

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99 421


REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC
britânica, com sede em Imperial Chemical
House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
POLIMÉRICAS CURAVEIS ISENTAS DE SILICA"

INVENTORES: Eric Nield, Peter David Palasz, Philip
Louis Taylor e Peter Kwok Hing Lam

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

Grã Bretanha, 5 de Novembro de 1990, sob o Nº 9023979.9



Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventores: Eric Nield, Peter David Palasz, Philip Louis Taylor e Peter Kwok Hing Lam, residentes na Inglaterra) para "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS CURÁVEIS ISENTAS DE SILICA"

DESCR I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a uma composição curável aquosa, à sua preparação e utilização.

As composições de revestimento curáveis aquosas que incluem polímeros que possuem grupos silano hidrolisáveis são conhecidas. Estas composições podem formar revestimentos reticulados pela remoção da água, quer por reacção subsequente entre os grupos silano hidrolisáveis ou, em alternativa, por reacção dos grupos silano com grupos hidroxilo.

O pedido de Patente Europeu Nº EP-A-280994 descreve composições de revestimento electro-depositáveis que incluem um polímero que possui grupos iónicos e grupos hidroxilo e um agente de reticulação que possui pelo menos dois grupos silano alcóxi. O polímero e o agente de reticulação são



dissolvidos ou dispersos, conjuntamente, na água.

O problema com composições que contam, para a cura, com a reacção entre os grupos silano e grupos hidroxilo é que a ligação resultante Si-O-C é polar e é instável com a humidade o que origina uma fraca resistência à água do revestimento curado.

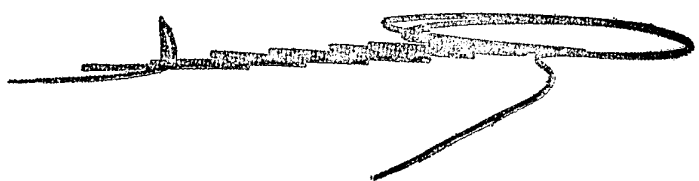
O pedido de Patente Europeu Nº PE-A-276469 descreve uma composição de revestimento electro-depositável que inclui uma dispersão ou solução aquosa dum polímero que possui os grupos iónicos e grupos silano alcóxi ou hidróxi.

O pedido de Patente Britânico GB-A-2 215 339 publicado, descreve as dispersões aquosas dum polímero de vinilo que possui um nível baixo de funcionalidade silano. Composições semelhantes são descritas na Patente Britânica GB-B-1 407 872.

A Patente Britânica GB-A-1 407 827 descreve dispersões aquosas dum polímero de vinilo que possui grupos silano hidrolisáveis em virtude da inclusão dum monómero funcional silano durante o processo de fabrico do polímero.

Um problema com a utilização dos polímeros que são solúveis em água e que contém grupos silano hidrolisáveis é que estes podem ser produzidos em soluções relativamente diluídas se possuírem uma viscosidade baixa. As soluções mais concentradas possuem uma viscosidade inaceitavelmente elevada e são predispostos a reticulações prematuras e solidificação.

Um problema com as dispersões dos polímeros que possuem grupos silano é que só podem ser incorporados no polímero níveis baixos do silano. A incorporação de níveis mais elevados do silano conduz ao avanço da reticulação intramolecular entre os grupos silano dentro das partículas disper-

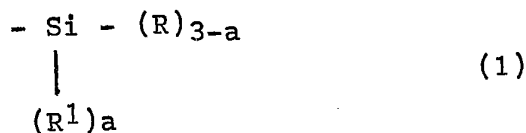


sas. Daqui resultam partículas internamente muitíssimo reticuladas que, por elas próprias, são pobres formadores de película, particularmente para temperaturas próximas da temperatura ambiente. A utilização de níveis baixos de grupos silano hidrolisáveis no polímero conduz a um nível baixo da reticulação nas películas formadas a partir dessas composições. Este nível baixo da reticulação conduz a propriedades pobres da película final, tais como resistência pobre à água e resistência pobre ao solvente.

Descobriu-se agora uma composição aquosa que inclui um polímero funcional silano de peso molecular elevado em dispersão num meio aquoso e que inclui também um polímero funcional silano de peso molecular relativamente baixo, que possui grupos hidrofílicos aniônicos, dispersos ou dissolvidos no meio aquoso. Esta composição pode ser produzida para formar películas curadas que possuem um equilíbrio das propriedades surpreendentemente melhorado. O equilíbrio melhorado das propriedades inclui uma combinação dum boa formação de película, tempo de secagem, resistência à mancha e resistência à água.

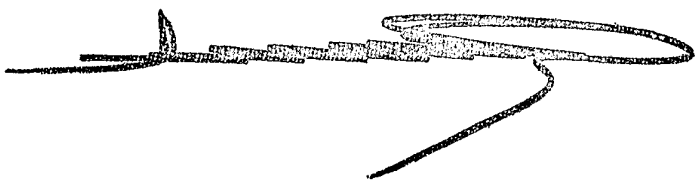
De acordo com a presente invenção proporciona-se uma composição curável livre de sílica que inclui:

- A) uma dispersão estável num meio aquoso dum primeiro polímero que possui um peso molecular médio de pelo menos 50.000 que é insolúvel na água e que possui grupos silano da fórmula :



em que a é de 0 a 2, R¹ representa alquilo (C₁-C₆) e R representa OH ou um grupo hidrolisável, contribuindo os grupos da Fórmula (1) de 0,05 a 2 % em peso da silício para o peso do primeiro polímero; e

- B) uma solução ou dispersão no meio aquoso de um segundo polí-



mero que é um polímero de adição, um polímero de poliureia ou um polímero poliuretano que possui um peso molecular médio compreendido entre 1.000 e 20.000, e que contem pelo menos dois grupos silanos da fórmula (1), contribuindo os grupos da fórmula (1) entre 0,1 a 8 % em peso de silício para o peso do segundo polímero e incluindo também grupos ácidos ligados covalentemente numa quantidade tal que torne o segundo polímero solúvel ou auto-dispersível no meio aquoso,

sendo a proporção do peso não volátil, entre o primeiro polímero e o segundo polímero na composição, na gama de 40:1 a 1:4.

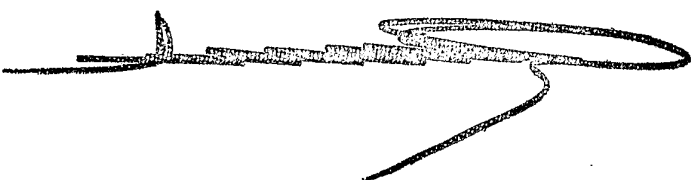
De preferência a proporção do peso não volátil entra o primeiro e o segundo polímero na composição é de 30:1 a 1:3, mais preferível de 25:1 a 1:2.

O meio aquoso é aquele que inclui, predominantemente, água. De preferência o meio aquoso é de pelo menos 60 % em peso de água, mais preferível de pelo menos 75 % em peso. O equilíbrio do meio aquoso pode incluir solventes orgânicos miscíveis na água.

Exemplos de solventes orgânicos miscíveis na água adequados são éteres de glicol tais como éter de propileno-glicol-mono-metilico (disponível como Dowanol PM da Dow Chemicals), alcoois alquílicos (C₁-C₄) tais como metanol, etanol, propan-1-ol e butan-1-ol e N-metil-pirrolidona. Estes solventes podem ser adicionados para melhorar as propriedades de formação de película e podem resultar dos processos de fabrico de um ou ambos dos componentes (A) ou (B).

O peso molecular médio de ambos os polímeros pode ser medido por cromatografia de impregnação de gel (c.i.g.)

No caso do primeiro polímero a medição do peso molecular realiza-se por agitação duma pequena amostra



(por exemplo 50 mg) da dispersão aquosa do Primeiro Polímero com aproximadamente 10cm³ dum solvente forte tal como tetra-gidrofurano.

Dissolveu-se o Segundo Polímero num solvente forte tal como tetra-hidrofurano. Fez-se a medição por c.i.g. sobre a solução resultante.


Normalmente existe uma porção do Primeiro Polímero que é insolúvel no solvente. Esta é muitas vezes referido como uma "fracção gel" e resulta da reticulação dentro das partículas dispersas do Primeiro Polímero. A fracção gel está normalmente compreendida entre 5 e 80% em peso do Primeiro Polímero. A fracção gel é de peso molecular muito elevado e é ignorado na determinação do peso molecular do Primeiro Polímero.

De preferência o Primeiro Polímero possui um peso molecular médio, conforme medido pelo método anterior, maior do que 70.000.

De preferência os grupos silano da Fórmula (1) contribuem de 0,07 a 1,5% em peso de silício para o peso do Primeiro Polímero e, mais preferivelmente de 0,1 a 1,2% em peso e mais preferivelmente de 0,1 a 0,6%.

O grupo R pode ser um grupo hidrolisável um grupo hidrolisável é aquele que pode ser hidrolisado para produzir um grupo hidroxilo na presença da água. Exemplos de grupos hidrolisáveis adequados são alcóxi (C₁C₆), alcóxi (C₂-C₄)-alcóxi (C₂-C₄), alcenoilo (C₂-C₄), carbóxi-aquilo enolato e óxima. De preferência nos grupos da Fórmula (1) R representa alcóxi (C₁-C₆), particularmente metóxi ou etóxi.

De preferência R¹ representa metilo ou etilo. De preferência a dispersão inclui partículas do Primeiro Polímero que possuem uma dimensão de partícula na gama de 50



a 500 nm, mais preferível de 90 a 250 nm e ainda mais preferível de 90 a 200 nm.

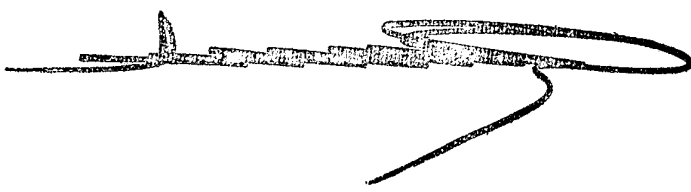
De preferência o Primeiro polímero é uma poliureia, poliuretano ou um polímero de adição, mais preferível um polímero de adição. Os polímeros de adição adequados incluem unidades estruturais e unidades funcionais.

As unidades estruturais derivam dos monómeros vinilo ou acrílico que não possuem grupos reactivos. São exemplos dos monómeros vinilo que não possuem grupos reactivos o acetato de vinilo, versatato de vinilo e estireno. São exemplos dos monómeros acrílicos que não possuem grupos reactivos os estéres alquilo (C_1-C_{10}) do ácido acrílico ou metacrílico tal como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo e acrilato de 2-etil-hexilo.

De preferência as unidades estruturais são seleccionadas a partir dos ésteres alquilo (C_1-C_6) do ácido acrílico ou metacrílico e acetato de vinilo e, mais preferivelmente são ésteres alquilo (C_1-C_4) dos ácidos acrílico e metacrílico.

As unidades estruturais podem também incluir uma proporção dos monómeros funcionais hidróxilo, por exemplo, acrilatos ou metacrilatos de hidróxi-alquilo (C_2-C_6). São monómeros funcionais hidróxilo adequados o acrilato de hidróxi-etilo, acrilato hidróxi-propilo e metacrilato hidróxi-etilo.

As unidades estruturais podem também incluir uma porção dos monómeros polifuncionais que possuem duas ou mais ligações duplas polimerizáveis. São exemplos de monómeros polifuncionais o divinil-benzeno, di-metracrilato de etileno-glicol e tri-acrilato de penta-eritritol. Estes monómeros poli-



funcionais fazem com que as partículas do polímero sejam reticuladas internamente.

De preferência o polímero inclui não mais do que 5% em peso das unidades estruturais derivadas dos monómeros polifuncionais, mais preferivelmente não mais do que 2% em peso e ainda mais preferível não mais do que 0,5% em peso.

As unidades funcionais derivam dos monómeros funcionais que possuem grupos silano da Fórmula (1).

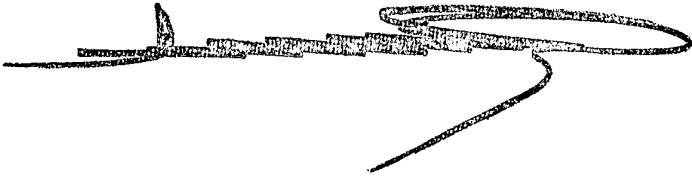
São exemplos de monómeros funcionais o metacrilato de 3 (tri-metóxi-silil) propilo, metacrilato de 3 (tri-etóxi-silil) propilo, metacrilato de 3 (di-metóxi-metil-silil) propilo, 2-(3-ciclo-hescenil)etil-tri-etóxi-silano, 3-butenil-tri-etóxi-silano e vinil-tri-alcóxi-silanos tais como vinil-tri-metóxi-silano e vinil-tri-etóxi-silano. Estes monómeros podem também ser utilizados numa forma parcial ou totalmente hidrólisada.

O primeiro Polímero é mantido em dispersão estável pela presença dum estabilizador. O estabilizador inclui um componente de apoio ligado covalentemente a um componente de fixação.

O componente hidrofílico pode ser iônico ou não iônico. De preferência o componente hidrofílico é não iônico. Um componente hidrofílico não iônico inclui um polímero que é solúvel na água.

São exemplos de componentes hidrofílicos adequados as polivinilpirrolidonas de peso molecular de 1000 a 10 000, e o poli(óxido de etileno) de peso molecular de 300 a 10 000.

De preferência o componente hidrofílico é um polímero de poli(óxido de etileno) de peso molecular de 300 a 10 000, de preferência compreendido entre 400 a 5 000 e ainda mais preferível de 400 a 2 500.



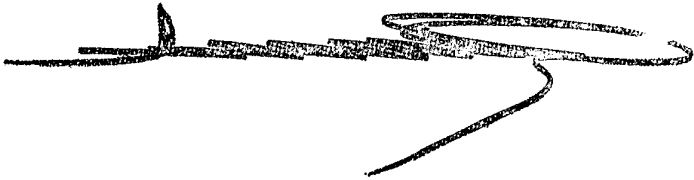
Pensa-se que a presença de uma porção do polímero de poli(óxido de etileno) na composição tende a inibir a reação entre os grupos silano na composição e assim aumentar a estabilidade da composição para reticulação ou solidificações prematuras.

O componente de fixação pode associar-se com o Primeiro Polímero ou pode ligar-se covalentemente ao Primeiro Polímero.

Os componentes de fixação adequados que se podem associar com o Primeiro Polímero incluem grupos alquilo e alquil-arilo. De preferência o componente de fixação possui pelo menos 6 átomos de carbono e mais preferivelmente pelo menos 10 átomos de carbono. São exemplos de grupos alquilo adequados o alquilo (C₈-C₂₀) tal como octilo, nonilo, dodecilo e laurilo.

São exemplos de grupos alquil-arilo adequados o alquil (C₈-C₂₀) fenilo e alquilo (C₈-C₂₀) naftenilo tais como grupos octil-fenilo, nonil-fenilo, dodecil-fenilo, lauril-fenilo e nonil-naftilo. São exemplos de estabilizadores que possuem um componente de apoio que se associa com o Primeiro Polímero, os ésteres de nonil-fenilo do poli(óxido de etileno) de peso molecular de 300 a 1 000, de preferência de 400 a 2 500. Esse estabilizador está comercialmente disponível como Levelan P 208 da Lankro Chemicals.

De preferência o componente de fixação está ligado covalentemente ao Primeiro Polímero. Verificou-se que os estabilizadores ligados covalentemente produzem um aumento da estabilidade coloidal do Primeiro Polímero. Isto nota-se particularmente na presença de pequenas quantidades do solvente orgânico. Esta melhoria da estabilidade coloidal pode ser importante porque o Segundo Polímero transporta muitas vezes com ele algum solvente orgânico derivado do seu processo de fabrico. Podem também ser adicionados solventes orgânicos à composição para melhorar o escoamento das películas aplicadas.



Os componentes de fixação adequados que se podem ligar covalentemente com o Primeiro Polímero, quando o Primeiro Polímero é um polímero de adição, são unidades derivadas de grupos insaturados tais como grupos acrílato, metacrilato, aliilo ou vinilo. Estas unidades podem ser incorporadas no Primeiro Polímero durante o seu fabrico por inclusão dum precursor do estabilizador funcional acrílato, metacrilato, aliilo ou vinilo na mistura de reacção.

O precursor estabilizador inclui o componente hidrofílico ligado covalentemente a um grupo insaturado que pode ser polimerizado na mistura do monómero quando se forma o Primeiro Polímero. São exemplos de precursores estabilizadores adequados o metacrilato de polietileno-glicol e os estabilizadores derivados do penta-eritritol de tri-aliilo descrito na Patente Europeia PE-B-0094 386, descrição essa que é aqui incorporada como referência.


De preferência o estabilizador está presente numa quantidade de 2 a 12% em peso com base no peso do Primeiro polímero.

Tendo como objectivo o cálculo do peso do Primeiro Polímero, considera-se o estabilizador como sendo parte do Primeiro Polímero.

Pode incluir-se uma porção do tensioactivo iónico convencional em adição ao estabilizador não iónico. São exemplos de tensioactivos iónicos convencionais os sulfatos de alquilo e sulfonatos de alquil-arilo.

De preferência qualquer tensioactivo iónico está presente numa quantidade menor do que 2% em peso com base no peso do Primeiro Polímero, mais preferivelmente menor do que 1% em peso.

De preferência quando o Primeiro Polímero



é um polímero de adição ele possui uma temperatura de transição de vidro, calculada com base na equação de Fox, de -10° a 50°c, mais preferivelmente de 0° a 40°c e ainda mais preferível de 10° a 40°c.

Exemplos de dispersões de poliuretano adequadas são descritas na Patente Norte Americana NA 3 983 291 e nos Pedidos de Patentes Europeias PE-A-0 163 214 e PE-A- 0 315006

O segundo Polímero é solúvel ou auto-dispersável no meio aquoso. Por solúvel significa-se que uma mistura de ensaio de 2 ml do meio aquoso e 50 mg do Segundo Polímero produz partículas de dimensão que não lidas por um analisador de dimensão da partícula Malvern Zetasizer (disponível da Malvern Instruments, England). Por auto-dispersível significa-se que o Segundo Polímero pode formar uma dispersão estável no meio aquoso quando neutralizado sem necessidade de agentes tensoactivos adicionais. De preferência o Segundo Polímero é solúvel no meio aquoso.


De preferência o Segundo Polímero possui um peso molecular médio compreendido entre 1 000 e 15 000, mais preferivelmente compreendido entre 2 000 e 10 000.

De preferência os grupos da Fórmula (1) contribuem entre 0,5 e 8% em peso de silício para o peso do Segundo Polímero e mais preferivelmente de 0,5 a 2,5% em peso.

São exemplos adequados do grupo ácido os grupos de ácido sulfónico e grupos do ácido carboxílico. De preferência os grupos ácido são grupos de ácido carboxílico.

Quando o grupo ácido é um grupo ácido carboxílico então o Segundo Polímero inclui, de preferência, de 2 a 9% em peso de grupos de ácido carboxílico.

O Segundo Polímero pode incluir também



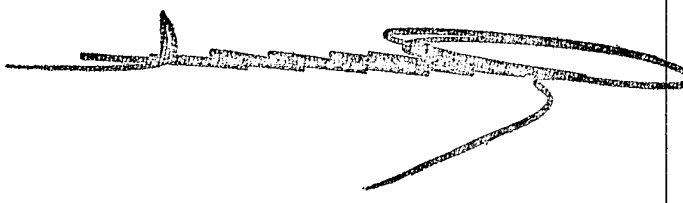
grupos hidrofílicos não iônicos. São exemplos de grupos não iônicos adequados os grupos pirrolidona, os grupos hidroxilo e segmentos de poli (óxido de etileno) de peso molecular 200 a 2000, de preferência de 500 a 2500.

Quando os grupos hidrofílicos incluem grupos carboxilo conjuntamente com grupos não iônicos então o Segundo Polímero inclui de preferência de 2 a 20 % em peso dos grupos não iônicos, de preferência de 3 a 15 % em peso.

O Segundo Polímero inclui unidades estruturais, unidades funcionais e unidades contendo o grupo ácido e, opcionalmente, unidades hidrofílicas não iônicas.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de adição as unidades estruturais derivam de monómeros vinílicos ou acrílicos que não possuem grupos reactivos. São exemplos dos monómeros vinílicos que não possuem grupos reactivos o acetato vinílico, versatato vinílico e estireno. São exemplos monómeros acrílicos que não possuem grupos reactivos os estéres de alquilo (C_1-10) do ácido acrílico ou metacrílico tais como acrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilo, aacrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo e acrilato de 2-etil-hexilo.

De preferência as unidades estruturais seleccionam-se a partir dos ésteres de alquilo (C_1-C_6) do ácido acrílico ou metacrílico e acetato de vinilo e, mais preferivelmente são esterres de alquilo (C_1-C_4) dos ácidos acrílico ou metacrílico. Quando o Segundo Polímero é um polímero de adição às unidades funcionais derivam de monómeros funcionais que possuem grupos silano da Formula (1). São exemplos dos monómeros funcionais adequados o metacrilato de 3(tri-metoxi-silil)propilo, metacrilato de 3(tri-etóxi-silil)propilo, metacrilato de 3(di-metóxi-metil-silil)propilo, 2-(3-ciclo-hexenil)etil-tri-etóxi-silano, 3-butenil-tri-etóxi-silano e vinil-tri-alcóxi-



-silanos tais como vinil-tri-metóxi-silano e venil-tri-etóxi-silano. Estes monómeros podem também ser utilizados numa forma parcial ou totalmente hidrolisada.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de adição as unidades contendo o grupo ácido derivam de monómeros que possuem grupos anidrido ou, de preferência, grupos ácido. Um exemplo dum monómero que possui um grupo anidrido é o anidrido succínico. Exemplos de monómeros que possuem grupos ácido são o ácido acrílico e metacrílico.

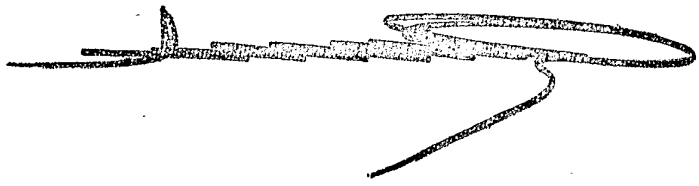
Quando o Segundo Polímero é um polímero de adição e inclui também unidades hidrofílicas não iónicas então estas unidades derivam de monómeros que possuem um grupo hidrofílico não iónico. São exemplos particulares de monómeros que possuem um grupo hidrofílico o metacrilato de poli (etileno-glicol) de peso molecular 2.000, metacrilato de hidroximetilo e acrílato de hidroxietilo.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de poliuretano ou um polímero de poliureia as unidades funcionais derivam de compostos que possuem grupos silano da Fórmula (1) e um ou mais grupos que podem reagir com grupos isocianato.

São exemplos de grupos que podem reagir com grupos isocianato os grupos hidroxilo e grupos amina primária ou secundária. De preferência as unidades funcionais derivam dum composto que possui um ou mais grupos amina.

São exemplos dos compostos que possuem grupos silano o N-metilpropil-tri-metóxi-silano e N-aminoetil-amino-propil-trimetoxi-silano.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de poliuretano as unidades estruturais derivam de dois tipos de compostos um dos quais é uma poliamina ou poliol e o outro é um poli-isocianato.



Os polióis ou poliaminas são compostos que possuem dois ou mais grupos hidroxilo ou grupos amina. Vários polióis e poliaminas diferentes são bem conhecidos e estão disponíveis comercialmente.

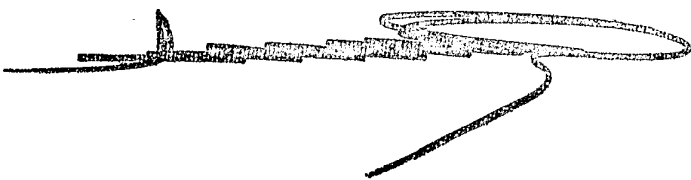
Os polióis podem ser polióis simples ou polióis poliméricos. São exemplos de polióis simples o trimetil-propano e pentaeritritol. São exemplos de polióis poliméricos os poliéster-polióis e poliéter-polióis. Um poliéster-poliol adequado está disponível como Oxyflex (Marca Registrada) S-1015-120 da Occidental Chemical Company.

As poliaminas podem ser poliaminas simples tais como etilenodiamina ou podem ser poliaminas poliméricas tais como poliéster poliaminas ou poliéterpoliaminas.

É compreensível para os especialistas que a utilização de polióis pode conduzir predominantemente a polímeros de poliuretano e a utilização de poliaminas pode conduzir predominantemente a polímeros de poliureia. As misturas de polióis e poliaminas podem ser utilizadas para produzir polímeros de poliuretano/poliureia misturados.

Os poliisocianatos são compostos que possuem em dois ou mais grupos isocianato. Vários poli-isocianatos são bem conhecidos e estão disponíveis comercialmente. São exemplos de di-isocianatos adequados os di-isocianatos aromáticos tais como di-isocianato de tolueno e di-isocianatos alifáticos tais como di-isocianato de hexametileno e di-isocianato de isoforona. São exemplos de poli-isocianatos com mais do que dois grupos isocianato os isocianatos dos di-isocianatos anteriormente mencionados e os produtos de reação dos di-isocianatos com polióis tais como trimetilol-propano ou pentaeritritol.

De preferência o poliol ou poliamina e o isocianato a partir dos quais derivam as unidades estruturais



são predominantemente disfuncionais. Isto significa que o Segundo Polímero resultante possui poucas ramificações e reduz as hipóteses de solidificação durante o fabrico.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de poliuretano ou polímero de poliureia as unidades contendo o grupo ácido derivam de compostos que possuem um grupo ácido e um ou mais grupos que podem reagir com os grupos isocianato ou os grupos hidroxilo dos compostos dos quais derivam as unidades estruturais.

São exemplos de grupos que podem reagir com os grupos isocianato os grupos amina e grupos hidroxilo. Um exemplo dum grupo que pode reagir com os grupos hidroxilo é um grupo isocianato.

De preferência os compostos a partir dos quais derivam as unidades que contêm o grupo ácido possuem dois grupos que podem reagir com os compostos a partir dos quais derivam as unidades estruturais.

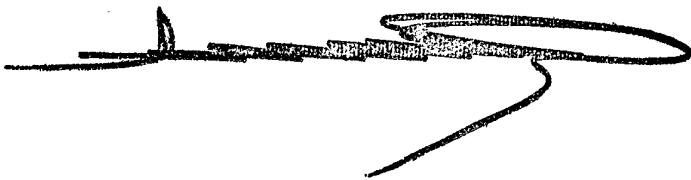
De preferência o composto possui grupos hidroxilo.

Um exemplo dum composto adequado é o ácido de dimetilol-propiónico.

As unidades hidrofílicas não iónicas opcionais derivam de compostos que possuem um componente hidrofílico não iónico e um ou mais grupos que podem reagir com os grupos isocianato ou os grupos hidróxilo ou amina do composto a partir do qual derivam as unidades estruturais.

São exemplos de grupos hidrofílicos não iónicos os polímeros de poli(óxido de etileno) de peso molecular 200 a 2 500.

São exemplos de grupos que podem reagir com



grupos isocianato os grupos amina e grupos hidroxilo. Um exemplo dum grupo que pode reagir com os grupos hidróxilo é um grupo isocianato.

De preferência o composto a partir do qual derivam as unidades contendo o grupo hidrofílico não iónico possui dois grupos que podem reagir com os compostos a partir dos quais derivam as unidades estruturais.

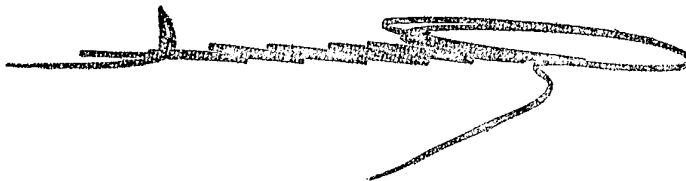
Exemplos dos compostos adequados são descritos no Pedido de Patente Europeia PE-A 0 317 258.

A composição da presente invenção pode ser produzida pela mistura do Segundo Polímero numa dispersão aquosa do Primeiro Polímero.

De acordo com a presente invenção proporciona-se um método para a produção dum composição como aqui anteriormente descrito que inclui a mistura dum Segundo Polímero como aqui anteriormente descrito com uma dispersão aquosa do Primeiro Polímero como aqui anteriormente descrito.

De preferência forma-se primeiro uma solução aquosa do Segundo Polímero e depois mistura-se a solução com a dispersão do Primeiro Polímero. A solução aquosa do Segundo Polímero pode ser produzida num meio aquoso como anteriormente definido.

Com vista a que o Segundo Polímero se dissolve ou disperse num meio aquoso, os grupos ácido no Segundo Polímero devem ser pelo menos parcialmente neutralizados. Os grupos ácido podem ser neutralizados pela adição dum base adequada tal como hidróxido de sódio ou amónia aquosa. De preferência os grupos ácido são neutralizados com amónia visto que é volátil e desaparece da composição quando esta é seca. Normalmente os grupos aniónicos são neutralizados para um pH compreendido entre 7 e 10.



A base adiciona-se ao Segundo Polímero de preferência antes da formação da solução aquosa da dispersão do Segundo Polímero.

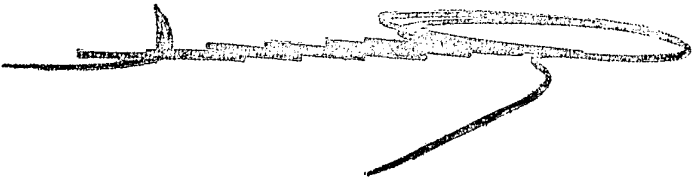
Opcionalmente um composto contendo uma porção de poli(óxido de etileno) pode adicionar-se à mistura do Segundo Polímero com o meio aquoso. A presença duma porção de poli(óxido de etileno) parece estabilizar os grupos silano hidrolisáveis do Segundo Polímero contra a reticulação e solidificação permutura. O efeito estabilizante nota-se particularmente nas soluções com elevado teor de sólidos, que possuem uma concentração mais elevada de grupo silano hidrolizável e que são, por isso, predispostos para a solidificação. A presença duma porção de poli(óxido de etileno) é também particularmente adequada se se deixar a solução do Segundo Polímero permanecer durante algum tempo antes de se misturar com a dispersão do Primeiro Polímero.

O efeito estabilizante da porção de poli(óxido de etileno) é também motado na composição desta invenção Assim a presença, duma porção de poli(óxido de etileno) é também particularmente adequada quando o estabilizador para o Primeiro Polímero não contem ele mesmo uma porção de poli(óxido de etileno).

A solução ou dispersão aquosas do Segundo Polímero que inclui também um composto contendo uma porção de poli(óxido de etileno) é nova quando o Segundo Polímero é um polímero de adição.

De acordo com a presente invenção proporciona-se também uma solução ou dispersão aquosa dum Segundo Polímero, como aqui anteriormente definido., que inclui também de 1 a 10% em peso, com base no peso do Segundo Polímero, dum composto que contem uma porção de poli(óxido de etileno).

De preferência a solução, ou dispersão do Segundo Polímero é uma solução.



De preferência a solução ou dispersão inclui de 2 a 6% em peso do composto contendo uma porção de poli (óxido de etileno).

De preferência a solução ou dispersão inclui pelo menos 0,2% em peso do Segundo Polímero, mais preferivelmente pelo menos 10% em peso e ainda mais preferível pelo menos 15% em peso.

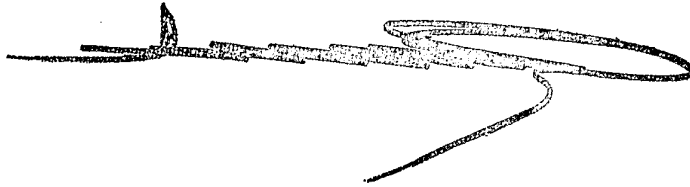
De preferência a porção de poli (óxido de etileno) possui um peso molecular compreendido entre 200 e 5000, mais preferivelmente compreendido entre 350 e 2500, e ainda mais preferível compreendido entre 1 000 e 2 500.

São exemplos de compostos que contêm uma porção de poli (óxido de etileno) os ésteres alquilo, arilo e alquil-arilo do poli (óxido de etileno).. Vários éteres alquilo, arilo e alquil-arilo do poli (óxido de etileno) estão disponíveis como estabilizadores ou tensioactivos não iónicos.

De preferência os compostos que contêm uma porção poli (óxido de etileno) são tensioactivos de estabilizadores não iónicos. De preferência estes possuem um valor EHL (equilíbrio hidrofílico-lipofílico) compreendido entre 10 e 20, mais preferivelmente compreendido entre 10,5 e 19,5. Os valores EHL para vários destes compostos são apresentados num trabalho de referência normalizado, "McCutcheon's emulsifiers and detergents" North American edition, 1986.

Um composto particularmente adequado é um éter nonil-fenilo do poli (óxido de etileno) disponível como Levelan P 208 da LanKro Chemicals (Levelan é uma marca registada). O Levelan P 208 possui um valor EHL aproximado de 16.

Quando o Primeiro Polímero é um polímero de adição, a dispersão aquosa do Primeiro Polímero pode ser produzida, duma forma conhecida, por polimerização de emulsão



ou dispersão.

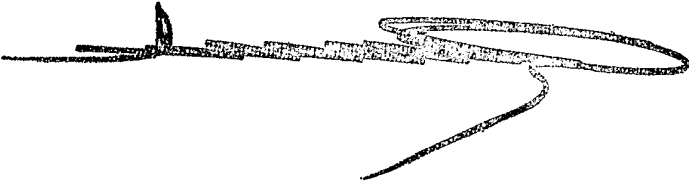
De preferência o Primeiro Polímero é produzido por polimerização da emulsão num meio aquoso. A polimerização da emulsão preferida realiza-se por um processo em que os monómeros são introduzidos lentamente no meio aquoso juntamente com um tensioactivo e um iniciador de polimerização tal como uma mistura de peróxido de hidrogénio e ácido ascórbico ou uma mistura de persulfato de amónio e metabissulfito de sódio. Agitou-se a mistura de reacção durante a adição do iniciador e monómeros de modo a formar uma emulsão. A temperatura da mistura de reacção mantém-se a uma temperatura suficientemente elevada de modo a provocar a polimerização dos monómeros por exemplo, compreendida entre 30° e 100° C.

Num processo particularmente preferido a polimerização é precedida por uma pré-polimerização curta em que um ou mais dos monómeros a partir dos quais derivam as unidades estruturais são polimerizadas na ausência dos monómeros a partir dos quais derivam as unidades funcionais. A pré-polimerização produz sementes do polímero sobre as quais se formam as partículas da dispersão do polímero durante a polimerização subsequente.

Quando o Primeiro Polímero é um polímero de poliuretano ele pode ser produzido pelo processo descrito na Patente Norte Americana NA 3 983 291 e nos Pedidos de Patente Europeus PE-A-0 163 214 e PE-A-0 315 006.

O segundo polímero pode ser produzido por métodos convencionais tais como polimerização da solução.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de adição ele pode ser produzido pela polimerização da solução



à qual se adicionam, lentamente, uma mistura do monómero conjuntamente com um iniciador de polimerização, num solvente adequado que é mantido a uma temperatura de reacção adequada.

Os solventes adequados incluem xileno, tolueno e monometil-éter de propileno-glicol. Quando se utiliza um solvente que não é miscível com a água, como tolueno ou xileno, então o solvente deve ser removido antes do Segundo Polímero poder ser dissolvido ou disperso em água.

De preferência utiliza-se um solvente miscível na água, tal como monometil-éter de propileno-glicol, porque assim a solução de polímero resultante pode ser dissolvida ou dispersa em água sem a remoção do solvente.


Os iniciadores de polimerização adequados incluem azobisdi-isobutironitrilo, hexanoato de terc-butil-peróxi-2-etilo, uma mistura de hidroperóxido de terc-butilo, metabissulfito de sódio e persulfato de amonia ou uma mistura de peróxido de hidrógenio e ácido ascórbico.

Quando o Segundo Polímero é um polímero de poliuretano ou um polímero de poliureia ele pode ser produzido em solução, por exemplo, por adição do poli-isocianato a uma solução dos outros componentes num solvente não reactivo adequado tal como xileno, se necessário com aquecimento.

A composição pode também incluir outros componentes de revestimento convencionais tais como pigmentos, enchimentos, espessantes, biocidas e estabilizadores. UV.

As composições desta invenção podem ser utilizadas para formar películas de revestimento curadas.

De acordo com a presente invenção proporciona-se um processo para a formação dum revestimento curado sobre um substrato que inclui os passos de:

- 
- (a) aplicação duma camada duma composição curável, como aqui anteriormente descrito, sobre a superfície dum substrato e
- (b) permissão de que a camada cure.

A composição curável pode aplicar-se sobre a superfície dum substrato por meios convencionais tais como revestimento por cilindros de escova ou aspersão.

Os substratos adequados incluem a madeira, aço, alumínio e vidro. A camada pode também ser aplicada sobre uma base adequada.

A camada pode ser curada quer permitindo que a fase aquosa se evapore à temperatura ambiente quer por aquecimento, por exemplo, a 70°-90°C, durante 10 minutos.

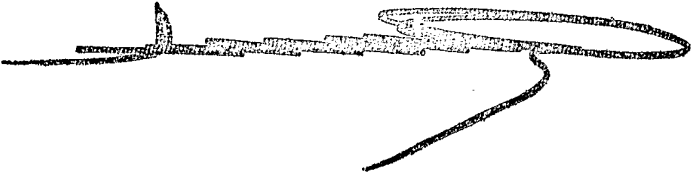
A invenção vai agora ser ilustrada, adicionalmente, por meio dos exemplos que se seguem:

EXEMPLOS

1. PREPARAÇÃO DE DISPERSÕES AQUOSAS DO PRIMEIRO POLÍMERO

1.1 PREPARAÇÃO DAS DISPERSÕES AQUOSAS 1 A 5

	<u>Peso (g)</u>
A: Água	530.00
"Levelan" P208	8.5
Bicarbonato de sódio	2.03
B: Metacrilato de metilo	ver quadro 1
Acrilato de butilo	ver quadro 1
C: Água	5.75
hidroperóxido de t-butilo	0.24
D: Água	12.00
Metabíssulfito de sódio	0.48



E:	Água	6.00
	Metabíssulfito de sódio	0.24
F:	Água	6.80
	Persulfato de amônio	1,35
G:	Metacriláto de metilo	ver Quadro 1
	Acrilato de butilo	ver Quadro 1
	"Levelan" 208	9.70
	Precursor de estabilização	31.90
	Metacrilato de 3(trimetil-silil)propilo	ver quadro 1
H:	Água	38.25
	Metabíssulfito de sódio	1.53
I:	Água	5.40
	Persulfato de amônio	0.69
J:	Água	19.00
	Metabíssulfito de sódio	0,76
K:	Água	7.02
	Metacide 300 (agente fungicida comercial)	1.76

Preparação da Dispersão Aquosa 6

Para a preparação da Dispersão Aquosa 6 utilizaram-se os mesmos componentes como para as Dispersões Aquosas 1 a 5 com exceção dos componentes G, A e H que são como se segue:

A:	Água	530.00
	Sulfato de laurilo e sódio	8.50
	Bicarbonato de sódio	2.03
H:	Água	120.00
	Metabíssulfito de sódio	1.53
	Sulfato de laurilo e sódio	29.30

G: Metacrilato de metilo ver quadro 1
 Acrilato de butilo ver quadro 1
 metacrilato de 3(trimetil-silil)propilo ver quadro 1

Nas listas anteriores utilizaram-se as abreviaturas seguintes:

Levelan P 208 é uma solução a 80% em água dum éter nonil- fenólico dum poli (óxido de etileno) disponível da LanKro Chemicals.

O Precursor Estabilizante era o produto de reacção do éter pentaeritritol-trialilílico, óxido de butileno e óxido de etileno reagidos na proporção molar de 1:2:35, como descrito na PE-8-0 094 386.

As quantidades de metacrilato de metilo, acrilato de butilo e metacrilato de 3(trimetóxi-silil) propilo são apresentadas no Quadro 1.

QUADRO 1

Dispersão	B		G		Monómero Silano (g)
	MAM (g)	AB (g)	MAM (g)	AB (g)	
1	33.4	26.0	300.6	234.1	31.3
2	33.8	27.5	304.4	244.4	15.6
3	34.5	27.5	309.6	247.6	6.2
4	37.5	23.1	339.7	210.2	15.6
5	44.2	16.2	402.4	147.5	15.6
6	33.8	27.5	304.4	244.4	15.6

Utilizaram-se abreviaturas seguintes no Quadro 1

O monómero silano é metacrilato de 3 (trimetóxi-silil)propilo

MAM é metacrilato de metilo

AB é acrilato de butilo



Método de Preparação

Carrega-se (A) num frasco de 2 litros equipado com um condensador de refluxo, um termómetro e um agitador. Aqueceu-se a mistura a 50°C e adicionou-se a carga (B). Agitaram-se os conteúdos durante 10 minutos para emulsionar os monómeros acrílicos. Adicionou-se a carga (c) seguida de agitação durante 10 minutos. Adicionou-se depois (D) e aumentou-se a temperatura para 60°C. Adicionou-se (E), seguida de agitação durante 20 minutos, tendo-se formado durante esse tempo uma semente de pré-polímero que consiste de partículas com um diâmetro médio de 75 nm.

Adicionou-se a carga (F) seguida imediatamente da adição gota a gota e concorrente de (G) e (H) durante um período de 150 minutos. Continuou-se a agitação durante mais 10 minutos e adicionou-se a carga (I) numa porção, seguida imediatamente pela adição de (J) gota a gota durante 30 minutos. Agitou-se a mistura durante 20 minutos e arrefeceu-se abaixo de 30°C quando se adicionou (K), seguida de agitação durante 10 minutos.

Filtrou-se a mistura resultante produzindo uma dispersão coloidal estável de pH 6,4, com 50% de sólidos, um teor de silício de 0,282% em peso, uma T_v de 10°C como calculada pela equação de Fox e um diâmetro médio como medido por um analisador Malvern Zeta (disponível da Malvern Instruments, England) de 170 nm.

1.2 Sumário dos Primeiros Polímeros 1 a 6

A percentagem em peso do silício em cada um dos Primeiros Polímeros 1 a 6 (% Si) juntamente com a sua T_v como calculada pela equação de Fox (T_v) são apresentados no Quadro 3.

QUADRO 3

Dispersão	%Si	Tv
1	0,56	10
2	0.28	10
3	0.11	10
4	0.28	20
5	0.28	40
6	0.28	10

2. PREPARAÇÃO DO SEGUNDO POLÍMERO

2.1 Preparação dos Segundos Polímeros 1 a 6

Os segundos Polímeros 1 a 6 são polímeros acrílicos produzidos utilizando um monómero funcional ácido e um monómero funcional silano.

As quantidades dos monómeros utilizados são apresentadas no Quadro 4. Utilizou-se o método geral que se segue para produzir os Segundos Polímeros 1 a 6. Carregou-se, um frasco de Resina de 3 litros equipado com um agitador, um termómetro, um condensador de refluxo, uma entrada de azoto e uma manta de aquecimento, com (A) do Quadro 4 e aqueceu-se a 110°C com agitação e fazendo-se borbulhar azoto a uma razão de 1 ml por segundo. Adicionou-se (B) gota a gota durante 3 horas por intermédio duma bomba mecânica. Manteve-se a temperatura da mistura a 105 - 110°C durante toda a alimentação. Agitou-se adicionalmente a mistura durante 15 minutos. Adicionou-se (c) em 6 porções durante 1 hora. Agitou-se a mistura durante mais 15 minutos antes de se permitir que arrefecesse à temperatura ambiente.

Q U A D R O 4

	A		B					C	
Segundo Polímero	MHP (g)	MAM (g)	AB (g)	AA (g)	Monómero Silano (g)	Peg MA (g)	AHE (g)	BPEH (g)	BPEH (g)
1	667	432	482	36	50	-	-	50	10
2	667	432	442	36	50	40	-	50	10
3	667	432	382	36	50	-	100	50	10
4	667	419	445	36	100	-	-	50	10
5	667	393	371	36	200	-	-	50	10
	MHP	MMA	AEH	AA	monómero silano	MAHP		BPEH	BPEH
6	667	391	282	36	50	241	-	37.5	10

Utilizaram-se as abreviaturas que se seguem no Quadro 4:

MHP é 1-metóxi-2-hidróxiopropano

MAM é metacrilato de metilo

AB é acrilato de butilo

AA é ácido acrílico

AEH é acrilato de 2-etil-hexilo

MAHP é metacrilato de hidróxi-propilo

O Monómero Silano é metacrilato de 3(trimetóxi-silil)propilo

Peg MA é metacrilato de metóxi-polietileno glicol 2 000

AHE é acrilato de 2-hidroxietilo

HBPE é hexanoato terc-butil-peróxi-2-etilo



2.2 Propriedades dos Segundos Polímeros 1 a 6

A percentagem em peso do silício (% Si) de cada um dos Segundos Polímeros 1 a 6 apresenta-se no Quadro 5.

Q U A D R O 5

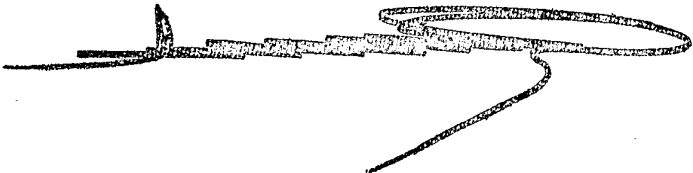
Segundo Polímero	%Si
1	0,57
2	0,57
3	0,57
4	1,13
5	2,26
6	0,57

2.3 Neutralização dos Segundos Polímeros 1 a 6

A uma amostra dos Segundos Polímeros 1 a 6 adicionou-se à temperatura ambiente a solução de hidróxido de amónio suficiente para neutralizar completamente as funcionalidades ácidas. Adicionou-se em seguida 6% (em peso do conteúdo não volátil) dum tensoactivo e fez-se a diluição com água desmineralizada para um conteúdo não volátil total de 31%.

Os Segundos Polímeros 2 e 3 solubilizaram-se parcialmente com Peg MA e AHE respectivamente. A neutralização para um valor ácido equivalente de 5 a 28 mg KOH/gr produziu uma gama de conteúdo não volátil estável máximo na solução de 25 a 40%.

2.4 Preparação do Segundo Polímero 7



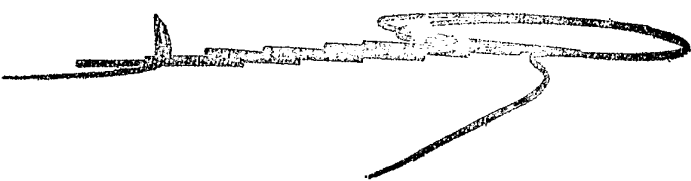
O Segundo Polímero 7 era um polímero do poliuretano que possuía grupos do ácido carboxílico e grupos hidrofílicos não iónicos.

Preparou-se um aducto do acrilato e 2-hidróxi-etilo e uma poli-oxi-alquilen-amina. Esta preparou-se por adição do acrilato de 2-hidróxi-etilo (23,2 g, 0,2 moles) numa porção, a uma solução agitada de Jeffamina M-1000 (marca registada; um poli-oxi-alquilen-amina da Texaco Chemicals; 200g, 0,2 moles) em tolueno (400ml) a 70°C. 24 horas depois removeu-se o solvente no vácuo a 50°C para produzir um sólido ceroso incolor.

Aqueceu-se uma mistura do aducto anterior (108 g), N-metil-pirrolidona (77g), ácido dimetil-propiónico (27g) e Oxyflex S- 1015-120 (Marca Registada; Um poliéster díol da Occidental Chemicals; 393, 75g) a 80°C até se formar uma solução. Adicionou-se Desmodure W (marca Registada; um diisocianato alifático da Bayer; 371,51g) a esta solução e em seguida adicionou-se octoato de estanho (0,09 gr). Aqueceu-se a mistura a 90°C durante 1 hora, depois adicionou-se octoato de estanho (0,09 g) e manteve-se a mistura a 90°C durante 2 horas. O valor isocianato da mistura resultante era de 5,86% em peso de NCO.

Adicionou-se uma mistura de N-metil-propil-trimetóxi-silano (46,6g) e N-aminoetil-aminopropil-trimetóxi-silano (24,3g) ao produto anterior (300gr) durante 12 minutos a 86°C. O Dowanol PM (Marca Registada; um éter propileno-glicol-monometílico da Dow Chemicals; 125 g) e a mistura mantiveram-se a 86°C durante 1 hora. 24 horas depois, à temperatura ambiente, não se conseguiu detectar grupos isocianato utilizando espectrometria de infravermelhos. Diluiu-se o produto com Dowanol PM para 60% de sólidos não voláteis. O peso molecular médio do produto era de 3 500 como medido por C.I.G.

Adicionou-se amónia aquosa (0,24 g numa solução 30% em peso em água) ao produto anterior (10g) seguida



de água (19,5 g) para produzir uma solução aquosa com um conteúdo de 20% não volátil.

3.COMPOSIÇÃO E ENSAIOS

Fizeram-se várias misturas das Dispersões Aquosas 1 a 6 com os Segundos Polímeros 1 a 7 e ensaiaram-se como se segue:

3.1 ENSAIOS

Avaliaram-se as composições quanto ao seu comportamento como revestimentos por aplicação duma camada da composição sobre um substrato adequado, permitindo que a composição secasse e submetendo subsequentemente a película seca a ensaios físicos como se segue:

a) Medição do Tempo de seco ao tacto

O tempo necessário para que um revestido aplicado fresco se torne seco ao tacto é medido por um procedimento de deposição de areia.

Aplicou-se um revestimento com a espessura húmida de 100 μm , às condições ambientes, sobre um painel de vidro horizontal. Realizou-se o procedimento de medição sob as mesmas condições.

Encheu-se um funil que possuía uma pequena saída na base com areia seca que depois se escoou através da saída. Fez-se com que o funil percorresse o revestimento a uma velocidade de 25,4 mm por hora com a areia a escoar-se sobre o revestimento que estava ainda húmido mas à medida que o tempo passa o revestimento seca e atinge-se um ponto para o qual a areia deixa de aderir ao revestimento. O tempo necessário para atingir esse ponto é considerado como tempo de seco ao tacto, o qual é determinado a partir do comprimento do rasto da areia aderida.

b) Ensaio de resistência à mancha de água

Avaliou-se a resistência dum revestimento aplicado fresco à desfiguração pela água.

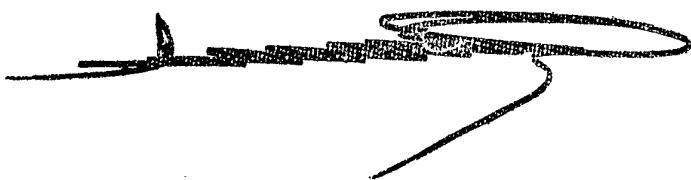
Aplicou-se um revestimento com a espessura húmida de 100 μm a um revestimento seco numa pintura alquido convencional a qual se permitiu que secasse a 20°C e para uma humidade relativa de 50% durante pelo menos 7 dias. Permitiu-se que o revestimento secasse durante 24 horas a 20°C e para uma humidade relativa de 50%. Depositou-se depois uma gota de 1 ml de água da torneira que se cobriu com um vidro de relógio e permitiu-se que permanecesse a 20°C durante duas horas. Removeu-se depois o vidro, limpou-se imediatamente a amostra e examinou-se quanto à desfiguração.

3.2 Composições 1 a 5

A composição Comparativa 1 incluía apenas o Segundo Polímero 1. As Composições 2 a 4 incluíam misturas do Segundo Polímero 1 com a Dispersão Aquosa 2 em várias proporções não voláteis. A Composição Comparativa 5 incluía apenas a Dispersão Aquosa 2. As composições estão sumarizadas no Quadro 5a.

Q U A D R O 5a

Composição	Proporção não volátil entre a Dispersão Aquosa 2: Segundo Polímero 1
1 (Comparativo)	0:20
2	5:15
3	10:10
4	15:5
5 (Comparativo)	20:0



Resultados do ensaio para as Composições 1 a 5

Os resultados dos ensaios para as composições 1 a 5 são apresentados no Quadro 6.

Q U A D R O 6

Composição	Seco ao tacto	Mancha de água
1 (Comparativo)	9.5	Aceitável
2	9.5	Bom
3	0.5	Muito Bom
4	0.5	Muito Bom
5 (Comparativo)	Não forma película	

3.3 Composições 6 a 8

As composições 6 e 8 eram misturas do Segundo Polímero 1 e várias Dispersões Aquosas do Primeiro Polímero que possuíam diferentes Tv (como calculadas pela equação de Fox) numa proporção não volátil de 1:1. As composições estão sumarizadas no Quadro 7.

Q U A D R O 7

Composição	Dispersão Aquosa	Tv	Segundo Polímero
6	2	10	1
7	4	20	1
8	5	40	1

Resultados dos ensaios para as composições 6 a 8

Os resultados dos ensaios para as composições 6 a 8 são apresentadas no Quadro 8.

QUADRO 8

Composição	Seco ao Tacto	Mancha de Água
6	0.75	Bom
7	0.75	Bom
8	0.75	Bom

3.4 Composições 9 a 11

As composições 9 a 11 incluem uma mistura do Segundo Polímero 1 e vários Primeiros Polímeros numa proporção em peso não volátil de 1:1. As composições apresentavam a utilidade dum gama de níveis silano no Primeiro Polímero. As composições estão sumarizadas no Quadro 9, no qual se indicam também as percentagens em peso do silício (% Si) encontradas nos Primeiros Polímeros.

QUADRO 9

Composição	Primeiro Polímero	% Si	Segundo Polímero
9	1	0.53	1
10	2	0.28	1
11	3	0.11	1

Resultados dos ensaios para as Composições 9 a 11

Os resultados dos ensaios para as composições 9 a 11 são apresentadas no Quadro 10.

QUADRO 10

Composição	Seco ao tacto	Mancha de Água
9	0.5	Muito bom
10	0,8	Muito Bom
11	0.8	Muito Bom

3.5 Composições 12 a 14

As composições 12 a 14 incluem uma mistura do Primeiro Polímero 2 com vários Segundos Polímeros numa proporção em peso não volátil de 1:1. Todas estas composições possuem um conteúdo não volátil de 35 %. As composições estão sumarizadas no Quadro 11.

Q U A D R O 11

Composição	Primeiro Polímero	Segundo Polímero	& Si
12	2	5	2.26
13	2	4	1.13
14	2	1	0.57

Resultados dos ensaios para as composições 12 a 14

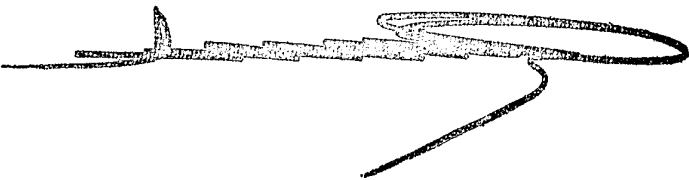
Os resultados dos ensaios das composições 12 a 14 são apresentados no Quadro 12.

Q U A D R O 12

Composição	Seco ao tacto	Mancha de água
12	0.5	Muito Bom
13	1.0	Muito Bom
13	1.5	Muito Bom

3.6 Composições 15 e 16

A composição 15 inclui a Dispersão Aquosa 2 e o Segundo Polímero 6 numa proporção em peso não volátil de 1:1. A composição 16 era comparativa e incluía uma solução a 20 % não volátil apenas do Segundo Polímero.



Resultados dos ensaios para as Composições 15 a 16

Composição	Seco ao Tacto	Mancha de Água
15	0,75	Muito Bom
16	0,75	Aceitável

4 A ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES DO SEGUNDO POLÍMERO

Com vista a demonstrar o efeito dum composto que contenha uma porção poli(óxido de etileno) na estabilidade ao armazenamento de soluções aquosas do Segundo Polímero, realizaram-se várias soluções do Segundo Polímero 1 em água com o mesmo conteúdo não volátil de 35% mas com vários níveis de Levelan P 208. O Levelan P 208 é um éter nonil-fenólico do poli (óxido e etileno) da LanKro Chemicals.

Inspeconaram-se visualmente as soluções 24 horas depois. Os resultados estão sumarizados no Quadro 13.

Q U A D R O 13

Solução	% Levelan	Aspecto depois de 24 h.
1	0.0	precipitado branco/gel
2	2.0	precipitado branco /gel
3	6.0	Nebuloso
4	10.0	Limpida-sem variação
5	15.0	Limpida-sem variação

Para mostrar que o efeito do Levelan é mais pronunciado quando a solução aquosa do Segundo Polímero possui elevado conteúdo de sólidos, produziram-se uma série de soluções aquosas do Segundo Polímero 1 possuindo diferentes conteúdos não voláteis. Adicionou-se a uma amostra de cada So-

lução Levelan P 208 para um nível de 6% em peso com base no peso do Segundo Polímero. Deixou-se ficar uma porção de cada solução sem conter Levelan. Armazenaram-se as soluções à temperatura ambiente (20°C) durante 24 horas e depois avaliou-se o seu aspecto à vista. As soluções e os resultados estão sumarizados no Quadro 14.

Q U A D R O - 1 4

Solução	% Levelan	% Sólidos	Aspecto depois de 24 h.
6	0	31	Em gel
7	6	31	Sem variação
8	0	28	Em gel
9	6	28	Sem variação
10	0	23	Nebuloso
11	6	23	Sem variação
12	0	7	Sem variação
13	6	7	Sem variação

5. ENSAIOS DE ESTABILIDADE EM DISPERSÕES AQUOSAS

Para ensaiar a estabilidade das dispersões aquosas do Primeiro Polímero ao solvente orgânico adicionado adicionou-se 1 parte em peso de 1-metóxi-2-hidróxipropano a 9 partes de duas dessas dispersões. Os resultados são apresentados no Quadro 15.

Q U A D R O 1 5

Dispersão Aquosa	Observação
2	Precipitação ligeira
6	Floculação

6 ESTABILIDADE DAS COMPOSIÇÕES

Com vista a ensaiar a estabilidade das composições desta invenção, misturaram-se composições incluindo 6 partes em peso do Segundo Polímero 6 com 4 partes da Dispersão Aquosa 2 e Dispersão Aquosa 6 em experiências separadas. Permitiu-se que as composições permanecessem durante 24 horas à temperatura ambiente e observou-se a sua estabilidade. Os resultados são apresentados no Quadro 16.

Q U A D R O 16

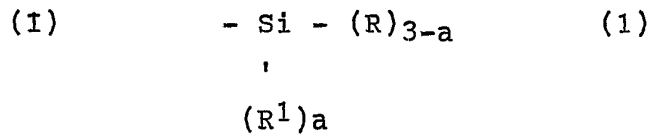
Dispersão Aquosa	Observação
2	Sem variação
6	Alguma precipitação

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de uma composição polimérica curável isenta de sílica, caracterizado por se misturar:

- A) uma dispersão estável em meio aquoso constituído por um primeiro polímero que possui um peso molecular médio de pelo menos 50 000, o qual é insolúvel em água e o qual contém grupos silano de fórmula:



na qual o simbolo a representa um inteiro entre 0 e 2, o radical R^1 representa um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) e o radical R representa o grupo OH ou um grupo hidrolisável, contribuindo os grupos de fórmula (1) com 0.05 a 2% em peso de silicio para o peso do primeiro polímero; e

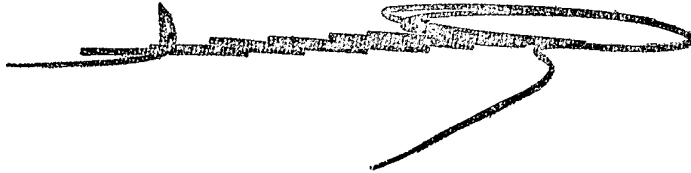
B) uma solução ou dispersão em meio aquoso de um segundo polímero, o qual é um polímero de adição, um polímero de poliureia ou um polímero de poliuretano o qual possui um peso molecular médio compreendido entre 1 000 e 20 000 e o qual contem pelo menos dois grupos silano de fórmula (1), contribuindo os grupos de fórmula (1) com 0.1 a 8 % em peso de silicio para o peso do Segundo Polímero, e contendo também ligados covalentemente grupos ácidos que o tornam solúvel ou auto-dispersível no meio aquoso, sendo a proporção em peso das substâncias não voláteis do Primeiro Polímero e do Segundo Polímero da composição um valor compreendido no intervalo entre 40:1 e 1:4.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de a proporção em peso das substâncias não voláteis do primeiro polímero e do Segundo Polímero ser um valor compreendido entre 30:1 e 1:3.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo facto de o radical R representar um grupo alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$), alcoxi ($\text{C}_2\text{-C}_4$)-alcoxi ($\text{C}_2\text{-C}_4$), alcanóilo ($\text{C}_2\text{-C}_4$), enolato ou oxima.



- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o primeiro polímero ser um polímero de adição.

- 5ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o primeiro polímero ser mantido em dispersão estável devido à presença de um estabilizador não iónico.

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o primeiro polímero ser mantido em dispersão estável pela presença de um estabilizador que possui um componente de fixação o qual está ligado covalentemente ao primeiro polímero.

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4 caracterizado pelo facto de a temperatura T_g de transição do vidro, calculado pela equação de Fox, do primeiro polímero, estar compreendida entre -10 e 50°C .

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores caracterizado pelo facto de o segundo polímero ser solúvel em água.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivin-

dicações anteriores caracterizado pelo facto de os grupos ácidos do segundo polímero serem grupos de ácido carboxílico.

- 10ª -

Processo para formar um revestimento curado sobre a superfície de um substrato caracterizado pelos passos seguintes:

- (i) se aplicar uma camada de composição curável de acordo com a reivindicação 1, e depois
- (ii) se permitir a cura da camada.

- 11ª -

Processo para a preparação de uma solução ou dispersão aquosa do segundo polímero de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por incorporar também um composto que contem um radical poli (etileno-glicol) constituindo entre 1 e 10 % em peso do segundo polímero.

A requerente reivindica a prioridade do pedido britânico apresentado em 5 de Novembro de 1990, sob o Nº. 9023979.9.

Lisboa, 4 de Novembro de 1991
AGÊNCIA GERAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL



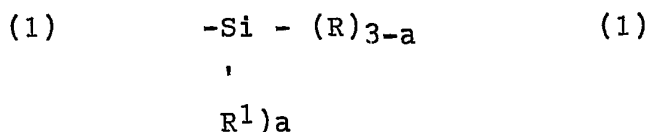


R E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES POLIMÉRICAS CURÁVEIS ISENTAS DE SILICA"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição polimérica curável isenta de sílica, que compreende misturar-se

- A) uma dispersão estável em meio aquoso constituída por um primeiro polímero que possui um peso molecular médio de pelo menos 50 000, o qual é insolúvel em água e o qual contém grupos silano de fórmula:



na qual o símbolo a representa um inteiro entre 0 e 2, o radical R^1 representa um grupo alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) e o radical R representa o grupo OH ou um grupo hidrolisável, contribuindo os grupos de fórmula (1) com 0.05 a 2 % em peso de silício para o peso do primeiro polímero; e

- B) uma solução ou dispersão em meio aquoso de um segundo polímero, o qual é um polímero de adição, um polímero de poliureia ou um polímero de poliuretano o qual possui um peso molecular médio compreendido entre 1 000 e 20 000 e o qual contém pelo menos dois grupos silano de fórmula (1), contribuindo os grupos de fórmula (1) com 0,1 a 8 % em peso de silício para o peso do segundo polímero, e contendo também ligados covalentemente grupos ácidos que o tornam solúvel ou auto-dispersível no meio aquoso, sendo a proporção em peso das substâncias não voláteis do primeiro polímero e do segundo polímero da composição um valor compreendido no intervalo entre 40:1 e 1:4.