XVII,

1 acima apresentada. O Interez J60-8290, que foi diluido a 40% NV com
água da torneira, foi obtido da Interez, Incorporated, de Louisville,
Kentucky. O Interez J60-8290, que tem um peso molecular de 1800-2000, é
5 obtido como uma solução com 60% de não voláteis ("% NV"), numa mistura
liquida constituida por 95,5% de 2-propoxietanol e 4,5% de ácido acéti-
co glacial.

O polímero reactivo epóxico do Exemplo 6 foi uti-
lizado para preparar a dispersão do Exemplo 15. O polímero reactivo epó-
xido do Exemplo 7 foi utilizado para preparar a dispersão do Exemplo 16.

10 Na preparação das dispersões dos Exemplos 8-16, fun-
cionar o Zonil FSE como o agente molhante. O ingrediente "Zonil FSE",
acima apresentado nas Tabelas XVII e XVIII, é, mais particularmente, uma
solução a 1% em peso de Zonil FSE em água. O Zonil FSE, é disponível co-
mercialmente da "The Du Pont Company, Chemical and Pigment Dept.", de
15 Wilmington, Delaware, é um surfactante fluorquímico do tipo $(R'CH_2CH_2O)_2$
 $P(O)(ONH_4)$, em que R' é $F\{CF_2CF_2\}_{3-8}$.

Na preparação das dispersões dos Exemplos 8-16, o
fosfato tributoxietyl ("TBEP") funcionou como plastizante assim como
agente adjuvante de nivelamento.

20 Na preparação das dispersões dos Exemplos 8-11 &
13-16, o polímero funcional do Exemplo 3 foi utilizado para fornecer as
particulas poliméricas contendo grupos funcionais epóxico. Na preparação
da dispersão do Exemplo 12, o polímero funcional epóxico do Exemplo 5,
acima descrito, é utilizado para fornecer particulas poliméricas conten-
25 do grupos funcionais epóxico.

São apresentadas na Tabela XIX, abaixo, proprieda-
des fisicas seleccionadas das dispersões que formam ligações cruzadas,
dos Exemplos 8-16.



Tabela XIX: Propriedades Fisicas Seleccionadas das
Dispersões Que Formam Ligações Cruzadas

<u>Dispersões</u>	<u>pH</u>	<u>cps.</u>	<u>%NV</u>	<u>Razão</u>
Exemplo 8	7,0	10,0	20,0	56:44
Exemplo 9	7,2	11,5	25,0	70:30
Exemplo 10	7,2	11,7	25,0	30:70
Exemplo 11	7,1	12,5	20,0	50:50
Exemplo 12	7,2	27,8	25,0	50:50
Exemplo 13	7,1	8,3	20,0	87:13
Exemplo 14	7,0	8,0	20,0	90:10
Exemplo 15	7,1	8,3	25,0	55:45
Exemplo 16	5,3	7,5	25,0	44:56

Na Tabela XIX acima apresentada, a viscosidade das dispersões que formam ligações cruzadas dos Exemplos 8-16, foi medida em unidades de centipoises ("cps."). O "total de sólidos" ou percentagem em peso de não voláteis ("%NV"), baseia-se sobre o peso total da dispersão. O valor da razão indicado é referente à razão entre o peso do polímero funcional epóxico e peso de polímero reactivo epóxico, na dispersão, numa base de peso total de sólidos.

As dispersões que formam ligações cruzadas dos Exemplos 8-16, acima apresentadas na Tabela XIX, foram observadas, verificando-se a sua estabilidade após mais de 1 ano de armazenamento a aproximadamente 25°C (temperatura ambiente), não exibindo mudanças significativas na sua viscosidade durante esse periodo de tempo.

As tabelas XX e XXI, abaixo apresentadas, apresentam certas dispersões, respectivamente identificadas como Exemplos "A" até "C" e Exemplos "D" até "F", estando todos estes exemplos representados por letras para além do âmbito desta invenção. Em particular, os Exemplos "A" até "F" ilustram dispersões que incluem ou um polímero funcional epóxico ou um polímero reactivo epóxico, mas não ambos.

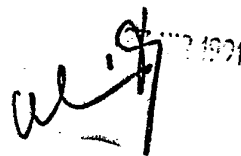


Tabela XX: Dispersões "A" até "C"

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
Água	Fase Continua	62,67	44,40	32,00
Triton X-305	Emulsionante não-iônico	0,00	0,50	0,50
DGMEE	Agente Coalescente	3,00	8,00	8,00
Zonil FSE	Agente Molhante	1,00	1,00	1,00
Interez J60-8290	Polímero Reactivo			
	Epóxido	33,33	0,00	0,00
Aquaplast 100S	Polímero Reactivo			
	Epóxido	0,00	45,60	0,00
TBEP	Plastizante/Adjuvante			
	de Nivelamento	0,00	0,50	0,50
Exemplo 3	Polímero Funcional			
	Epóxido	0,00	0,00	58,00

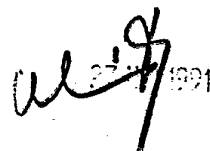
A identidade dos vários ingredientes apresentados na Tabela XX, apresentada imediatamente acima, é a já anteriormente discutida em relação às Tabelas XVII e XVIII.

As dispersões dos Exemplos "A" até "C" foram preparadas através da adição dos ingredientes na ordem listada (isto é, começando com o Triton X-305 ou DGMEE, e continuando com um polímero reactivo epóxido ou um plastizante adequados), com boa agitação, à temperatura ambiente, com água da torneira. Finalmente, após a adição do último ingrediente, a adição foi mantida durante um período adicional de 30 minutos. As dispersões obtidas de aspecto lácteo branco, foram filtradas através de tecido de algodão de malha cruzada, e engarrafadas.

Tabela XXI: Dispersões "D" até "F"

<u>Ingredientes</u>	<u>Função</u>	<u>Partes</u>		
		<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
Água	Fase Continua	37,67	32,00	38,24
Triton X-305	Emulsionante Não			
	Iônico	0,00	0,50	0,63
DGMEE	Agente Coalescente	8,00	8,00	10,00
Zonil FSE	Agente Molhante	1,25	1,00	1,25
TBEP	Plastizante/Adjuvante			
	Nivelamento	2,20	0,50	0,30

(cont.)



(cont.)

1	Exemplo 1	Polímero Funcional			
		Epóxido	50,88	0,00	0,00
	Exemplo 6	Polímero Reactivo			
5		Epóxido	0,00	58,00	0,00
	Exemplo 7	Polímero Reactivo			
		Epóxido	0,00	0,00	49,58

Com a exceção do polímero funcional epóxido do Exemplo 1, a identidade dos vários ingredientes apresentados na Tabela XXI, apresentada imediatamente acima, é a já anteriormente discutida em relação às Tabelas XVII e XVIII.

As dispersões dos Exemplos "D" até "F" foram preparadas do mesmo modo do que os Exemplos "A" a "C", acima descritos.

As películas preparados a partir das dispersões dos Exemplos 8 a 16 e Exemplos "A" até "F", foram submetidos a ensaios de sorção de solventes e os resultados são resumidos na Tabela XXII, que é abaixo apresentada.

PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DA PELÍCULA

As películas preparadas a partir das dispersões dos Exemplos 8 até 16 e Exemplos "A" até "F", como abaixo apresentado na Tabela XXII, foram cada uma preparada do modo que se segue. Foi colocada uma amostra de 10 gramas de dispersão sobre uma placa de alumínio (Sargent-Welch Scientific Company, nº de catalogo S 3326), sendo espalhada de um modo uniforme. A película molhada foi então seca ao ar a uma temperatura de 70°F, durante 48 horas. A película preparada sobre o substrato foi então removida do substrato, deixando-se secar ao ar à temperatura ambiente durante o número de dias abaixo indicado na Tabela XXII.

PROCEDIMENTO DOS ENSAIOS DE SORÇÃO DE SOLVENTES

Após a remoção da tal película dos seus substratos, seguindo-se a passagem do tal número de dias indicado na Tabela XXII, foi preparado uma amostra da película para teste, medindo 2 centímetros por 1 centímetro, a partir da película anteriormente preparada. Cada uma destas amostras de película foi então colocada num frasco de 4 oz. contendo cerca de 50 mililitros de acetona. Cada um destes frascos foi então tapado, e a amostra de película imersa foi observada. Observou-se que as películas assim produzidas a partir das dispersões dos Exemplos 8-16, em

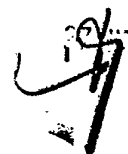
27/9/1991


1 geral inchavam e atingiam o seu tamanho máximo em menos de cerca de 1
 hora. O máximo aumento percentual observado da área, para cada uma das
 amostras de película, foi então registada. As películas produzidas a par
 5 tir de dispersões do Exemplo 8 até 16 não se dissolveram mesmo após
 estarem várias semanas em contacto com a acetona. Verificou-se que as
 películas produzidas a partir das dispersões dos Exemplos "A" e "C" até
 "F", pelo contrário, se dissolviam, geralmente em menos de 30 minutos. A
 dispersão do Exemplo "B" não se dissolvem, após 4 semanas em contacto
 com acetona.

10 Tabela XXII: Sorção de Solvente pelas Películas

<u>Películas produzidas</u> <u>a partir de dispersões de:</u>	<u>Número de dias que foi permitido a</u> <u>película sofrer cura à temperatura</u> <u>ambiente</u>			
	<u>2</u>	<u>10</u>	<u>22</u>	<u>30</u>
15 Exemplo 8	99	75	75	75
Exemplo 9	69	56	56	55
Exemplo 10	118	79	78	78
Exemplo 11	89	60	60	60
Exemplo 12	79	56	56	56
20 Exemplo 13	23	19	18	18
Exemplo 14	21	19	19	19
Exemplo 15	170	156	150	150
Exemplo 16	550	510	480	450
Exemplo "A"	Dis.	Dis.	Dis.	Dis.
25 Exemplo "B"	310	220	220	220
Exemplo "C"	Dis.	Dis.	Dis.	Dis.
Exemplo "D"	Dis.	Dis.	Dis.	Dis.
Exemplo "E"	Dis.	Dis.	Dis.	Dis.
Exemplo "F"	Dis.	Dis.	Dis.	Dis.

30 Os dados de sorção de solvente acima apresentada na
 Tabela XXII, representam o aumento percentual da área da película, após
 ter sido imerso à temperatura ambiente num solvente, acetona, durante
 um periodo igual ou inferior a 1 hora, tendo cada uma dessas películas
 sido curada à temperatura ambiente durante o número de dias indicados
 35 na Tabela XXII. Na tabela XXII, a abreviatura "Dis." significa que a

30/05/1991


1 película se dissolveu.

5 Também não se dissolveram as películas produzidas a partir de dispersões dos Exemplos 8 até 16, quando o éter monobutil glicol etileno ("Butil Celosolve") foi substituído por acetona como solvente; nem se dissolveram quando a acetona ou o Butil Celosolve foram submetidos a agitação, com uma temperatura de solvente de cerca de 25°C.

10 As películas produzidas a partir das dispersões dos Exemplos 8 a 16, após terem sido imersas em Butil Celosolve, incharam e atingiram o tamanho máximo em menos de 1 hora, o que é semelhante às observações feitas quando foi utilizada acetona como solvente. As películas produzidas a partir das dispersões dos Exemplos 8 a 16 também não se dissolveram mesmo após várias semanas em contacto com Butil Celosolve a uma temperatura de cerca de 25°C. As películas produzidas a partir de dispersões dos Exemplos "A" e "C" até "F", pelo contrário, após terem sido
 15 imersas em Butil Celosolve, dissolveram-se todas, geralmente em menos de 30 minutos.

Foi efectuada uma comparação entre películas imersas em acetona e em Butil Celosolve, do modo que se segue.

20 Foram produzidas películas a partir das dispersões dos Exemplos 8 até 12 e 14 até 16, e Exemplos "A" até "C", "E" e "F". A todas estas películas foi permitido a cura à temperatura ambiente durante 10 dias. Foram preparadas amostras de películas do modo acima descrito. Em seguida, as amostras de película foram imersas quer em acetona quer em Butil Celosolve, sendo anotada a percentagem máxima de aumento de área.
 25 Os resultados referentes ao máximo aumento da área são abaixo apresentados na Tabela XXIII.

Tabela XXIII: Sorção da Película em Acetona e Butil Celosolve
% Aumento Area da Película Curada durante 10 dias

	<u>Dispersão</u>	<u>Imerso</u>	<u>Imerso</u>
		<u>em Acetona</u>	<u>em Butil Celosolve</u>
30	Exemplo 8	75	73
	Exemplo 9	56	40
	Exemplo 10	79	73
	Exemplo 11	60	80
35	Exemplo 12	56	55
	Exemplo 14	19	45

(cont.)

37 JUL 1971
al

1

(cont.)

5

Exemplo 15	156	195
Exemplo 16	510	290
Exemplo "A"	Dis.	Dis.
Exemplo "B"	220	200
Exemplo "C"	Dis.	Dis.
Exemplo "E"	Dis.	Dis.
Exemplo "F"	Dis.	Dis.

10

COMPARAÇÃO DAS PROPRIEDADES FISICAS

15

Foram comparadas propriedades fisicas seleccionadas de dispersões da nossa invenção, recentemente preparadas, com as correspondentes propriedades físicas das dispersões da nossa invenção, que tinham sido anteriormente preparadas, e como tal tinham sido sujeitas a armazenamento ou ("envelhecimento") à temperatura ambiente.

20

25

30

35

Tabela XXIV: Comparação das Propriedades Físicas
das Várias Dispersões

<u>Dispersões</u> <u>de</u>	<u>Dispersões</u> <u>Recentemente Preparadas</u>		<u>Dispersões</u> <u>Envelhecidas</u>		<u>período de</u> <u>envelhecimento</u>
	<u>cps.</u>	<u>pH</u>	<u>cps.</u>	<u>pH</u>	
Exemplo 8	10,0	7,0	9,8	6,9	1 ano, 5 meses
Exemplo 9	11,5	7,2	11,3	7,3	9 meses
Exemplo 10	11,7	7,2	11,5	7,3	9 meses
Exemplo 11	12,8	7,1	12,8	7,3	9 meses
Exemplo 13	8,3	7,1	8,5	7,4	2 anos, 4 meses
Exemplo 14	8,0	7,0	8,2	7,3	2 anos, 4 meses
Exemplo 15	8,3	7,1	8,5	7,2	3 meses
Exemplo 16	7,5	5,3	7,5	5,1	2 meses



Os dados acima apresentados na Tabela XXIV, demonstram claramente que por exemplo, a viscosidade, medida em centipoises ("cps") bem assim como o pH das dispersões recentemente preparadas e produzidas de acordo com os procedimentos apresentados em relação aos Exemplos 13 e 14, permanecem praticamente inalteradas após terem sido sujeitas a armazenamento à temperatura ambiente durante um período de tempo de cerca de 2 anos e 4 meses.

PROPRIEDADES DAS PELÍCULAS DAS DISPERSÕES ENVELHECIDAS

No que diz respeito às dispersões envelhecidas da Tabela XXIV, acima apresentada, foram preparadas películas de acordo com os procedimentos anteriormente apresentados. Estas películas foram em seguida sujeitas a uma imersão em solvente acetona de acordo com os testes de sorção de solvente também anteriormente apresentadas, de modo a determinar a percentagem de sorção de cada uma destas películas.

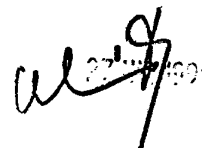
As nossas observações estão registadas na Tabela XXV, abaixo apresentada.

Tabela XXV: Sorção de Solvente das Películas Preparadas
a Partir de Dispersões Envelhecidas

<u>Dispersões de</u>	<u>Envelhecimento da Dispersão</u>	<u>Sorção do Solvente</u>
Exemplo 8	1 ano , 5 meses	75
Exemplo 9	9 meses	55
Exemplo 10	9 meses	82
Exemplo 11	9 meses	60
Exemplo 13	2 anos, 4 meses	18
Exemplo 14	2 anos, 4 meses	22
Exemplo 15	3 meses	150
Exemplo 16	2 meses	520

Os dados de sorção do solvente, acima apresentado na Tabela XXV, representam o aumento percentual na área da película, após esta ter sido imersa em acetona a 25°C durante um período igual ou inferior a uma hora, e sendo cada película anteriormente curada durante 10 dias à temperatura ambiente.

Embora os Exemplos 15 e 16, tenham formado películas com ligações cruzadas, à temperatura ambiente, como os dados da Tabela



1 XXII indicam, efectuou-se tambem a experiência que se segue. Foram pre-
paradas películas a partir das dispersões evaporáveis dos Exemplos 15
5 e 16 de um modo semelhante ao acima descrito, após serem secas ao ar à
temperatura ambiente durante cerca de 30 minutos foram colocadas num
forno (pré-regulado para 250°F) durante 5 minutos. As películas assim
curadas, foram removidas do seu substrato, e o teste de sorção de sol-
vente foi efectuado com acetona como acima descrito. Determinou-se que
10 uma película preparada a partir da dispersão do Exemplo 15 apresenta
um aumento de área, devido à sorção do solvente de cerca de 150%; en-
quanto que o do Exemplo 16 apresenta um aumento da área devido à sor-
ção de solvente de cerca de 480%. Estes valores, quando comparados com
os dados dos Exemplos 15 e 16 da Tabela XXII, sugerem que a formação
das ligações cruzadas foi acelerada significativamente a temperatura
15 elevada. Com a formação de ligações cruzadas a 250°F durante 5 minutos,
aproximando-se a 10 dias de cura da película à temperatura ambiente.

RESISTÊNCIA À ABRASÃO

As composições de revestimento preparadas a partir das
dispersões dos Exemplos 8 até 14 e Exemplo "B" e "C" foram também su-
jeitas a testes de resistência à abrasão; sendo os resultados destes tes-
20 tes, abaixo apresentados na Tabela XXVI.

Tabela XXVI: Resistencia à Abrasão das Composições de Revestimento

	<u>Preparado a Partir</u>	<u>Diminuição de Peso em</u>
	<u>de Dispersões de</u>	<u>miligramas, por 100 ciclos</u>
25	Exemplo 8	1,35
	Exemplo 9	1,95
	Exemplo 10	1,65
	Exemplo 11	1,69
30	Exemplo 12	2,05
	Exemplo 13	2,00
	Exemplo 14	2,00
	Exemplo "B"	2,35
35	Exemplo "C"	3,20

al

1

5

10

15

20

25

30

27 MAR 1991
alif

1 Com o objectivo de distinguir a nossa invenção da apresentada na patente Norte Americana Nº 4.748.167 de Das et Al., certos exemplos de Das foram reproduzidos de um modo que se segue.

5 Certas composições de revestimento apresentadas no Exemplo II, parte 2, da patente 167 de Das, foram preparados de acordo com a patente de Das, e são abaixo apresentadas na Tabela XXVII.

Tabela XXVII: Exemplos Comparativos da Patente

Norte America nº 4.748.167

Composição de Revestimento	Partes em Peso (gramas)		
	<u>A</u>	<u>E</u>	<u>H</u>
Jeffamine D-230	15	15	20
Plastizante	2	10	10
15 Água desionizada	15	15	20
Latex acrílico	60	60	60

20 O ingrediente "Jeffamine D-230", acima apresentado na Tabela XXVII, é uma formulação comercialmente disponível, que inclui uma amina contendo oxigênio, que tem pelo menos dois átomos de hidrogênio da amina reactivos, por molécula. O "Jeffamine D-230" pode ser adquirido à Texaco Chemical Company, de Houston, Texas. O "Jeffamine D-230" é, mais particularmente uma polioxipropilenoamina primária difuncional, com um peso molecular médio de 230.

25 O ingrediente plastizante, acima apresentado na Tabela XXVII, é uma mistura de plastizantes que é constituída por 50 partes em peso (em gramas) de intermediário marca "Texanol", 10 partes em peso (em gramas) de surfactante marca "Igepal C0897", e 40 partes em peso (em gramas) de água desionizada. O "Texanol" é conhecido, pelos peritos neste campo, como sendo um nome de marca para o 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiolmonoisobutirato, um conhecido intermediário para o fabrico de plastizantes, surfactantes, uretanos e pesticidas. (ver, por exemplo a página 687 do "Handbook of Chemical Synonyms and Trade Names", oitava edição, publicado em 1978 pela CRC Press, Inc., de Boca Raton, Florida). O surfactante marca "Igepal C0897" é, mais particularmente, um óxido de monilfenol polietileno que se encontra disponível comercialmente na "GAF

27 MAR 1991
al

Company" de Wayne, New Jersey.

O ingrediente "Latex acrílico", acima apresentado na Tabela XXVII, é latex que foi produzido de acordo com os procedimentos apresentados na parte I do Exemplo II da patente Norte Americana nº 4.748.167 de Das et Al..

A composição "A" de Das, será aqui referida como o nosso Exemplo Comparativo "G".

A composição "E" de Das, será aqui referida como o nosso Exemplo Comparativo "H".

A composição "H" de Das, será aqui referida como o nosso Exemplo Comparativo "I".

Tal como foi já anteriormente referido, todos os exemplos designados por letras encontram-se fora do âmbito desta invenção.

Foram produzidos revestimentos, em painéis "Linetta", utilizando as composições de revestimento dos Exemplos "G" até "I". (Os painéis "Linetta" disponíveis comercialmente na "Linetta Company", são substratos de papel revestidos com polipropileno). Estes revestimentos aplicados sobre substratos foram então sujeitos a testes de resistência química específica e pontual, os resultados destes testes são abaixo apresentados nas Tabelas XXX e XXXI.

COMPARAÇÃO COM COMPOSIÇÕES PREPARADAS A PARTIR

DE AMINAS CONTENDO OXIGÊNIO

Foram preparadas composições de revestimento que formam ligações cruzadas, semelhantes às composições de revestimento com ligações cruzadas dos Exemplos 12-16 (acima apresentados na Tabela XVIII) com excepção de que o "Jeffamine D-230" ou "Jeffamine D-400" foram utilizados como polímero reactivo epóxido no lugar dos polímeros reactivos epóxido que nós aqui apresentamos.

O "Jeffamine D-400", também disponível comercialmente na "Texaco Chemical Co.", é caracterizado de um modo mais particular como uma polioxipropilenoamina primária difuncional, com um peso molecular médio de 400.

Os ingredientes "Jeffamine D-230" e "Jeffamine D-400" são então, cada um, geralmente caracterizados como sendo amins contendo oxigênio e com pelo menos dois hidrôgenios amino reactivos por mole

63269

Ref: J-1649

27 MAR 1994

1 cula.

Foi preparada uma composição de revestimento, a partir do polímero reactivo epóxico marca "Jeffamine D-230", e duas composições de revestimento a partir do polímero reactivo epóxico marca "Jeffamine D-400". Estas três composições de revestimento são apresentadas como Exemplos Comparativos "J" até "L" na Tabela XXVIII, abaixo apresentada.

Tabela XXVIII: Composições Preparadas a Partir de

Ingredientes	Função	Aminas Contendo Oxigênio			Partes	
		Ex."J"	Ex."K"	Ex."L"		
10	Água	Fase Contínua	37,35	51,72	51,72	
	DEGMEE	Agente de Coalescência	4,00	4,00	4,00	
	DPGMME	Agente de Coalescência	4,00	4,00	4,00	
	Exemplo 3	Polímero Funcional				
15		Epóxico	50,28	28,78	28,78	
	Jeffamine D-400	Polímero Reactivo				
		Epóxico	2,40	9,50	0,00	
	Jeffamine D-230	Polímero Reactivo				
		Epóxico	0,00	0,00	9,50	
20	Zonyl FSE	Agente Molhante	1,00	1,00	1,00	
	TBEP	Plastizante/Adjuvante				
		de Nivelamento	1,00	1,00	1,00	

As composições dos Exemplos Comparativos "J" até "L" foram preparados através da adição dos ingredientes na ordem listada, (isto é, começando com os agentes de coalescência acima listados e terminando com o plastizante acima listado), com boa agitação, a água da torneira à temperatura ambiente. Finalmente após a adição do último ingrediente, a agitação manteve-se durante um periodo adicional de 30 minutos. As dispersões obtidas, com uma cor branco leitoso, foram filtradas através de pano de algodão de malha cruzada.

São apresentadas propriedades físicas seleccionadas, das composições recentemente preparadas dos Exemplos Comparativos "J" até "L", na Tabela XXIX.

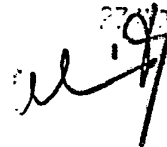


Tabela XXIX: Propriedades Físicas Selecionadas das
Composições dos Exemplos "J" a "L"

	<u>Composição do</u>	<u>pH</u>	<u>cps.</u>	<u>Razão</u>
5	Exemplo "J"	9,9	8,2	87:13
	Exemplo "K"	10,5	8,2	50:50
	Exemplo "L"	10,5	8,2	50:50

Na Tabela XXIX, acima apresentada, a viscosidade das composições dos Exemplos "J" a "L" foi medida em unidades de centipoises ("cps."). A razão indicada, refere-se à relação entre o peso de polímero funcional epóxico e o peso do polímero reactivo epóxico na composição, numa base de peso total de sólidos.

Foram produzidos revestimentos, em painéis "Linetta" utilizando as composições de revestimento dos Exemplos "J" até "L". Estes revestimentos aplicados sobre substratos foram submetidos a testes de resistência química específica e pontual, sendo os resultados destes testes abaixo apresentados nas Tabelas XXX e XXXI.

COMPARAÇÃO DA RESISTÊNCIA PONTUAL DE VÁRIAS COMPOSIÇÕES

A resistência ^{pontual} de vários revestimentos produzidos a partir das composições dos Exemplos Comparativos "G" até "I" e dos Exemplos Comparativos "J" até "L" foram comparados com a resistência pontual dos revestimentos produzidos a partir das dispersões dos Exemplos 11 e 13; e estes dados comparativos são abaixo apresentados nas Tabelas XXX e XXXI.

Brevemente cada uma destas composições de revestimento foi aplicada individualmente ao seu painel "Linetta", utilizando uma barra RDS aparafusada nº 8, de modo a produzir uma película aplicada sobre o substrato, que após a secagem apresenta uma espessura de cerca de 5 microns. Um painel "Linetta" é caracterizado de um modo mais particular como sendo um substrato de papel revestido com polipropileno. A barra RDS aparafusada nº 8 foi obtida na "Paul N. Gardner Company", de Lawderdale-By-the Sea, Florida.

As películas secas com esta espessura foram obtidas seguindo dois processos diferentes de secagem.

Um destes procedimentos de secagem inclui a colocação de cada substrato revestido com a composição num forno, pré-regulado para

27 MAR 1991

1 uma temperatura de 140°F, durante um periodo de tempo de 1 minuto, para
"iniciar a cura" de cada uma destas composições, removendo-se em seguida
cada uma destas composições inicialmente curadas, do forno, e deixando-se
que cada uma destas composições continuem a sua cura por secagem ao ar,
5 durante 4 horas, à temperatura ambiente. As propriedades de resistência
pontual das várias películas preparadas deste modo são abaixo apresenta-
das na Tabela XXX.

10 O outro procedimento de secagem inclui a secagem ao ar
à temperatura ambiente, de cada substrato revestido com a composição,
deixando-se secar durante uma semana. As propriedades de resistência pon-
tual de várias películas preparadas deste modo são apresentadas abaixo
na Tabela XXXI.

15 As propriedades de resistência pontual de cada uma des-
tas películas foram comparadas do modo que se segue. Em particular, cada
uma destas películas foi testada no que se refere à resistência pontual
contra água da torneira, contra uma solução a cinco (5) por cento em peso
de hidróxido de sódio ("NaOH"), contra um agente de limpeza de marca "409"
e contra uma mistura de água e etanol. O agente de limpeza "409" foi obti-
do na "The ClorOX Company" de Oakland, California. A mistura de etanol-
20 -água era contituido por 50% em peso de etanol ("EtOH") e 50% em peso de
água ("H₂O").

PROCEDIMENTO DE FORMAÇÃO PONTUAL

25 Cerca de 0,05 mililitros de cada uma das composições
pontuais acima mencionadas foram aplicados a cada uma das películas de
modo forma três (3) "pontos" sobre a sua superfície. Os três "pontos"
foram então deixados em contacto com a película durante 1 minuto, du-
rante 5 minutos, e durante 30 minutos, respectivamente, e foram em segui-
da removidos individualmente. Em seguida, observou-se visualmente os efei-
tos de cada um dos "pontos" entretanto removidos, sendo estas observações
30 registadas colectivamente nas Tabelas XXX e XXXI, abaixo apresentadas.

63269

Ref: J-1649

Tabela XXX: Propriedades de Resistência Pontual de Películas Formadas por
Secagem Durante 1 Minuto a 140°F, Seguindo de Secagem ao Ar Durante 4 Horas à Temperatura Ambiente

Composições	Tempo de Contacto	Composições de Ataque			
		Água	5%NaOH	"409"	EtOH/H ₂ O
Exemplo "G"	1 minuto	Razoável	Razoável	Boa	Má
Exemplo "G"	5 minutos	Má	Má	Razoável	Má
Exemplo "G"	30 minutos	Má	Má	Razoável	Má
Exemplo "H"	1 minuto	Razoável	Razoável	Boa	Má
Exemplo "H"	5 minutos	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "H"	30 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "I"	1 minuto	Razoável	Razoável	Boa	Má
Exemplo "I"	5 minutos	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "I"	30 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "I"	1 minuto	Razoável	Razoável	Boa	Má
Exemplo "I"	5 minutos	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "I"	30 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "J"	1 minuto	Boa	Boa	Boa	Boa
Exemplo "J"	5 minutos	Razoável	Má	Má	Razoável
Exemplo "J"	30 minutos	Razoável	Má	Má	Razoável
Exemplo "K"	1 minuto	Boa	Boa	Boa	Boa
Exemplo "K"	5 minutos	Razoável	Má	Má	Razoável
Exemplo "K"	30 minutos	Razoável	Má	Má	Razoável

(cont.)

27 MAY 1991

27 MAY 1967

W. J. 1967

5

10

15

20

25

30

35

(cont.)

Exemplo	"L"	1 minuto	Razoável	Razoável	Razoável
Exemplo	"L"	5 minutos	Mã	Mã	Mã
Exemplo	"L"	30 minutos	Mã	Mã	Mã
Exemplo	"11"	1 minuto	Excelente	Excelente	Muito Boa
Exemplo	"11"	5 minutos	Excelente	Excelente	Boa
Exemplo	"11"	30 minutos	Excelente	Muito Boa	Boa
Exemplo	"13"	1 minuto	Excelente	Excelente	Boa
Exemplo	"13"	5 minutos	Excelente	Excelente	Boa
Exemplo	"13"	30 minutos	Muito Boa	Boa	Boa

63269

Ref: J-1649

Tabela XXXI: Propriedades de Resistência Pontual de Películas Formadas por
Secagem ao Ar à Temperatura Ambiente Durante 1 Semana

Composições	Tempo de Contacto	Composições de Ataque			
		Água	5%NaOH	"409"	$\frac{\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}}{2}$
Exemplo "G"	1 minuto	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "G"	5 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "G"	30 minutos	Má	Má *	Má *	Má
Exemplo "H"	1 minuto	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "H"	5 minutos	Razoável	Má	Má	Má
Exemplo "H"	30 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "I"	1 minuto	Razoável	Razoável	Razoável	Má
Exemplo "I"	5 minutos	Má	Má	Razoável	Má
Exemplo "I"	30 minutos	Má	Má	Má	Má
Exemplo "J"	1 minuto	Boa	Razoável	Razoável	Razoável
Exemplo "J"	5 minutos	Razoável	Má	Razoável	Má
Exemplo "J"	30 minutos	Má	Má *	Má	Má *
Exemplo "K"	1 minuto	Razoável	Razoável	Razoável	Razoável
Exemplo "K"	5 minutos	Razoável	Má	Razoável	Má

(cont.)

W. J. [Signature]

(*) Danificação da Película


28 AGO. 1991

1 Nas Tabelas XXX e XXXI, acima representadas, o termo "Má" significa uma deficiente resistência da película, com embranquecimento e perda de brilho; o termos "Razoável" significa que se verificou um ligei-
ro embranquecimento e perda de brilho da película; o termo "Boa" signifi-
5 ca que não se verificou embranquecimento da película mas que existiu uma certa perda de brilho; o termo "Muito Boa" significa que não se verificou embranquecimento da película e apenas se verificou uma ligeira perda de brilho; o termo "Excelente" significa que, de um modo geral não se veri-
ficou perdas de brilho nem quaisquer outras alterações visíveis na apa-
10 rência da película.

Tal como foi anteriormente mencionado, todos os Exemplos designados por letras encontram-se para além do âmbito desta invenção. Deste modo, os Exemplos "G" a "I", acima discutidos foram preparados com o objectivo de distinguir certos aspectos e propriedades da presente
15 invenção.

Um revestimento de superfície que forma ligações cruzadas produzido a partir de uma nova dispersão que exhibe estabilidade de armazenamento durante um ano ou mais foi já aqui descrita. Foram também descritos alguns métodos preferidos para a produção da nova dispersão.
20 Embora as dispersões estáveis bem assim como os métodos para a sua produção tenham sido anteriormente descritos em referência a algumas aplicações preferidas, a presente invenção não deve ser limitada a essas aplicações. Pelo contrário, uma grande variedade de métodos alternativos para a preparação das dispersões estáveis da presente invenção tornar-
25 -se-ão evidentes para os peritos neste campo, após a leitura da descrição anterior. Deste modo, tais alternativas, alterações e/ou modificações devem ser consideradas como sendo uma parte da presente invenção, uma vez que caem dentro do espírito e âmbito das reivindicações apresentadas.


23 AGO. 1961

- R E I V I N D I C A Ç Õ E S -

1a. - Método para a produção de uma dispersão volátil, que inclui componentes voláteis e que, por evaporação dos componentes voláteis, pode formar um revestimento superficial contendo ligações cruzadas, sobre um substrato à temperatura ambiente, caracterizado por compreender os seguintes passos:

combinação de um volume adequado de água desionizada para produzir um nível de "sólidos totais" variando entre 5% e 60% em peso com base no peso total da dispersão, e de preferência entre cerca de 30% e 45% em peso, cerca de 3 a 4 partes de um emulsionante não-iônico com um valor de "HLB" (Hydrophile-Lipophile Balance) de cerca de 9 a 19, cerca de 0 a cerca de 3 partes, e de preferência cerca de 0,25 parte a cerca de 1 parte de um emulsionante aniônico adequado opcional; adição de cerca de 1% a cerca de 5% em peso da quantidade de água à temperatura ambiente, de cerca de 0,5 a cerca de 1 parte de um iniciador com radicais livres, solúvel em água, e ainda de cerca de 0,3 a 0,5 parte de um agente tampão adequado;

adição à mistura aquosa volátil e contendo um agente emulsionante, sob condições reaccionais pré-determinadas de cerca de 1 a 60 partes, de preferência de cerca de 20 a 40 partes de uma mistura monomérica polimerizável, para produzir uma primeira emulsão óleo-em-água volátil, que contém partículas poliméricas com grupos pendentos epóxi-funcionais e possuindo uma temperatura de transição vítrea desde cerca de 10 graus Celcius até cerca de 120 graus Celsius, e um pH entre cerca de 3 a cerca de 9, de preferência entre 6 e 8 e mais preferencialmente entre 6,5 e 7,5, compreendendo a emulsão da mistura monomérica polimerizável nas quantidades efectivas relativas de (1) uma emulsão de monômero polimerizável contendo grupos pendentos epóxi-funcionais e (2) uma emulsão polimerizável de monômero etilenicamente insaturado seleccionado de entre o grupo constituído por um monômero aromático de monovinilideno, por um monômero de ácido carboxílico alfa-beta etilenicamente insaturado e por um monômero éster do ácido carboxílico alfa-beta etilenicamente insaturado e seus derivados monoméricos, por um monômero de vinil éster e seus derivados monoméricos, e pelas suas combinações; e

1 introdução na primeira emulsão volátil óleo-em-água de uma
segunda emulsão óleo-em-água contendo cerca de 5 a 95 partes, por 100
partes de material polimérico que forma ligações cruzadas um polímero
que tem grupos pendentes reactivos com epóxido, para produzir a disper-
5 são volátil, sendo os grupos pendentes reactivos com epóxido selecciona-
dos de entre o grupo constituído por grupos amina, grupos amida, grupos
ácido carboxílico, e suas combinações, as quantidades relativas de (1)
partículas poliméricas contendo grupos pendentes epóxi-funcionais e
(2) polímero contendo grupos pendentes epóxi-reactivos, na dispersão
10 volátil, sendo efectiva, em consequência da evaporação dos componentes
voláteis da dispersão, para permitir a formação de ligações cruzadas
entre os grupos epóxi-funcionais e grupos epóxi-reactivos à temperatura
ambiente.

15 Lisboa, 23 AGO. 1991

Por S.C. JOHNSON & SON, INC.

O AGENTE OFICIAL

VASCO MARQUES LEITE
Agente Oficial
da Propriedade Industrial
Cartório - Arco da Concelção, 3, 1.º-1100 LISBOA