



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

(21) **PI0607208-9 A2**



(22) Data de Depósito: 10/01/2006
(43) Data da Publicação: 09/02/2010
(RPI 2040)

(51) *Int.Cl.:*
C09D 5/02 (2010.01)

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA PIGMENTADA, PROCESSO DE APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO DE UM REVESTIMENTO, USO DO POLÍMERO E DO OLIGÔMERO EM COMBINAÇÃO, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DO OLIGÔMERO DE ADIÇÃO**

(30) Prioridade Unionista: 31/01/2005 GB 0501854.4

(73) Titular(es): IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC

(72) Inventor(es): DENIS MALCOLM HARVEY BOVEY,
KRISZTINA ERDELYI-BROOKS, PHILIP LOUIS TAYLOR, STEPHEN
BARRY DOWNING

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006000233 de 10/01/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/079453 de 03/08/2006

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA PIGMENTADA, PROCESSO DE APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO DE UM REVESTIMENTO, USO DO POLÍMERO E DO OLIGÔMERO EM COMBINAÇÃO, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DO OLIGÔMERO DE ADIÇÃO. A invenção refere-se a uma composição de revestimento aquosa pigmentada, que compreende: i) uma dispersão aquosa de oligômero de adição não reticulável de peso molecular médio ponderal de 5.000 a 15.000 Daltons e uma Tg Fox calculada maior que 0 °C e menor que 50 °C, ii) uma dispersão aquosa de polímero de adição de peso molecular médio ponderal maior que 53.000 Daltons, uma Tg Fox calculada maior que 10 °C e menor que 40 °C, e um diâmetro de partículas médio menor que 150 nanômetros, em que a relação de i) : ii) é de 0,25:1 a 2,70:1, com base em % em peso de sólidos na dispersão.

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA PIGMENTADA, PROCESSO DE APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO DE UM REVESTIMENTO, USO DO POLÍMERO E DO OLIGÔMERO EM COMBINAÇÃO, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DO OLIGÔMERO DE ADIÇÃO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção se refere a composições de revestimento aquosas que têm um baixo teor de solventes orgânicos voláteis (VOC). A presente invenção é particularmente preocupada com composições de revestimento arquiteturas aquosas pigmentadas que têm alto brilho e que retêm seu brilho quando secas. O termo "revestimento arquitetural" é usado neste contexto para significar revestimentos para pintura das superfícies internas e externas de estruturas, tais como edifícios, grades e pontes. Para simplicidade, tais revestimentos vão ser referidos, coletivamente, como tintas. A presente invenção também se refere a certas dispersões poliméricas e oligômeros transportados por água.

As composições de revestimento tipicamente compreendem um líquido carreador e um polímero aglutinante formador de filme juntamente com outros componentes, tais como aditivos que incluem espessadores e para tintas coloridas, naturalmente, pigmentos. O líquido carreador pode compreender água, solvente orgânico ou uma mistura de água e solvente orgânico. O polímero aglutinante pode estar na forma de uma dispersão de partículas no líquido carreador, por meio do que o polímero sai na forma particulada ou pode ser dissolvido no líquido carreador e pode ser uma solução.

Os revestimentos de alto brilho são tintas que, quando secas em uma camada sólida, têm um valor de brilho de pelo menos 75% (valores de brilho aqui são medidos em 20°, a não ser que de outra forma indicado). Tais tintas são conhecidas e são usualmente baseadas em polímeros

dissolvidos em solvente orgânico, também referido como polímeros em solução. As tintas de alto brilho típicas são baseadas em polímeros alquídicos dissolvidos em um líquido orgânico, usualmente álcool. Naturalmente, tais tintas têm um alto teor de VOC e liberam grandes quantidades de solvente orgânico na atmosfera durante o processo de pintura e subsequente secagem da tinta líquida, fazendo surgir odores desagradáveis e danos ambientais. Isto é um problema particular para tintas arquiteturas quando usadas para pintar o interior de edifícios, especialmente em espaços confinados e ambientes não ventilados. Além disso, as tintas à base de compostos alquídicos contêm secadores de metal para acelerar a auto-oxidação. O secador de metal mais comumente usado, um composto de cobalto, é agora considerado ser ambientalmente perigoso.

As tintas, especialmente aquelas adequadas para aplicação em superfícies arquiteturas, tais como edifícios, são admiradas amplamente por causa de sua superfície lisa e uniforme resultante quando a tinta líquida seca em uma camada sólida. Tal superfície é relativamente fácil de se alcançar em tintas de pouco brilho, tais como seda (brilho de cerca de 30-45% a 60°), casca de ovo (brilho de cerca de 15-25% a 60°) e tintas foscas (brilho < 10% a 85°), porque, quando seca, a superfície de tal tinta, sendo menos brilhosa, reflete somente uma pequena quantidade de luz. Conseqüentemente, o olho tem mais dificuldade de verificar defeitos. Para tintas com alto brilho, que têm superfícies que são mais refletivas, os defeitos, tais como aspereza e/ou desnivelamento, são mais fáceis de serem vistos. Assim, é mais difícil se produzir uma tinta de alto brilho do que uma tinta de pouco brilho que seja livre de defeitos; em particular para parecer lisa e homogênea.

A tinta seca pode exibir vários defeitos na superfície, principalmente surgindo durante o tempo no qual a tinta está ainda úmida ou pelo menos nos estágios mais precoces de secagem. Estes incluem buracos e crateras que são usualmente produzidas por pequenas áreas de contaminação,

tais como poeira ou óleos, no substrato sendo pintado ou na própria tinta úmida, fazendo com que a tinta líquida não fique úmida no substrato ou flua de um contaminante na superfície da tinta. Estes defeitos são usualmente superados melhorando-se a preparação do substrato e a limpeza geral na área de pintura. Tais defeitos, contudo, não são a principal preocupação da presente invenção.

Superfícies com tinta irregular são também produzidas pela ação da brocha de tinta usado para aplicar a tinta. Isto surge quando uma primeira porção de tinta com alto brilho é aplicada a um substrato por uma brocha, especialmente sobre uma grande área, tal como uma porta. Nesta situação, a primeira porção de tinta vai ter parcialmente secado antes que o pintor volte a pintar a área não pintada adjacente. Quanto maior a área a ser pintada maior o intervalo e, conseqüentemente, maior a extensão de secagem da primeira porção. Inevitavelmente, o pintor vai ter que aplicar tinta fresca sobre a primeira porção de tinta parcialmente seca, especialmente em seu perímetro, também conhecida como a área de sobreposição. A tinta parcialmente seca nesta área vai ter uma maior viscosidade do que a tinta fresca. O pintor agora enfrenta um problema de unir ou "misturar" a tinta fresca com a tinta mais viscosa parcialmente seca, de forma que a superfície pareça uniforme especialmente na área de sobreposição.

Quando o pintor aplica a tinta fresca sobre a tinta parcialmente seca usando uma brocha, a ação das cerdas da brocha perturbam a tinta parcialmente seca embaixo, a qual, sendo de alta viscosidade, não vai fluir para deixar a superfície lisa desejada. Embora a tinta fresca, por causa de sua menor viscosidade, vai fluir, ela somente espelha a superfície agora perturbada e áspera embaixo.

Alternativamente, a viscosidade da tinta fresca aplicada sobre a área de sobreposição pode aumentar muito rapidamente conforme o carreador líquido se difunde dela e para a tinta embaixo, tornando impossível

se alcançar um acabamento uniforme. Em qualquer caso, para uma dada tinta, há uma quantidade máxima de tempo em que um pintor pode deixar antes de voltar a pintar sobre a área de sobreposição enquanto se alcança um acabamento aceitavelmente uniforme, e isto é conhecido como o tempo de abertura ou tempo de folga.

Claramente, um tempo de abertura longo é preferido quando o pintor tiver mais tempo antes de ele ter que voltar para unir ou "misturar" a tinta fresca com a tinta aplicada anteriormente. Para tintas com alto brilho conhecidas baseadas em polímeros em solução, os tempos de abertura tendem a ser de cerca de 20 minutos. Contudo, tais tintas têm a desvantagem de produzir altas emissões de solvente orgânico, que não somente tenham odores desagradáveis, mas sejam também considerados como sendo prejudiciais à saúde, particularmente quando usados durante longos períodos. Os tempos sem pegajosidade de tais tintas, quando medidos pelo tempo de secagem com areia são também longos em cerca de 4 horas. O teste de secagem com areia é uma medida do tempo além do qual a tinta não mais fica pegajosa no toque. Os tempos sem pegajosidade curtos são preferidos.

Em adição, estas tintas de alto brilho conhecidas baseadas em polímeros alquídicos se baseiam na reticulação por auto-oxidação para completar o processo de endurecimento e produzir o revestimento sólido final. Isto é um processo vagaroso que envolve a difusão de oxigênio da atmosfera para o filme de tinta líquido. Conseqüentemente, a tinta, uma vez aplicada a um substrato, não pode ser novamente revestida por 16 horas. Isto é porque o solvente no segundo revestimento de tinta parcialmente dissolve o primeiro revestimento, fazendo com que ele intumesça e borbulhe. Além disso, tais tintas baseadas em compostos alquídicos também se tornam bem amareladas quando elas envelhecem, especialmente em áreas acesas. Isto é particularmente problemático em cores branca e pastel.

As tintas com pouco VOC baseadas em dispersões de

polímeros alquídicos em um líquido carreador aquoso são também conhecidas. Elas têm as mesmas desvantagens que as tintas alquídicas transportadas por solvente.

5 As tintas com pouco VOC, transportadas por água, baseadas em polímeros de dispersão com alto peso molecular, são também conhecidas. Contudo, mesmo os mais brilhosos destes têm pouco brilho de cerca de 60 a 65% (medido a 20°) e têm tempos de abertura inaceitavelmente curtos de somente 3 a 4 minutos. Os tempos de abertura curtos surgem porque os polímeros de tais tintas são particulados. Conseqüentemente, quando a tinta
10 seca em uma superfície e o meio aquoso começa a evaporar, a fração do volume do polímero aumenta, com um aumento associado, mas pequeno, na viscosidade. Conforme a evaporação continua, a fração do volume continua a aumentar, alcançando um ponto onde as partículas dispersadas se tocam. Quando isto ocorre, a viscosidade da tinta de secagem aumenta muito com
15 pequenos aumentos nos sólidos até uma extensão em que se torna impossível se misturar a tinta fresca com a tinta anteriormente aplicada.

Em tintas com alto brilho baseadas em polímeros dissolvidos em líquido carreador, o aumento de viscosidade na secagem é muito menos rápido pois não há partículas poliméricas. É por esta razão que os tempos de
20 abertura são tipicamente mais longos em tintas baseadas com polímeros em solução.

As tintas com alto brilho transportadas por água para uso arquitetural são também conhecidas. A Patente U.S. 5.422.394 descreve uma tinta baseada em um polímero em solução acrílica auto-oxidável, com a
25 capacidade auto-oxidativa sendo fornecida por grupos alila. Estes têm bons tempos de folga de cerca de 15 minutos e alto brilho de 80 a 85%. Contudo, a resistência à água destas tintas é inaceitavelmente baixa, especialmente nos primeiros dias após a aplicação.

Isto é porque leva tempo para que a auto-oxidação forme

reticulações suficientes para aumentar o peso molecular do polímero acrílico para convertê-lo em um polímero insolúvel que não vai ser afetado pela água. Adicionalmente, a parte alila não é muito robusta com relação à velocidade de reticulação.

5 Mais recentemente, o pedido de patente internacional WO 03/082999 descreve formulações de tinta transportadas por água compreendendo uma mistura de um oligômero de baixo peso molecular não reticulável e um polímero disperso de alto peso molecular. O objeto é
10 fornecer composições de revestimento de tempos de abertura melhorados, pelos quais entende-se mais que 20 minutos. Os oligômeros de vários tipos são descritos incluindo vinil, poliéster, poliuretano e oligômeros hiper-ramificados. Os polímeros de dispersão de alto peso molecular são também descritos.

Foram agora verificadas deficiências com as composições de
15 revestimento baseadas nos polímeros de dispersão e em oligômeros de vinila não reticuláveis da WO 03/082999. A principal deficiência é que o brilho de tais composições quando pigmentadas, por exemplo, o Exemplo de Tinta 4 descrito na WO 03/082999, é abaixo de 75%, o que é inaceitável pelos
20 consumidores que preferem a superfície altamente refletiva de tinta com alto brilho. Isto é admitido devido à incompatibilidade do polímero e do oligômero usado no exemplo. Além disso, embora o Exemplo de tinta 4 fornece tempos de abertura maiores que 20 minutos, o filme de tinta permanece pegajoso por períodos prolongados de tempo e é macio mesmo quando completamente seco.

25 Assim, embora os tempos de abertura de 20 minutos e mais sejam alcançáveis usando o ensinamento da WO 03/082999, os filmes finais pegajosos macios e com pouco brilho que resultam têm muitas deficiências sérias. Isto é particularmente assim no campo de tintas arquiteturas onde as tintas são aplicadas e devem desenvolver suas propriedades finais em

temperatura ambiente. De fato, as deficiências são tão significativas que as tintas não são adequadas para uso como revestimentos decorativos e/ou protetores. Estes problemas não são englobados pela WO 03/082999. Contudo, permanece uma necessidade por tintas transportadas por água com poucos VOC e alto brilho que seque rapidamente e tenham dureza adequada, especialmente no campo de tintas arquiteturais.

Além disso, foi agora estabelecido que, inesperadamente, não é necessário ter os tempos de folga de tintas com alto brilho transportadas por solvente existentes, tais como aquelas baseadas em compostos alquídicos. De fato, com tintas de alto brilho transportadas por água e com pouco VOC da presente invenção, os tempos de folga de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos e nunca mais que 15 minutos, medidos pelo método descrito abaixo, são aceitáveis. Estes têm vantagens sobre tempos de folga de pelo menos 20 minutos encontrados em formulações transportadas por água com pouco VOC descritas na WO 03/082999, quando um melhor equilíbrio de propriedades de tinta seca final é alcançado. Em particular, os tempos de folga de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos permitem uma superfície lisa, uniforme e dura a ser alcançada enquanto se mantém o tempo livre de pegajosidade, quando medido pelo teste de secagem com areia descrito abaixo, para menos que cerca de 200 minutos.

A descrição de WO 03/082999 revela somente uma forma de realização, conhecida como Exemplo de Tinta 4 naquele documento, de uma tinta baseada em oligômero de vinila e é silente sobre como se selecionar o oligômero e o polímero dispersado de forma a alcançar alto brilho, e tempos livres de pegajosidade curtos e um revestimento seco duro.

Foi agora produzida uma tinta transportada por água melhorada que supera as deficiências severas das tintas transportadas por água da técnica anterior e que tem excelentes propriedades globais.

Com isso, é fornecida uma composição de revestimento

aquosa pigmentada que compreende:

i) uma dispersão aquosa de oligômero de adição não reticulável de peso molecular médio ponderal de 5000 a 15000 Daltons e uma Tg Fox calculada maior que 0°C e menor que 50°C,

5 ii) uma dispersão aquosa de polímero de adição de peso molecular médio ponderal maior que 53.000 Daltons, uma Tg Fox calculada maior que 10°C e menor que 40°C e um diâmetro de partículas médio menor que 150 nanômetros,

10 em que a relação de i) : ii) é de 0,25:1 a 2,70:1, com base em % em peso de sólidos na dispersão.

Preferivelmente, a composição de revestimento tem um tempo de abertura de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos e nunca mais que 15 minutos, e, quando seca, tem um brilho medido de pelo menos 75%. Isto permite uma superfície de tinta com alto brilho lisa a ser alcançada sem requerer grande
15 habilidade ou velocidade pelo pintor. Mais preferivelmente, o brilho é de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos, e ainda mais preferivelmente de 6 ± 1 a 10 ± 3 minutos.

É vantajoso que a composição de revestimento seca tenha outras propriedades de tempo de secagem com areia menor ou igual a 200 minutos e uma dureza de pelo menos 30 segundos.

20 Preferivelmente, a dureza da tinta seca, quando medida pelo método descrito abaixo, é de 30 a 200 segundos, ainda mais preferivelmente de 35 a 150 segundos, e, mais preferivelmente, de 40 a 150 segundos. Um valor de dureza acima de 30 segundos significa que a tinta seca é dura o bastante para suportar o manuseio sem sentir macio ou ser danificado.

25 Preferivelmente, o tempo de secagem com areia da composição de revestimento é menor que 200 minutos, mais preferivelmente menor que 170 minutos, e mais preferivelmente de 50 a 170 minutos. Os tempos de secagem com areia curtos são preferidos pois a tinta é menos provavelmente danificada por, por exemplo, contato adicional com uma

pessoa ou objeto, ou, na verdade, poeira da atmosfera na tinta.

Os pigmentos adequados incluem pigmentos orgânicos, tais como ftalocianinas, azos, quinacidonas; e pigmentos inorgânicos, tais como negros de fumo, óxidos de ferro e dióxido de titânio. Os diâmetros de partícula médios das partículas de pigmento podem ser de até 20 microns, mais preferivelmente de até 10 microns. Os diâmetros de partículas acima de 20 microns podem reduzir o brilho da tinta seca.

A composição de revestimento pode também conter ingredientes selecionados do grupo que consiste de pigmentos, cargas, ceras, extensores, modificadores de reologia, dispersantes, auxiliares de fluxo e biocidas.

O tempo de abertura é preferivelmente pelo menos 7 minutos e menor que 10 minutos, ainda mais preferivelmente, é de 8 a 10 minutos. As tintas com tempos de abertura maiores que cerca de 10 minutos tendem a ter tempos livres de pegajosidade muito longos e são, assim inaceitáveis pelos usuários.

Preferivelmente, o brilho é de 75 a 100%, mais preferivelmente de 78 a 100%, e, mais preferivelmente de 80 a 100%.

Por aquoso entende-se que o líquido carreador tem pelo menos 50% em peso de água, e o restante sendo solvente orgânico. Preferivelmente, o solvente orgânico é compatível com a água e ainda mais preferivelmente ele é solúvel na água nas quantidades usadas, pois ele tende a produzir uma estabilidade melhorada, especialmente estabilidade de viscosidade, quando armazenado por períodos prolongados de tempo. Os exemplos de solventes orgânicos adequados incluem álcoois, glicóis, álcoois de éster, álcoois de éter e os ésteres de álcoois de éter, por exemplo, n-butanol, propileno glicol, álcool benzílico, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-dimonoisobutirato, propileno glicol monometil, monoetil, monopropil monobutil éter, dietileno glicol, dipropileno glicol, dipropileno glicol metil

éter, dietileno glicol etil éter e 1-metoxi-2-hidroxi propano.

Os solventes preferidos incluem metil di-propoxal e Texanol, um álcool de éster, pois eles ajudam na aglutinação das partículas de polímero e de oligômero, particularmente as partículas de polímero.

5 É benéfico para o usuário e para o ambiente que se minimize a quantidade de solvente orgânico e, então, o VOC na tinta. Preferivelmente, o teor de solvente orgânico do líquido carreador é de 0 a 49%, mais preferivelmente de 0 a 25%, ainda mais preferivelmente de 0 a 15% e, mais preferivelmente, de 0 a 10%.

10 Por dispersão aquosa entende-se que o polímero e o oligômero existem como partículas na fase aquosa.

A relação do oligômero para o polímero calculada em um % em peso de sólidos na dispersão é de 0,25:1 a 2,70:1, mais preferivelmente de 0,30:1 a 2,70:1, ainda mais preferivelmente de 0,43:1 a 2,33:1 e mais
15 preferivelmente de 0,8:1 a 1,30:1. Abaixo de uma relação de 0,25:1, o tempo de abertura se torna inaceitavelmente baixo, enquanto que acima de uma relação de 2,70:1, o brilho diminui rapidamente.

Por polímero de adição e oligômero de adição entende-se que o polímero e o oligômero são derivados de monômeros etilenicamente insaturados polimerizáveis por radicais livres. Exemplos de tais monômeros etilenicamente insaturados adequados incluem ésteres de ácido (met)acrílico, amidas e nitrilas, monômeros de vinila e ésteres de vinila.
20

Os agentes de transferência de cadeia, tais como os mercaptanos, podem ser usados para controlar o peso molecular do polímero e do oligômero. Os mercaptanos adequados incluem n-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, n-hexadecil mercaptano e t-dodecil mercaptano.
25

O uso da nomenclatura de (met)acrilato para representar acrilato e metacrilato, exemplos de ésteres de ácido acrílico e ésteres de ácido metacrílico são ésteres de alquil, preferivelmente (met)acrilato de

metil, (met)acrilato de propil, (met)acrilato de butil, (met)acrilato de 2-etil hexil e (met)acrilato de alcoxi poli(oxietileno). Pequenas quantidades de monômeros acrílicos, tais como ácido metacrílico, ácido acrílico, anidrido succínico e anidrido maleico podem também ser usadas sozinhas ou em
5 combinação. Os monômeros com funcionalidade hidroxil, tais como (met)acrilato de hidroxil etil e (met)acrilato de hidroxil isopropil, podem ser incluídos também, embora cuidado deva ser tomado quando se fabrica oligômeros contendo tais monômeros, pois incrustação e instabilidade no reator podem resultar.

10 Exemplos de monômeros de vinila adequados incluem estireno e alfa metil estireno, propionato de vinila, butirato de vinila, acetato de vinila e versatato de vinila. Preferivelmente, o polímero e o oligômero de adição são derivados dos ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico e, opcionalmente, estireno e/ou seus derivados.

15 Ainda mais preferivelmente, o oligômero contém ácido metacrílico e/ou ácido acrílico e, mais preferivelmente, contém ácido metacrílico, pois ácido acrílico tende a produzir um oligômero solúvel em água que reduz a resistência à água da tinta seca. A quantidade preferida de ácido é de 4 a 8% em peso dos monômeros de oligômero totais, que é
20 equivalente a um valor ácido (AV) de cerca de 22 a 55 mg de KOH/g de oligômero. Ainda mais preferivelmente, o AV é de 30 a 45 mg de KOH/g, e, mais preferivelmente, de 35 a 45 KOH/g. Em AV maior que cerca de 55, a sensibilidade à água da tinta é inaceitavelmente pobre e, abaixo de cerca de 25, o brilho da tinta é fraco.

25 O ácido é preferivelmente pelo menos parcialmente neutralizado com uma base neutralizante. As bases adequadas incluem os hidróxidos de metal alcalino, tais como hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. Mais preferivelmente, as bases orgânicas são usadas, tais como dimetil amino etanol, trietialamina e amônia. Opcionalmente, a neutralização

pode ser realizada em uma temperatura elevada, pois esta resulta em uma estabilidade de viscosidade melhorada e em uma tinta seca final mais uniforme do que quando neutralizada a frio.

5 As tintas baseadas em oligômeros contendo metoxi (polietileno glicol)_n metacrilato (abreviado como MeO(PEG)_n MA), onde n é o peso molecular da porção polietileno glicol e é tipicamente de 350 a 2000 Daltons, tendem a ter brilho inaceitavelmente baixo. Preferivelmente, o oligômero compreende menos que 5% em peso de MeOPEGMA e, mais preferivelmente, é livre de MeOPEGMA.

10 A temperatura de transição vítrea, ou Tg, do polímero de adição pode ser variada por copolimerização de monômeros de Tg apropriada. Preferivelmente, o polímero de adição tem uma Tg Fox calculada entre 20 e 40°C, mais preferivelmente de 25 a 35°C. Na Tg de 10°C e menor, a tinta tem um tempo livre de pegajosidade inaceitavelmente longo e também
15 resistência à água inadequada, enquanto que uma Tg de cerca de 40°C e acima resulta em um acabamento de superfície inaceitavelmente áspero quando o primeiro revestimento completamente seco é revestido novamente com um segundo revestimento da tinta.

O polímero de adição preferivelmente tem um peso molecular
20 médio ponderal medido de cerca de 53.000 a 1.000.000 Daltons, mais preferivelmente de 53.000 a 500.000 Daltons, ainda mais preferivelmente de 53.000 a 250.000 Daltons, e, mais preferivelmente, de 53.000 a 220.000 Daltons. Abaixo de 53.000 Daltons, a tinta resultante é inaceitavelmente pobre para resistência de bloco.

25 Os pesos moleculares de polímero acima com cerca de 1.000.000 são difíceis de serem medidos precisamente, pois é freqüentemente difícil se encontrar solventes capazes de dissolver polímeros de tal peso molecular alto. Freqüentemente, a fração do polímero com maior peso molecular, insolúvel, é filtrada antes de ser medida, levando a pesos

moleculares artificialmente baixos sendo medidos.

O diâmetro de partículas médio da dispersão do polímero de adição é preferivelmente de 10 a 150 nanômetros, mais preferivelmente, de 50 a 135, e, mais preferivelmente, de 80 a 125. Acima de 150 nanômetros, o brilho cai para menos de 75%.

O oligômero de adição não reticulável preferivelmente tem um peso molecular médio ponderal de 7500 a 12500 Daltons, mais preferivelmente de 8500 a 11500 Daltons, e, mais preferivelmente, de 9000 a 11000 Daltons. Acima de cerca de 15000 Daltons, o brilho da tinta cai para menos de 75%. Abaixo de cerca de 5000 Daltons, o oligômero tende a permanecer pegajoso, independentemente do Tg Fox calculado. Embora não se deseje estar limitado por isto, entende-se que isto é porque quando o peso molecular diminui o peso molecular verdadeiro do oligômero é significativamente menor do que a Tg Fox. Além disso, de forma a se alcançar tal peso molecular, a quantidade do agente de transferência de cadeia de mercaptano que sobra da etapa de polimerização é suficiente para criar maus cheiros na tinta. Isto a torna não atraente para os usuários, especialmente quando a tinta deve ser aplicada no interior de um edifício ou de qualquer outro espaço pouco ventilado.

A Tg Fox calculada do oligômero deve ser maior que 0°C e menor que 50°C, preferivelmente de 10 a 40°C, mais preferivelmente de 10 a 30°C e, mais preferivelmente, de 15 a 25°C. Na Tg de 0°C, a tinta tem um tempo livre de pegajosidade inaceitavelmente longo e a 50°C e acima o brilho é inaceitavelmente baixo.

A dispersão do polímero de adição pode ser preparada por processos de polimerização conhecidos. Preferivelmente, o processo de polimerização por emulsão conhecido usando um iniciador de polimerização solúvel em água e tipicamente um tensoativo iônico e/ou não-iônico. Mais preferivelmente, um processo de semente e alimentação é usado. Isto requer

uma primeira pequena porção dos monômeros tipicamente compreendendo cerca de 5% dos monômeros totais (usualmente conhecidos como os monômeros de semente) a ser polimerizada durante um curto período de alguns 15 minutos. Isto é seguido por polimerização dos monômeros restantes (os monômeros de alimentação) que podem ser de diferentes composições monoméricas à semente. Os monômeros de alimentação são geralmente polimerizados durante um tempo mais longo. Opcionalmente, os monômeros podem ser emulsificados em água na presença de um tensoativo para produzir uma emulsão de monômeros dispersos em água antes da adição ao vaso de reação.

Exemplos adequados de inibidores de polimerização solúveis em água incluem persulfato de amônio, persulfato de sódio, persulfato de potássio, com os peróxidos incluindo peróxido de hidrogênio, hidroperóxido de t-butil. Os sistemas iniciadores de redox também podem ser usados. Exemplos adequados incluem peróxido de hidrogênio e ácido ascórbico, hidroperóxido de t-butil e ascorbato de sódio, persulfato de amônio e metabissulfito de sódio ou formaldeído de sulfoxilato de sódio. Opcionalmente, sais de metal, tais como cobre e ferro, podem ser adicionados.

A polimerização é realizada aumentando-se a temperatura do vaso de reação acima daquela da temperatura de decomposição do iniciador. Temperaturas de 30 a 98°C são preferidas. Quando um sistema iniciador redox for usado, especialmente na presença de um metal adequado, as menores temperaturas são favorecidas. Quando a polimerização for efetuada por decomposição térmica do iniciador de polimerização, maiores temperaturas da faixa são preferidas.

O processo e os ingredientes usados para fazer o polímero de adição são também adequados para a fabricação do oligômero. Contudo, no caso do oligômero, é preferível que os monômeros a serem polimerizados

sejam formados em uma emulsão antes da polimerização. Isto é usualmente realizado em um vaso separado do reator de polimerização. Agitação intensa é requerida, a qual pode ser fornecida por um emulsificante mecânico, tal como um Silverson (disponibilizado pela Silverson Machines Ltd, Chesham) ou, alternativamente, um Sonolator (disponibilizado pela Sonic Corp, Connecticut, USA) pode ser usado, o qual emprega ultra-som para gerar o alto cisalhamento necessário. Opcionalmente, uma pequena quantidade de um material hidrofóbico, tal como hexadecano ou óleo de feijão-soja, pode ser adicionada aos monômeros antes da emulsificação. A presença de tal material melhora a estabilidade da emulsão de monômero. Isto resulta em menos incrustação no reator durante a polimerização do oligômero.

Em um segundo aspecto, a presente invenção fornece um método de fabricação do oligômero de adição da reivindicação 1 que compreende as etapas de fabricação de um monômero em emulsão de água por:

- i) misturação dos monômeros, água e tensoativo e material opcionalmente hidrofóbico para formar uma mistura,
- ii) exposição da mistura de i) a um alto cisalhamento usando um meio de agitação intensa para formar um monômero em emulsão de água,

e fazendo com que os monômeros polimerizem e formem a dispersão de oligômero de adição.

Preferivelmente, a mistura de i) contém material hidrofóbico, pois este produz uma dispersão de oligômero mais estável.

Em um terceiro aspecto, a presente invenção fornece o uso do polímero e do oligômero definidos na reivindicação 1 para produzir uma composição de revestimento que tem um tempo de abertura de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos e nunca mais que 15 minutos, e, quando seca, tem um brilho medido de 75%. Preferivelmente, o tempo de abertura é de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos, e

mais preferivelmente de 6 ± 1 a 10 ± 3 minutos.

Em um quarto aspecto, a presente invenção fornece um processo de aplicação a um substrato de um revestimento da presente invenção e fazendo com que ou deixando o dito revestimento secar para
5 formar uma camada sólida com um brilho de pelo menos 75%.

Exemplos

A presente invenção vai agora ser ilustrada pelos seguintes exemplos. Os seguintes ingredientes foram usados na preparação dos exemplos.

10 Rhodafac RK500 e RS710 são disponibilizados pela Rhodia Genorazzo S.p.A, Milão, Itália.

Rocima V189 é disponibilizado pela Thor UK Ltd.

Hidroperóxido de t-butil é disponibilizado pela Elf Atochem UK Ltd.

15 Formaldeído sulfoxilato de sódio é disponibilizado pela Bruggeman Chemicals.

AMPS 2405 é disponibilizado pela Lubrizol UK Ltd.

Óleo de feijão-soja é disponibilizado pela Seators Ltd, UK.

Emulsogen EPA 1954 é disponibilizado pela Clariant, UK.

20 Orotan 681 e Acrisol RM 2020 são disponibilizados pela Rohm and Haas (UK) Ltd.

Tego foamex 1488 é disponibilizado pela Tego Chemicals.

Empimin OT75 é disponibilizado pela Albright and Wilson, UK.

25 Tióxido TR 52 é disponibilizado pela Huntsman Corporation Europe.

Preparação de uma dispersão aquosa de Polímero

Exemplo PoI 1

Um frasco de fundo liso de 2 l foi equipado com um agitador,

purga de nitrogênio, condensador de água e portas adequadas para medir as adições. Uma carga aquosa de 550,90 g de água desmineralizada foi adicionada ao frasco, seguida por 27,91 g de solução de tensoativo de semente (consistindo de 5,39 g de Rhodafac RS710, 21,57 g de água desmineralizada e 0,95 g de solução de amônia). A temperatura do conteúdo foi aumentada para 80°C usando o banho de água. Quando o conteúdo alcançou 80°C, 13,96 g de uma mistura de monômero de semente (consistindo de 4,47 g de estireno, 4,38 g de metacrilato de metil, 4,61 g de acrilato de butil e 0,50 g de ácido metacrílico) foram adicionados ao frasco.

10 A temperatura foi mantida em 80°C por 10 minutos quando 19,62 g da solução iniciadora de semente (consistindo de 0,82 g de persulfato de sódio dissolvido em 18,80 g de água desmineralizada) foram adicionados. Após 10 minutos, a temperatura foi aumentada para 85°C durante 15 minutos. Quando a temperatura de cura foi alcançada, 544,39 g da mistura de

15 monômero de alimentação (consistindo de 174,20 g de estireno, 170,94 g de metacrilato de metil, 179,65 g de acrilato de butil e 19,6 g de ácido metacrílico) foram alimentados durante 3 horas em uma taxa constante. 41,86 g de solução de tensoativo (consistindo de 8,09 g de Rhodafac RS710, 32,35 g de água desmineralizada e 1,42 g de amônia) foram adicionados em

20 co-corrente à alimentação de monômero em uma taxa constante. Ao mesmo tempo foram adicionados 78,47 g da solução iniciadora de alimentação (3,28 g de persulfato de sódio dissolvido em 75,19 g de água desmineralizada), mas durante 3,5 horas. Quando esta adição estava completa, a temperatura da dispersão foi reduzida para 60°C, após o que 4,68 g de uma carga de

25 absorção (consistindo de 0,78 g de t-butil hidroperóxido de sódio dissolvido em 3,90 g de água desmineralizada) foram adicionados. Após 5 minutos, 9,97 g de uma outra carga de absorção (consistindo de 0,78 g de formaldeído sulfoxilato de sódio dissolvido em 8,19 g de água desmineralizada) foram adicionados durante 15 minutos. A temperatura foi mantida em 60°C por

outros 15 minutos no final da adição, após o que 6,76 g de amônia (35% em vol) foram adicionados. A dispersão foi então resfriada até 30°C e um biocida (Rocima V189) foi adicionado para protegê-la contra o crescimento de microorganismos.

- 5 Tg = 30°C
 Diâmetro de partícula médio de 107 nanômetros
 Peso molecular médio ponderal (PM) de 156.000 Daltons.

Exemplos Pol 2-4

Efeito de peso molecular

- 10 Estes exemplos foram feitos de acordo com o mesmo processo e os mesmos ingredientes do Exemplo Pol 1, a não ser a mistura monomérica usada, em uma base de % em peso, que foi como descrito abaixo. O agente de transferência de cadeia, n-octil mercaptano, foi usado para modificar o peso molecular.

15	Exemplo	St	MMA	BA	MAA	POM	PM
	Pol5	40	19,8	34,3	5,8	0,1	122.000
	Pol6	39,8	19,7	34,2	5,8	0,5	53.000
	Pol7	39,6	19,6	34,2	5,8	1,0	31.000

St = estireno - MMA = metacrilato de metil - BA = acrilato de butil

- 20 MAA = ácido metacrílico - POM = n-octil mercaptano

 O peso molecular médio ponderal foi medido de acordo com o método descrito abaixo.

 Os Exemplos Pol 2-4 tinham Tg = 30°C e os diâmetros médios de partículas de 100-120 nanômetros.

- 25 **Exemplos Pol 5-7**

Efeito de Tg

 Estes exemplos foram feitos de acordo com o mesmo processo e com os mesmos ingredientes do Exemplo Pol 1, a não ser a mistura monomérica usada, em uma base de % em peso, que foi como descrito

abaixo.

Exemplo	St	MMA	BA	MAA	Tg
Pol5	35,0	15,7	45,7	3,6	10°C
Pol6	35,0	22,0	39,4	3,6	20°C
5 Pol7	35,0	33,0	28,4	3,6	40°C

Os Exemplos Pol 5-7 tinham PM de 149.000 - 195.000 e os diâmetros médios de partículas de 100-120 nanômetros.

Exemplos Pol 8 e 9

Efeito do diâmetro de partículas médio

- 10 O tamanho das partículas da dispersão polimérica foi variado alterando-se o tensoativo e a relação de monômero de semente para monômero de alimentação. Um tensoativo diferente foi usado, isto é Rhodafac RK 500 ao invés do Rhodafac RS 710 usado no Pol 1.

- 15 Ambas as variantes tinham a seguinte composição monomérica calculada em uma base % em peso:

St	MMA	BA	MAA
35,0	27,6	33,8	3,6

A Tg foi 30°C.

Exemplo Pol 8

- 20 Um vaso de reação de 2 litros foi equipado com um agitador, purga de nitrogênio, condensador de água e portas adequadas para medir as adições. Uma carga aquosa de 662,7 g de água desmineralizada foi adicionada ao vaso, seguida por 2,1 g de solução de tensoativo de semente Rhodafac RK500 e solução tampão (consistindo de 1,68 g de fosfato de
- 25 sódio hepta-hidratado e 12,6 g de água desmineralizada). A temperatura do conteúdo foi aumentada para 75°C usando o banho de água. Quando o conteúdo alcançou 75°C, 30,1 g de uma mistura de monômero de semente (consistindo de 10,5 g de estireno, 8,3 g de metacrilato de metil, 10,2 g de acrilato de butil e 1,1 g de ácido metacrílico) foram adicionados ao vaso. A

temperatura foi mantida em 75°C por 10 minutos, quando 8 g da solução iniciadora (consistindo de 2,1 g de persulfato de sódio e 5,9 g de água desmineralizada) foram adicionados. A mistura foi mantida em 75°C por 15 minutos, quando 571,9 g da mistura de monômero de alimentação (consistindo de 200,2 g de estireno, 157,8 g de metacrilato de metil, 193,3 g de acrilato de butil e 20,6 g de ácido metacrílico) e 63,8 g de solução de tensoativo (consistindo de 14,42 g de AMPS 2405 (2-acrilamido-2-metilpropano sulfonato de sódio), 9,38 g de Rhodafac RK500 e 40 g de água desmineralizada) foram alimentados simultaneamente durante 3 horas.

Quando esta adição estava completa, a temperatura da dispersão foi mantida em 75°C por 10 minutos, após o que 10,1 g de uma carga de absorção (consistindo de 0,3 g de formaldeído sulfoxilato de sódio e 9,8 g de água desmineralizada) foram adicionados. Após 10 minutos, 10,2 g de uma outra carga de absorção (consistindo de 0,4 g de hidroperóxido de t-butil e 9,8 g de água desmineralizada) foram adicionados. Após um adicional de 10 minutos, uma carga de absorção final de 10,1 g (consistindo de 0,3 g de formaldeído sulfoxilato de sódio e 9,8 g de água desmineralizada) foi adicionada. A temperatura foi mantida em 75°C por outros 15 minutos no final da adição, após o que a dispersão foi então resfriada até 30°C e 7 g de solução de amônia concentrada (35% de concentração) foram adicionados, seguida por um biocida (Rocima Product V189, 1,54 g dissolvidos em água desmineralizada) para protegê-la contra o crescimento de microorganismos.

O diâmetro de partícula médio foi 252 nanômetros.

Exemplo Pol 9

Uma segunda variante de tamanho de partículas (R10934/53, PS = 179 nm) foi feita de acordo com o processo e a receita do Pol 8, com a exceção de que 60,2 g de carga de monômero semente foram usados e 541,8 g de alimentação de monômero.

O diâmetro de partícula médio foi 179 nanômetros.

Preparação de uma dispersão aquosa de oligômero

Exemplo Olig 1

Um frasco de fundo plano de 2 l foi equipado com um agitador, uma purga de nitrogênio, um condensador de água e portas adequadas para medir adições. Uma carga aquosa de 297,72 g de água foi adicionada ao frasco, seguida por 3,88 g de Emulsogen EPA 1954 e aquecida até 50°C usando um banho de água. Durante o período de aquecimento, uma emulsão de alimentação de monômero foi preparada pela adição de 239,00 g de acrilato de butila, 310,70 g de metacrilato de metila, 35,07 g de ácido metacrílico, 17,98 g de n-octil mercaptano e 11,74 g de óleo de feijão-soja a 432,54 g de água, na qual foram dissolvidos 51,41 g de tensoativo Emulsogen EPA 1954. A mistura foi emulsificada usando um emulsificante de Silverson por cerca de 8 minutos. Quando a carga aquosa alcançou 50°C, uma carga iniciadora (de 2,41 g de hidroperóxido de t-butil) foi adicionada ao frasco e, após 10 minutos, a emulsão de alimentação de monômero foi adicionada em uma taxa uniforme durante 3 horas. Uma alimentação de ativador separada (consistindo de 0,70 g de ascorbato de sódio em 68,95 g de água) foi adicionada com co-corrente. A temperatura foi mantida em 50°C por todas as alimentações. Quando as alimentações estavam completas, a dispersão de oligômero resultante foi mantida a 50°C por outros 15 minutos, após o que uma carga de ativador (consistindo de 0,23 g de ascorbato de sódio em 23,17 g de água) foi adicionada. Após 1 hora a 50°C, a dispersão de oligômero foi resfriada a 35°C e uma solução biocida (consistindo de 1,50 g de Rocima V189 dissolvido em 3,00 g de água) foi adicionada. A dispersão foi filtrada antes do uso.

$T_g = 20^\circ\text{C}$

O diâmetro de partícula médio foi 110 nanômetros.

O peso molecular médio ponderal foi 10.500 Daltons.

Exemplos Olig 2-5**Efeito do peso molecular**

Os Exemplos Olig 2-6 foram feitos de acordo com o mesmo processo e a mesma receita usados para o Olig 1, a não ser a quantidade de n-octil mercaptano (em gramas) que foi variada como indicado abaixo para ajustar o peso molecular.

	POM	peso molecular
Olig 2	30,00	6.300
Olig 3	13,58	13.600
10 Olig 4	9,12	19.700
Olig 5	4,53	42.000

O diâmetro médio de partículas dos Exemplos Olig 1-5 foi de 105 a 115 nanômetros.

Todos tinham uma Tg Fox de 20°C.

Exemplos Olig 6-10**Efeito da Tg**

Os Exemplos Olig 6-9 foram feitos de acordo com o mesmo processo e com a mesma receita usados para o Olig 1. A quantidade relativa dos monômeros acrílicos usados na emulsão de alimentação de monômero, em uma base % em peso, foi variada como descrito abaixo, de forma a ajustar a Tg.

	MMA	BA	MAA	Tg
Olig 6	40,9	53,1	6,0	0°C
Olig 7	47,0	47,0	6,0	10°C
25 Olig 8	58,9	35,1	6,0	30°C
Olig 9	64,2	29,8	6,0	40°C
Olig 10	69,3	24,7	6,0	50°C

Os pesos moleculares médios ponderais dos Exemplos Olig 6-9 foram de 10.000 a 11.500 Daltons e o tamanho de partículas de 105 a 115

nanômetros.

Preparação da Tinta

Exemplo P1

Uma tinta foi feita com base no polímero, Pol 1, e no oligômero, Olig 1, usando o seguinte processo.

Estágio 1 - Preparação de Base mãe

Água (9,96 g) foi colocada em um recipiente de metal de meio litro, seguido por Rocima V189 (1,0 g), Orotan 681 (6,4 g), Tego Foamex 1488 (1,2 g), Metil Di-propoxal (13,16 g), Texanol (6,85 g), e Empimin OT75 (0,40 g). Este foi agitado a 500 rpm por aproximadamente 5 minutos usando um dispersador de alta velocidade equipado com uma lâmina Cowles. Tióxido TR52 (112,47 g) foi adicionado vagarosamente ao vaso e a velocidade do agitador gradualmente aumentada até 2000 rpm. Acrysol RM 2020 (10,76 g) foi então adicionado ao vaso e a mistura agitada por 15 minutos a 2000 rpm.

Estágio 2 - Composição da Tinta

O Polímero, Pol 1 (157,70 g) e o oligômero, Olig 1 (171,30 g), foram colocados em um recipiente de metal de 1 litro e agitados usando um agitador de pá em cerca de 300 rpm. Uma solução de amônia (35% em água) foi adicionada em gotas com agitação a cerca de 400 rpm para levar o pH para entre 7 e 8. Base mãe do Estágio 1 (162,20 g) foi adicionado ao recipiente e agitado na mesma velocidade. Propileno glicol (7,10 g) e água (11,60 g) foram adicionados, e a mistura agitada por 10 minutos a cerca de 700 rpm.

A viscosidade da tinta foi medida a 10.000 s⁻¹ usando um cone ICI e um viscosímetro de placa (disponibilizado pela REL Ltd, Middlesex, UK) à temperatura ambiente e foi verificada ser 0,3 Pa.s.

Outras tintas

Outras tintas, P2-P25, foram feitas seguindo o processo e a

receita de P1, mas substituindo-se o polímero e o oligômero com as variantes, e na relação indicada.

	Tinta	oligômero	polímero	relação (Olig:Pol)
5	P2	Olig 1	Pol 2	1:1
	P3	Olig 1	Pol 3	1:1
	P4	Olig 1	Pol 4	1:1
	P5	Olig 1	Pol 5	1:1
	P6	Olig 1	Pol 6	1:1
10	P7	Olig 1	Pol 7	1:1
	P8	Olig 1	Pol 8	1:1
	P9	Olig 1	Pol 9	1:1
	P10	Olig 2	Pol 1	1:1
	P11	Olig 3	Pol 1	1:1
15	P12	Olig 4	Pol 1	1:1
	P13	Olig 5	Pol 1	1:1
	P14	Olig 6	Pol 1	1:1
	P15	Olig 7	Pol 1	1:1
	P16	Olig 8	Pol 1	1:1
20	P17	Olig 9	Pol 1	1:1
	P18	Olig 10	Pol 1	1:1
	P19	Olig 1	Pol 1	0:1
	P20	Olig 1	Pol 1	0,18:1
	P21	Olig 1	Pol 1	0,43:1
25	P22	Olig 1	Pol 1	0,67:1
	P23	Olig 1	Pol 1	1:1
	P24	Olig 1	Pol 1	2,33:1
	P25	Olig 1	Pol 1	1:0

A relação indica a quantidade relativa de oligômero para polímero baseada no % em peso de sólidos das dispersões.

A viscosidade do cone e da placa de todas as tintas foi medida e verificada ser de 0,15 a 0,30 Pa.s.

Exemplo Comparativo PA

5 O exemplo referido como Exemplo de Tinta 4 na WO 03/082999 A1 foi repetido usando o procedimento e a receita na página 40, linhas 5 a 12, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência. Como nenhum guia é dado naquele documento como qual pasta de pigmento a se usar, a base mãe do Estágio 1, descrita acima, foi usada.

10 O Oligômero DA3 usado no Exemplo de Tinta 4 foi preparado seguindo-se o procedimento e a receita da página de ligação 34, linha 39, até a página 35, linhas 5 a 18, cujo conteúdo é aqui incorporado aqui como referência. A dispersão de oligômero tinha um teor de sólidos de 30% em peso, o peso molecular do oligômero foi 17.500 e o diâmetro de partículas médio foi 115 nanômetros.

15 O Polímero P1 foi preparado seguindo-se o procedimento e a receita na página 27, linhas 1 a 18, cujo conteúdo é aqui incorporado como referência. A dispersão de polímero tinha um teor de sólidos de 52,1% em peso e o diâmetro de partículas médio foi de 419 nanômetros. O peso molecular não pode ser medido, pois as partículas de polímero não podem
20 ser dissolvidas no solvente, indicando que o polímero tinha peso molecular muito alto.

A tinta tinha uma viscosidade de cone e placa de 0,18 Pa.s.

25 As tintas P1-P25 e PA foram avaliadas quanto ao brilho, tempos de abertura, tempos de secagem com areia, dureza e remoção de mancha de acordo com o procedimento de teste descrito abaixo. Os resultados de teste são mostrados nas Tabelas 1, 2 e 3.

Procedimentos de Teste

Os seguintes procedimentos foram usados para avaliar a performance das tintas.

Brilho

O brilho foi medido espalhando-se um revestimento da tinta de amostra em um painel de vidro usando um espalhador de bloco de 100 microns. Este foi deixado secar em temperatura ambiente por uma semana e o brilho medido a 20° da normal usando um medidor de brilho Tri-Microgloss. O medido de brilho mede a quantidade de luz refletida da superfície da tinta no ângulo especificado como uma percentagem da quantidade de luz incidente.

Tempo de Abertura

O tempo de abertura foi avaliado usando-se o método descrito na WO 03/082999, que é sumarizado abaixo.

A amostra de tinta úmida a ser testada foi aplicada usando-se uma haste de arame (K-bar 9) em um quadro de teste (18 x 24 cm; From 8B, disponibilizado pela Leneta Company) para dar uma espessura de filme de tinta úmido de aproximadamente 120 microns. O tempo de abertura foi determinado pela escovação em intervalos regulares em uma área virgem de 75 cm² do quadro revestido com uma brocha portando a maior parte da tinta sob teste durante 30 segundos. Neste tempo, a escova foi movida em um conjunto compreendendo 5 vezes na direção da largura do substrato e 5 vezes na direção do comprimento do substrato. A tinta úmida foi deixada secar horizontalmente por 24 horas antes de se avaliar visualmente o revestimento. Quando a composição carregada na brocha não mais formava uma camada homogênea com o revestimento usando uma haste de arame, o tempo de abertura foi considerado acabado.

Resistência a manchas

Um filme de tinta seco completamente opaco liso é preparado. A amostra de tinta seca é deixada envelhecer por 24 horas a 18 a 25°C antes do teste. As amostras de Ribina (suco de groselha), café, chá, curry, DEB (um limpador de mãos de grau industrial corado), vinho tinto,

óleo, ketchup, lápis, polimento de sapato, pasta de dentes e mostarda são aplicados ao filme de tinta seca, e após 30 minutos, este é limpo com uma esponja. O filme de tinta limpo é então classificado como de 1 a 4, de acordo com a quantidade de mancha que permanece na tinta.

- 5
- 1) Mancha completamente removida
 - 2) pouca mancha deixada
 - 3) mancha moderada deixada
 - 4) mancha forte deixada.

10 As classificações de mancha individuais são adicionadas para dar uma figura para mancha total que permanece na tinta para todas as manchas usadas e o resultado é expressado como uma percentagem do manchamento possível total (isto é, o número total de manchas usadas x 4).

Tempo de secagem com areia (Padrão Britânico 3900 Parte C2)

15 Uma amostra da tinta úmida é aplicada a um painel de vidro completamente limpo usando um espalhador de bloco de 100 microns. Uma trilha de areia (Bouble H Silver Sand da Tricentol) é depositada na superfície do filme, a 20°C, de uma tremonha que viaja sobre o filme na taxa de 2,54 cm/hora. A tremonha percorre até que a tinta esteja seca no toque ou até que a tremonha tenha atravessado completamente o painel de vidro. A distância

20 sobre a qual a areia adere ao filme de tinta é medida e convertida no tempo de secagem em horas.

Dureza

A dureza do filme de tinta seco em 1 semana foi medida de acordo com o teste DIN 53157.

25 Diâmetro de partículas médio

Uma amostra diluída da amostra de teste foi medida usando um analisador de tamanho de partículas modelo Mastersizer 2000.

Peso molecular

Um Waters 150 CV equipado com colunas 2 x 30 cm PLGel

Mis D GPC operando a 35°C em uma vazão de 1 ml/minuto e usando tetraidrofurano como eluente. Uma quantidade suficiente da dispersão de polímero ou oligômero foi dissolvida em THF para dar uma concentração de sólidos de 1,0 mg/ml. A amostra foi deixada dissolver por 4 horas. A solução
 5 foi filtrada através de uma membrana de PTFE de 0,45 microns antes da injeção. 200 microlitros deste foram injetados e na coluna. Os pesos moleculares medidos são uma média ponderal relativa a poliestireno em THF.

Tg Fox

10 A temperatura de transição vítrea $T_g^{AB\dots}$ do copolímero AB... é calculada de acordo com a equação Fox

$$1/T_g^{AB\dots} = W^A/T_g^A + W^B/T_g^B \dots$$

onde T_g^A e T_g^B são as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros dos monômeros componentes A e B, em °K, e W^A e W^B são suas frações em peso presentes.

15 Teste de Pontos de Água

A tinta úmida foi colocada em quadros de teste Leneta (Forma 2C) usando um espalhador de bloco de 100 microns. Os filmes foram secos em temperatura ambiente por 20 minutos e então a 50°C por 16 horas. Após eles resfriarem até a temperatura ambiente, os filmes foram testados
 20 quanto à sua resistência à água pela colocação de uma gota de 1 ml de água no filme e o cobrindo com um vidro de relógio. A água foi removida após 4 horas e o dano ao revestimento foi avaliado.

Resistência de Bloco

Dois painéis de madeira British Columbian Pine de 7 x 30,5 x
 25 1,8 cm foram revestidos por brocha com um revestimento de Dulux Trade Undercoat seguido por dois revestimentos da tinta de teste, deixando-se 24 horas de secagem à temperatura ambiente entre cada revestimento. Após o revestimento final ter secado por 24 horas à temperatura ambiente, os dois

painéis foram colocados no topo do outro, de forma que as tintas de teste estivessem adjacentes, e um peso de 5 kg foi colocado no topo dos painéis. Após 16 horas, o peso foi removido e a força requerida para separar os painéis e o dano provocado à tinta foi gravado. A performance foi classificada na facilidade de separação dos dois painéis e o grau de dano provocado à tinta de teste.

A Tabela 1 sumariza as propriedades de tinta das tintas P1-P9 e PA.

A Tabela 2 sumariza as propriedades de tinta das tintas P10-P18.

A Tabela 3 sumariza as propriedades de tinta das tintas P19-P25.

TABELA 1

Tinta	Brilho	Tempo de abertura (min)	Secagem com areia (min)	Dureza (segundos)	% de manchas restantes	Comentário
P1	81	10	110	71	29	
P2	85	6	120	71	38	
P3	86	6	120	-	36	o teste de bloqueio falhou
P4	86	6	120	-	38	o teste de bloqueio falhou
P5	83	6	220	43	26	o ponto de água falhou
P6	83	6	170	47	28	
P7	80	6	60	67	27	Aparência inaceitável no novo revestimento
P8	63	15	20	50	52	
P9	60	12	35	53	52	
PA	43	18-20	660	10	70	
	≥ 75	6-10	≤ 200	≥ 30	<55	Performance aceitável mínima

- significa não disponível

TABELA 2

Tinta	Brilho	Tempo de abertura (min)	Secagem com areia (min)	Dureza (segundos)	% de manchas restantes	Comentário
P10	76	7	75	61	52	
P11	77	8-10	53	77	52	
P12	71	7	45	83	52	
P13	69	8	30	88	50	
P14	78	8-10	240	48	43	
P15	78	8-10	120	58	48	
P16	77	6-8	75	83	50	
P17	79	6	45	89	45	
P18	33	5-7	15	84	47	
PA	43	18-20	660	10	70	
	≥75	6-10	≤ 200	≥ 30	< 55	Performance aceitável mínima

TABELA 3

Tinta	Brilho	Tempo de abertura (min)	Secagem com areia (min)	Dureza (segundos)	% de manchas restantes	Comentário
P19	82	4	10	96	34	
P20	79	4	10	96	36	
P21	81	6	45	77	35	
P22	81	6	50	77	38	
P23	80	8	50	73	38	
P24	78	10	75	48	52	
P25	13	10	400	22	57	
	≥ 75	6-10	≤ 200	≥ 30	<55	Performance aceitável mínima

Embora PA, o exemplo da WO 03/082999, tenha tempos de abertura de cerca de 20 minutos, ele tem propriedades inaceitavelmente pobres em todas as outras áreas que os consumidores consideram importantes. Em particular, o brilho é muito baixo, na verdade ficando dentro da faixa esperada de uma tinta de seda ao invés de com brilho. Além disso, o tempo de secagem com areia é muito longo, permanecendo pegajoso ao toque e a dureza revela que ele permanece macio, ainda quando seco. Possivelmente, como uma consequência de ser macio, é difícil de se remover manchas.

As tintas P1 a P4 mostram o efeito do peso molecular do polímero de adição nas propriedades da tinta seca. Como pode ser visto, as tintas P1 a P4 têm tempos de abertura aceitáveis de 6 a 10 minutos e valores de brilho de 80 a 86%. Contudo, as duas tintas baseadas nos polímero de peso molecular de 53000 Daltons e abaixo falham no teste de bloqueio e são, assim, inaceitáveis.

As tintas P5 a P7 mostram o efeito de Tg do polímero de adição nas propriedades da tinta seca. Estas tintas têm tempos de abertura e brilho aceitáveis. Contudo, P5 baseado na Tg 0°C tem tempos de secagem com areia inaceitavelmente longos e também falha no teste de ponto de água. P7, com base no polímero com Tg de 40°C, tem acabamento inaceitavelmente áspero quando um primeiro revestimento completamente seco é novamente revestido com um segundo revestimento.

As tintas P8 e P9 mostram o efeito do diâmetro de partículas médio das partículas de polímero de adição nas propriedades da tinta seca. O brilho é inaceitavelmente baixo em 179 nanômetros e acima. Por interpolação, o diâmetro máximo, além do qual o brilho é abaixo de 75%, é cerca de 159 nanômetros.

As tintas P10 a P13 mostram o efeito do peso molecular médio ponderal do oligômero de adição nas propriedades da tinta seca. Dos dados na tabela um peso molecular de cerca de 15.000 Daltons é estimado como o peso

molecular do oligômero que vai resultar em um brilho de pelo menos 75%.

As tintas P14 a P18 mostram o efeito de Tg do oligômero de adição nas propriedades da tinta seca. Em Tg de 0°C, a tinta tem um tempo livre de pegajosidade inaceitavelmente longo, e a 50°C e acima, o brilho é inaceitavelmente baixo.

As tintas 19 a 25 mostram o efeito da variação da relação de oligômero para polímero nas propriedades da tinta seca. Na proporção mais baixa de oligômero de 0,18:1 (equivalente a 15,25% dos sólidos de oligômero e polímero combinados) o tempo de abertura é inaceitavelmente baixo, enquanto que em uma relação de 0,43:1 (30% de oligômero) isto é aceitável em 6 minutos. A interpolação entre os dois dá uma relação de 0,30:1 (23% de oligômero) como a relação mínima de oligômero requerido para produzir propriedades aceitáveis. Similarmente, a maior relação é 2,70:1 (73% de oligômero).

Outras tintas

P26

Ao Exemplo P1 foi adicionado 4% em peso de uma tinta azul contendo 42% em peso de pigmento azul 15.3-a ftalocianina.

Exemplo Comparativo PB

Ao Exemplo PA foi adicionado 4% em peso de uma tinta azul contendo 42% em peso de pigmento azul 15.3-a ftalocianina.

O brilho, a dureza e a secagem com areia de P26 e PB foram medidos de acordo com os procedimentos descritos acima. os resultados são mostrados na Tabela 4.

TABELA 4

Tinta	Brilho	secagem com areia (min)	Dureza (segundos)	Comentários
P26	71	45	93	
PB	37	>600	16	

É evidente que os benefícios da presente invenção estão presentes em tintas coloridas, bem como tintas brancas.

P27

O Exemplo P1 foi repetido, com a exceção de que o espessador Acrysol RM 2020 foi substituído com Brochigel L75N - o mesmo espessador usado na tinta de controle. Isto produziu um brilho medido na tinta seca de 83%.

Exemplo Comparativo PC

O Exemplo Comparativo PA P1 foi repetido, com a exceção de que o espessador Brochigel L75N foi substituído com Acrysol RM 2020 - o mesmo espessador usado em P1. Isto produziu um brilho medido na tinta seca de 66%.

Assim, o brilho fraco das tintas da técnica anterior da WO 03/082999 não é devido à escolha do espessador.

Efeito da viscosidade no tempo de abertura

O Exemplo P1 foi repetido, mas ajustado com quantidades variáveis de Acrysol RM 2020 para produzir viscosidades de Cone e Placa variando de 0,145 a 0,30 Pa.s. Os tempos de abertura destas tintas variavam de 8 a 11 minutos.

REIVINDICAÇÕES

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

5 i) uma dispersão aquosa de oligômero de adição não reticulável de peso molecular médio ponderal de 5.000 a 15.000 Daltons e uma Tg Fox calculada maior que 0°C e menor que 50°C,

10 ii) uma dispersão aquosa de polímero de adição de peso molecular médio ponderal maior que 53.000 Daltons, uma Tg Fox calculada maior que 10°C e menor que 40°C, e um diâmetro de partículas médio menor que 150 nanômetros,

em que a relação de i) : ii) é de 0,25:1 a 2,70:1, com base em % em peso de sólidos na dispersão.

2. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero e o oligômero são derivados de 15 misturas de monômeros compreendendo os ésteres de ácido (met)acrílico e, opcionalmente, estireno e seus derivados.

3. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o oligômero também compreende ácido (met)acrílico.

20 4. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o oligômero tem um valor ácido de 25 a 55 mg de KOH/g.

25 5. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o oligômero tem um peso molecular médio ponderal de 7.500 a 12.500 Daltons.

6. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que o oligômero é livre de metacrilato de metoxi polietileno glicol.

7. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação

1, caracterizada pelo fato de que tem um tempo de abertura de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos, e nunca mais que 15 minutos, e quando seca tem um brilho de pelo menos 75%.

8. Composição de revestimento de acordo com a reivindicação

5 7, caracterizada pelo fato de que o tempo de abertura é de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos.

9. Composição de revestimento de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que também contém ingredientes selecionados do grupo que consiste de pigmentos, cargas, 10 ceras, extensores, modificadores reológicos, dispersantes, auxiliares de fluxo e biocidas.

10. Processo de aplicação a um substrato de um revestimento como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que causa ou permite que o dito revestimento seque 15 para formar uma camada sólida com um brilho de pelo menos 75%.

11. Uso do polímero e do oligômero em combinação de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de ser para fornecer uma composição de revestimento aquosa pigmentada que tem um tempo de abertura de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos e nunca mais que 15 20 minutos; e, quando seca, tenha um brilho medido de pelo menos 75%.

12. Uso do polímero e do oligômero de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o tempo de abertura é de 6 ± 1 a 12 ± 3 minutos.

13. Método de fabricação do oligômero de adição de acordo 25 com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de fabricar um monômero em emulsão de água por:

- i) misturação dos monômeros, água e tensoativo e material opcionalmente hidrofóbico para formar uma mistura,
- ii) exposição da mistura de i) a um alto cisalhamento usando um meio

de agitação intensa para formar um monômero em emulsão de água,
e fazendo com que os monômeros polimerizem e formem a
dispersão de oligômero de adição.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSA PIGMENTADA,
PROCESSO DE APLICAÇÃO A UM SUBSTRATO DE UM
REVESTIMENTO, USO DO POLÍMERO E DO OLIGÔMERO EM
5 COMBINAÇÃO, E, MÉTODO DE FABRICAÇÃO DO OLIGÔMERO DE
ADIÇÃO”

A invenção refere-se a uma composição de revestimento
aquosa pigmentada, que compreende: i) uma dispersão aquosa de oligômero
de adição não reticulável de peso molecular médio ponderal de 5.000 a 15.000
10 Daltons e uma Tg Fox calculada maior que 0°C e menor que 50°C, ii) uma
dispersão aquosa de polímero de adição de peso molecular médio ponderal
maior que 53.000 Daltons, uma Tg Fox calculada maior que 10°C e menor
que 40°C, e um diâmetro de partículas médio menor que 150 nanômetros, em
que a relação de i) : ii) é de 0,25:1 a 2,70:1, com base em % em peso de
15 sólidos na dispersão.