

**DESCRIÇÃO**  
**DA**  
**PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 97 112**

**REQUERENTE:** IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica,  
com sede em Imperial Chemical House, Millbank  
London QW1P 3JF, Inglaterra.

**EPÍGRAFE:** " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS"

**INVENTORES:** Manish Sarkar.

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

Inglaterra, em 23 de Março de 1990, sob o n.º. 9006557.4.

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, (inventor: Manish Sarkar, residente na Inglaterra), para: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPLÍMEROS".

#### DESCR I Ç Ã O

A presente invenção refere-se a determinados co-polímeros novos, à sua preparação e utilização em composições de revestimento.

Os co-polímeros da presente invenção possuem uma estrutura idealizada que pode ser considerada como constituída por vários braços que irradiam a partir de um ponto central. Os polímeros possuindo tal geometria são referidos, coloquialmente, como polímeros de estrela ou polímeros com geometria de estrela.

Descobriu-se, agora, uma classe desses polímeros que possuem vantagens no fabrico de composições de revestimento.

De acordo com a presente invenção proporciona-se um co-polímero possuindo uma porção no centro a partir da qual irradiam de 3 a 8 braços em que a parte do centro é o radical de um tiol tri-funcional a octa-funcional

e cada braço é um polímero de adição incluindo unidades estruturais, unidades funcionais que são mutuamente compatíveis, incluindo as unidades funcionais substituintes de reticulação susceptíveis de sofrerem uma reacção de reticulação com um agente de reticulação ou com o mesmo ou um substituinte complementar, em unidades funcionais noutra molécula do mesmo polímero e, opcionalmente, unidades funcionais auxiliares compatíveis que contêm grupos humectantes.

A vantagem destes polímeros nas composições de revestimento dependem em parte das unidades funcionais particulares utilizadas e da reacção de reticulação que sofrem. Uma vantagem particular com os polímeros em estrela funcionais hidroxil e agentes de reticulação isocianato, é que as composições com base neles possuem tempo de duplicação da viscosidade e tempos de gel aperfeiçoados comparados com composições com base nos polímeros lineares correspondentes. Além disso, uma composição principal com base num tal polímero de estrela possui capacidade de resistência à abrasão aperfeiçoada quando comparada com uma composição padrão comercial. Também e, particularmente, para uma funcionalidade relativamente elevada, uma composição de polímero de estrela é, quando comparada com um padrão comercial com base num polímero linear, relativamente estável à degradação por ultra-violetas. Além disso, as composições que suportam água com base nos polímeros de estrela funcionais, alió e funcionais hidroxil apresentam viscosidades muito inferiores às esperadas a partir dos seus pesos moleculares embora apresentem uma capacidade de formação de película relativamente aperfeiçoada.

Os co-polímeros da presente invenção possuem um peso molecular total de pelo menos 3.000. Na prática, o peso molecular não é superior a 150.000. Por exemplo, o peso molecular pode estar compreendido entre 3.000 e 30.000, particularmente, entre 3.000 e 15.000 e mais particularmente o peso molecular está compreendido entre 5.000 e 10.000. O termo "peso molecular" significa aqui o peso molecular médio total aparente. O peso molecular aparente é medido pelo método de cromatografia de impregnação de gel

descrito en Gel Chromatography: Theory, Methodology and Application, T Kremmer and L Boross, Wiley Interscience 1979.

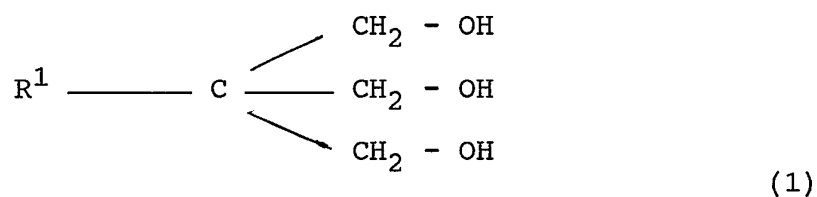
Os co-polímeros desta invenção possuem uma parte central que é o radical de um tiol tri-funcional a octa-funcional. Numa estrutura idealizada, um braço de polímero de adição estende-se a partir do radical tio na parte central, sendo de três a oito os braços.

De preferência, a parte central é um radical de um tiol tri-funcional, tetra-funcional ou hexa-funcional, especialmente, um tiol tetra ou hexa-funcional.

O tiol tri-funcional a octa-funcional pode ser aromático ou alifático. Os exemplos de tiois aromáticos são benzeno-1,3,5-tritio, 3,4,8,9-tetra-mercapto-tetra-tiafulvaleno e ácido 7-metil-tri-tio-úrico.

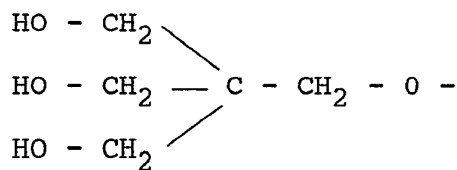
De preferência, o radical tiol é o radical de um éster formado a partir de um álcool tri-funcional a octa-funcional e um ácido tio-alcanoico  $-(C_2-C_6)$ .

Os exemplos de álcoois adequados são glicerol, sorbitol e, especialmente, álcoois possuindo a fórmula geral (1):



em que

$\text{R}^1$  representa um átomo de hidrogênio, um grupo alquilo ou hidroxialquilo ( $C_1-C_4$ ), (especialmente metilo, etilo, hidroximetilo ou hidroxietilo) ou um grupo de fórmula (2)



(2)

Os exemplos de ácidos mercapto-alcanóicos ( $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ ) são ácido 2-mercapto-acético, ácido-2-mercapto-propiónico, ácido 3-mercapto-propiónico, ácido 4-mercapto-butírico, ácido 5-mercapto-pentanóico e ácido 6-mercapto-henóico. De preferência, o ácido mercapto-alcanóico é ácido 2-mercapto-acético ou 3-mercapto-propiónico.

Cada braço do co-polímero de estrela é feito de unidades estruturais, unidades funcionais que são mutuamente compatíveis e incluem substituintes de reticulação susceptíveis de sofrerem uma reacção de reticulação com um agente de reticulação ou com o mesmo ou um substituinte complementar nas unidades funcionais noutra molécula do mesmo polímero e, opcionalmente, de unidades funcionais auxiliares compatíveis contendo grupos humectantes.

Como nos polímeros acrílicos convencionais, a distribuição de tais unidades é aleatória.

A percentagem, em moles, média total de unidades funcionais e unidades funcionais auxiliares nos braços está compreendida entre 10% e 70%, por exemplo, entre 25% e 50% ou 60% e 70%, particularmente, entre 30% e 40% do braço. A percentagem, em moles, média de unidades funcionais em cada um dos braços é calculada a partir da percentagem, em moles, dos monómeros totais que constituem o braço que é representado pelos monómeros que proporcionam as unidades funcionais.

As unidades funcionais que são seleccionadas para qualquer polímero particular são escolhidas de forma a serem mutuamente compatíveis. Isto significa que os substituintes tendem a sofrer reacções de reticulação inter-moleculares com um agente de reticulação ou com o mesmo substituinte ou substituintes complementares em unidades funcionais noutra molécula, de preferência, a reacções intra-

-moleculares com substituintes de reticulação em unidades funcionais na mesma molécula.

Os exemplos de substituintes de reticulação são grupos hidroxilo, carboxilo, isocianato, isocianato bloqueado, epoxi, éster de aliloxi e éster 2-hidroxi-3-aliloxi-propílico.

Quando as unidades funcionais contêm o mesmo grupo de reticulação, é seleccionado de tal forma que a reacção de reticulação necessita de um agente de reticulação ou a auto-reticulação tem lugar entre as diferentes moléculas no mesmo polímero, reacção de reticulação que exige um iniciador por exemplo, um catalisador.

Assim, por exemplo, os polímeros contendo grupos hidroxilo necessitam de um agente de reticulação contendo isocianato. Os grupos éster 2-hidroxi-3-aliloxi-propílico necessitam em geral de um catalisador de cobalto para a reticulação entre si.

Quando o polímero possui dois ou vários tipos diferentes de unidades funcionais ou contém unidades funcionais e unidades funcionais auxiliares, os diferentes grupos de reticulação ou grupos de reticulação e grupos humectantes são escolhidos de tal forma que a reticulação é inter-molecular e não intra-molecular.

Por exemplo, quando existem dois tipos diferentes de unidades funcionais, um dos tipos pode conter grupos hidroxilo e o outro grupos carboxilo ou grupos hidroxilo e grupos isocianato bloqueado, ou grupos hidroxilo e grupos epoxi, ou grupos carboxilo ou os seus sais e grupos alilo ou éster 2-hidroxi-3-ali-oxi-propílico.

Os exemplos de grupos humectantes para unidades funcionais auxiliares são 4-nitrobenzoíl-oxi e 4-aminobenzóil-oxi e os seus derivados sais de adição de ácido. Os exemplos de sais de adição de ácido são sais de halogenetos, especialmente, cloridratos ou sais de ácidos orgânicos, por exemplo, um sal de ácido acético.

As unidades funcionais podem ser derivadas de monómeros etilénicos contendo grupos hidroxilo, carboxilo, isocianato, isocianato bloqueado ou epoxi, ou da

reacção de uma unidade contendo um grupo carboxilo com álcool alílico ou 1-alil-oxi-2,3-epoxi-propano.

Quando o polímero contém grupos carboxilo ou os seus sais e grupos éster 2-hidroxi-3-aliloxi-propílico a proporção molar entre o ácido livre ou grupo sal e grupo éster está compreendida, de preferência entre 1 para 3 a 1 para 9, em particular, entre 1 para 5,6 e 1 para 7,33. A proporção 1 para 3 significa que 75%, em moles, dos grupos carboxilo são esterificados. A proporção de 1 para 5,6 significa que 85% dos grupos carboxilo são esterificados, a proporção 1 para 7,33 significa que 88% dos grupos carboxilo são esterificados e uma proporção de 1 para 9 significa que 90% dos grupos carboxilo são esterificados.

Os grupos carboxilo podem formar sais, por exemplo, sais de metais alcalinos, metais alcalino terrosos e sais de amónio, especialmente, sais de lítio e sódio.

Quando o co-polímero contém mais do que uma unidade funcional, a unidade presente em maior quantidade, normalmente, não excede 97% em moles do total das unidades funcionais. Normalmente não excede 90% em moles do total.

Quando o co-polímero contém unidades funcionais auxiliares, a unidade funcional auxiliar é inferior a 0,5% ou 1,3%, em moles, das unidades funcionais totais. Normalmente varia entre 0,5% e 5% em moles, especialmente, entre 1% e 2%, em moles.

Os exemplos de monómeros contendo grupos hidroxilo são álcoois de alilo e ésteres de fórmula (3):



em que

$\text{R}^1$  representa um átomo de hidrogénio ou grupo metilo,  
e

R<sup>2</sup> representa alcano-(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-di-ilo, especialmente, etano-1,2-di-ilo, propano-1,3-di-ilo e butano-1,4-di-ilo.

Os exemplos de monómeros contendo grupos carboxi são ácido acrílico, metacrílico e maleíco e anidrido maleíco.

Os exemplos de monómeros contendo grupos isocianato de 2-(3-isopropenil-fenil)-2-isocianato-propano e ésteres de fórmula (4):



em que

R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são como definidos com referência à fórmula (3), especialmente, quando

R<sup>1</sup> representa metilo

e

R<sup>2</sup> representa etano-1,2-di-ilo.

Os exemplos de monómeros contendo grupos isocianato bloqueados de fórmula (4) são monómeros em que o grupo isocianato foi bloqueado com um alcanol, especialmente um alcanol-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>), um alcoxi-alcanol, especialmente um alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)-alcanol-(C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), um hidroxí-éster, um ceto-éster, uma oxima, uma cetoxima, um fenol, opcionalmente, substituído, um lactamo (incluindo lactamos cíclicos) e N-hidroxí-imidas, especialmente, N-hidroxí-imidas cíclicas. Os grupos de bloqueamento deste tipo estão descritos em Preparation, Poymerisation and Evaluation of Blocked Isocyanato ethil Methacrylate H.G Fravel Jr et al Ind. Eng. Chem.Prod.Res.Dev. 1984 23 586.

Os exemplos de monómeros contendo grupos epoxi são acrilato de glicídilo e metacrilato de glicídilo.

Os exemplos de unidades estruturais são unidades derivadas de monómeros etilenicamente insaturados, em particular, alquil-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-ésteres de ácidos acrí-



lico e metacrílico, alcanóatos ( $C_2-C_6$ ) de vinilo e estireno e os seus análogos alquilo ( $C_1-C_4$ ).

Os exemplos de alquilo ( $C_1-C_{18}$ )-ésteres de ácidos acrílico e metacrílico são metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de octilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo e acrilato de 2-etil-hexilo.

Os exemplos de alcanóato ( $C_2-C_6$ )-ésteres de vinilo são acetato de vinilo, propionato de vinilo e butanoato de vinilo.

Os exemplos de estireno e seus análogos alquilo ( $C_1-C_4$ ) são 4-metil-estireno e 4-etil-estireno.

As unidades estruturais são, de preferência, derivadas de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e acrilato de butilo.

A identidade e a proporção de monómeros afecta directamente a temperatura de transição do vidro ( $T_g$ ) do polímero formador de película, e, assim, os seus monómeros e as suas proporções são seleccionadas para se obter uma temperatura de transição do vidro calculada que seja adequada para a utilização para a qual os polímeros formadores de película são pretendidos. A  $T_g$  é calculada utilizando a equação de Fox como descrito em Polymer Science, V. R. Gowariker, N. V. Viswanathan and Jayade Greedhar 170, John Wiley and Sons (1986).

A identidade e proporção dos monómeros a partir dos quais as unidades funcionais são derivadas é limitada como anteriormente discutido. Variações na  $T_g$  são, assim, conseguidas por selecção das proporções apropriadas de monómeros que proporcionam unidades estruturais.

Os co-copolímeros desta invenção podem possuir uma vasta gama de  $T_g$ , por exemplo, entre  $-5$  e  $+100^\circ\text{C}$ . Os co-polímeros possuindo uma  $T_g$  na gama de  $-5$  a  $55^\circ\text{C}$  são, particularmente, adequados para tintas para a re-aspersão em veículos de motor. Os co-polímeros possuindo

uma Tg na gama de +45 a 100°C são particularmente adequados na preparação de tintas para pintar veículos a motor, especialmente, numa linha de fabrico de veículos.

Os co-polímeros da presente invenção podem preparar-se por um processo que consiste na reacção, em conjunto, a temperaturas de moderadas a elevadas, de um agente de transferência de cadeia tio tri a octa-funcional com monómeros etilenicamente insaturados que se polimerizam para formar unidades estruturais, monómeros etilenicamente insaturados que se polimerizam para formar unidades funcionais e, opcionalmente, monómeros etilenicamente insaturados que se polimerizam para formar unidades funcionais auxiliares, formando, assim, um copolímero e, opcionalmente, depois, quando for necessário, um sal ou éster, salificação ou co-reacção de um polímero assim formado contendo unidades funcionais possuindo grupos carboxilo com álcool de alilo ou 1-aliloxi-2,3-epoxi-propano ou reagindo, opcionalmente, o copolímero assim formado contendo unidades funcionais possuindo grupos epoxi com ácido 4-nitrobenzóico ou ácido 4-aminobenzóico e conversão, opcional, do produto assim obtido num sal de adição de ácido.

A reacção efectua-se na presença de um iniciador para a reacção de radical livre, por exemplo, um per-éster, por exemplo, perbenzoato de t-butilo, per-2-etil-hexanoato de t-butilo ou azo-bis-isobutironitrilo.

A reacção efectua-se de preferência de uma forma tal que a distribuição de peso molecular do produto polímero é pequena.

Isto pode obter-se produzindo um fluxo elevado de radicais no início da reacção. Por seu turno, isto consegue-se utilizando um iniciador rápido, que é o que produz um grande número de radicais livres muito rapidamente, ou um iniciador relativamente lento, e adicionando monómero a um excesso do iniciador.

O processo particular utilizado depende dos monómeros a ser polimerizados e das propriedades pretendidas para o produto final. A combinação exacta de mo

número e iniciador pode determinar-se, em qualquer caso particular, por experimentação de rotina.

A reacção de polimerização efectua-se a temperaturas moderadas a elevadas. A temperatura exacta depende do iniciador específico utilizado e dos monómeros a serem polimerizados. Normalmente a reacção efectua-se a uma temperatura compreendida entre 70° e 170°C, especialmente, entre 100° 140°C.

A pos-esterificação e a abertura do anel epóxido pode efectuar-se a temperaturas moderadas, por exemplo, à temperatura ambiente, opcionalmente, na presença de um catalisador.

A reacção de polimerização e a reacção de pos-esterificação efectuam-se na presença de um solvente ou diluente não interferente, por exemplo, um hidrocarboneto aromático de ponto de ebulição elevado, particularmente, xileno ou uma mistura de solventes de hidrocarboneto de elevado ponto de ebulição, por exemplo "Solvesso".

Os passos de salificação podem efectuar-se por procedimentos normalizados, por exemplo, colocando em contacto polímeros contendo grupos ácido livre com uma base, com um polímero contendo grupos amino livres num meio líquido em que a base ou o ácido é solúvel e o polímero é, pelo menos, parcialmente solúvel.

Os tiois aromáticos especificamente referidos anteriormente em álcoois de fórmula (1), os monómeros de vinilo de fórmula (3), os acrilatos e metacrilatos de fórmula (4) são conhecidos, ou podem fazer-se por analogia com processos conhecidos.

Para utilização, os polímeros da presente invenção são formulados com um diluente ou veículo líquido volátil em composições de revestimento.

De acordo com a presente invenção proporciona-se, também, uma composição de revestimento incorporando um co-polímero possuindo uma parte central a partir da qual irradiam de 3 a 8 braços em que a parte central é o radical de um tiol tri-funcional a octa-funcional e cada um

dos braços é um polímero de adição que inclui unidades estruturais e unidades funcionais que são mutuamente compatíveis, incluindo as unidades funcionais substituintes de reticulação susceptíveis de sofrerem uma reacção de reticulação com um agente de reticulação ou com o mesmo substituinte ou um substituinte complementar em unidades funcionais noutra molécula do mesmo polímero e, opcionalmente, unidades funcionais auxiliares compatíveis que contêm grupos humectantes e um diluente ou veículo líquido.

Os exemplos de veículos líquidos são hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados, álcoois, cetonas, ésteres, éteres, álcoois e água.

A quantidade do veículo líquido pode variar de acordo com o peso molecular ou composição do polímero de tal forma que a composição resultante possua uma viscosidade apropriada para o método de aplicação escolhido.

As composições incluem também agentes de reticulação. O agente de reticulação escolhido em qualquer caso particular depende das unidades funcionais no polímero.

Quando as unidades funcionais no co-polímero contêm um grupo hidroxilo, o agente de reticulação pode ser um isocianato di- ou multi-funcional, uma resina melamina formaldeído ou um glicolurilo. Os glicolurilos são também eficazes como agentes de reticulação para polímeros em que as unidades funcionais contêm grupos carboxilo.

Os exemplos de isocianatos di- e multi-funcionais simples são di-isocianatos de alcano de fórmula (5):



em que

n representa de 2 a 8. Em particular n representa de 4 a a 6, especialmente 6.

Um exemplo de um di-isocianato de ciclo-alcano é di-isocianato de isoforona.

Os exemplos de di-isocianatos aromáticos simples são tolueno-2,4-di-isocianato e di-isocianato de 4,4-di-fenil-metano.

Os isocianatos oligoméricos multi-funcionais complexos são produtos de reacção de di- e poliois com os isocianatos di-funcionais atrás descritos.

Os exemplos de diois e poliois são etileno glicol, propileno glicol, tri-metilol-propano e penta-eritritol.

Opcionalmente, a composição inclui também um catalisador para a reacção de catalização. Por exemplo, o catalisador pode ser um composto organo-estanho por exemplo, di-laureato de di-butil-estanho.

Estes reticuladores isocianato são conhecidos ou podem ser feitos por analogia com métodos conhecidos. Muitos estão disponíveis sob o nome de marca "Desmodur".

As resinas melamina formaldeído estão comercialmente disponíveis sob o nome de marca "Cymel".

Quando as unidades funcionais no co-polímero contêm grupos isocianato então o agente de reticulação pode ser um álcool di- ou multi-funcional.

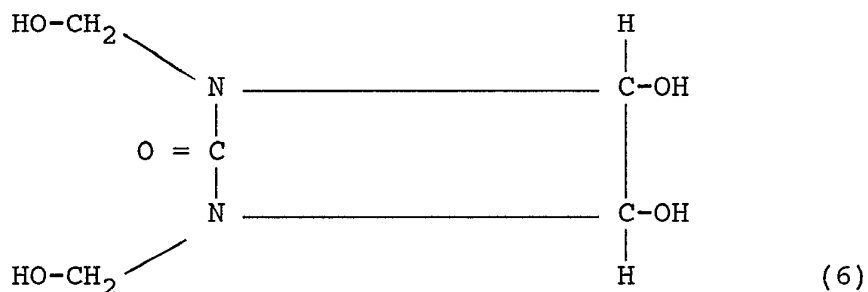
Os exemplos de álcoois di e multi-funcionais simples são etileno glicol, propileno glicol, tri-metilol-propano e penta-eritritol.

Tais composições podem também incluir um catalisador para a reacção de reticulação. O catalisador pode ser um composto de organo-estanho, por exemplo, di-laureato de di-butil-estanho.

Os glicoluridos (também chamados acetileno-ureias) e a sua preparação estão descritos na Patente Norte Americana número 4064191. Preparam-se por reacção de dois moles de ureia com um mole de glioxal. O glicolurilo, assim obtido, pode opcionalmente, suportar um substituinte alquilo ( $C_1-C_6$ ) (este é introduzido por selec-

ção de materiais de partida apropriados) ou pode ser parcial ou completamente metilolado por reacção com 1 a 4 moles de formaldeído.

Os exemplos de glicolurilos descritos na patente Norte Americana número 4064191 são tetra-metilol-glicolurilo, tetra-butoxi-metil-glicolurilo, glicolurilo parcialmente metilolado, tetra-metoxi-metil-glicolurilo, e di-metoxi-di-etoxi-glicolurilo. Um grupo particular de derivados de glicolurilo consiste de éter mono e di-metílico de dimetilol-glicolurilo, éter tri-metílico de tetra-metilol de glicolurilo, éter tetra-metílico de tetra-metilol-glicolurilo, tetraquis-etoxi-metil-glicolurilo, tetraquis-propoxi-metil-glicolurilo, tetraquis-butoxi-metil-glicolurilo, tetraquis-amiloxi-metil-glicolurilo e tetraquis-hexoxi-metil-glicolurilo. Outro glicolurilo é dimetilol di-hidroxil-etileno-ureia. Pensa-se que a sua estrutura química é como apresentada na fórmula (6).



A reacção de reticulação entre o polímero hidroxil e o glicolurilo pode ser catalisada por um catalisador ácido, por exemplo, ácido tolueno-sulfónico.

Os glicolurilos são particularmente adequados como agentes de reticulação para composições de revestimento que contêm água.

Quando a unidade funcional contém um grupo isocianato ou grupo epoxi, o agente de reticulação é uma amina mono primária simples ou uma amina di ou multifuncional simples.

Os exemplos de aminas mono-primárias simples são alquil (C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>)-aminas, em particular, etilamina, propilamina, butilamina e hexilamina.

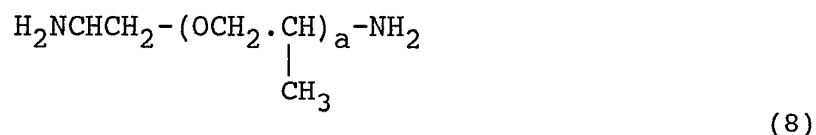
Os exemplos de di-aminas simples são aminas de fórmula (7):



em que

m representa de 2 a 8 especialmente de 4 a 6. Uma diamina particular é 1,6-diamino-hexano.

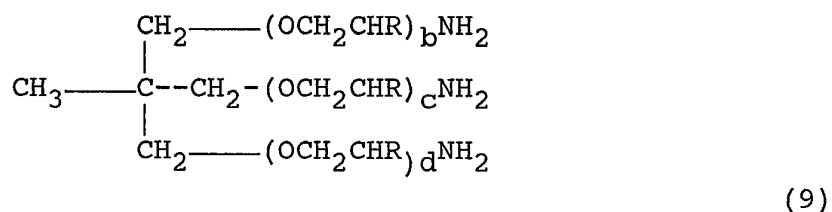
Os exemplos de diaminas complexas são propileno glicóis terminados em amina de fórmula (8):



em que

a representa de 2 a 6.

Os exemplos de triaminas complexas são de fórmula geral (9):



em que

R representa um átomo de hidrogénio ou um grupo alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), por exemplo, metilo, etilo, ou propilo ,

e

b, c e d são números inteiros tais que a sua soma varia de 3 a 30.

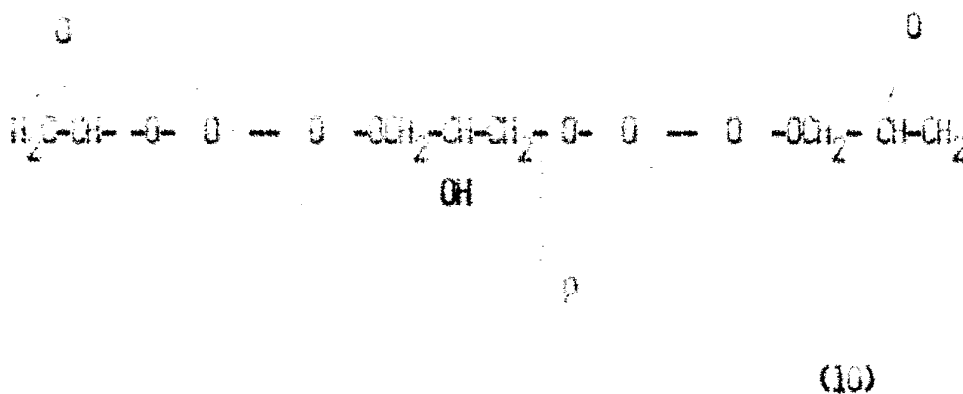
As aminas de fórmulas (8) e (9) estão comercialmente disponíveis sob a marca registada "Jef-famine".

Quando as unidades funcionais no co-polímero contêm grupos éster de alilo, a reticulação efectua-se por polimerização de radicais livres. As composições podem conter um iniciador de radical livre. Os exemplos de iniciadores de radical livre adequados são peróxidos, especialmente, peróxido de benzoílo.

Quando as unidades funcionais do co-polímero contêm grupos éster 2-hidroxi-3-aliloxipropílico, a reticulação efectua-se por auto-oxidação ao ar, na presença de um catalisador de cobalto, por exemplo, octoato de cobalto ou naftanato de cobalto.

Quando a unidade funcional contém um grupo carboxilo, o agente de reticulação pode ser un epóxido di ou multi-funcional.

Os exemplos de poli-epóxidos incluem éteres poli-glicidílicos de polifenóis, especialmente, os que possuem um equivalente epóxido compreendido entre 150 e 2500, e, mais especialmente, compreendido entre 400 e 1000. Os exemplos particulares de tais poli-epóxidos são os derivados de epicloridrina e bis-(4-hidroxi-fenil)-2,2-propano. Estes poli-epóxidos podem ser considerados como possuindo a fórmula estrutural idealizada (10):



em que

p representa um número inteiro tal que o poli-epóxido possui o equivalente epóxido dentro da gama anterior.



Os poli-epóxidos deste tipo estão disponíveis sob a marca registada "Epikote", em particular "Epikote 1001, 1004 e 1007".

Em adição a composição pode também incluir aditivos opcionais, por exemplo, absorvedores de UV e removedores de água ou auxiliares de fluxo comumente utilizados nas formulações de tintas para modificar as propriedades da aplicação ou da película final.

As composições desta invenção podem preparar-se por mistura de um co-polímero de esta invenção com um veículo líquido e qualquer outro aditivo adicional.

As composições da presente invenção podem utilizar-se para revestir um objecto, por aplicação de uma película à superfície do objecto por técnicas padrão, por exemplo, por imersão, escovamento, revestimento ou aspersão por rolos, permitindo que o solvente se evapore e que a película cure.

A invenção é ilustrada pelos Exemplos seguintes, em que os Exemplos 1, 3 a 21 e 23, 25, 27 e 28 ilustram esta invenção e os Exemplos, 2, 22, 24, 26 e 29 são comparativos.

#### EXEMPLOS

As propriedades de cada polímero apresentam-se no quadro 3.

Os exemplos 1 a 17 são exemplos de polímeros funcionais hidroxilo.

#### EXEMPLO 1

##### Preparação da dispersão de poliméro 1

Adicionou-se um iniciador constituído por uma mistura de butil-perbenzoato terciário (15,0g), acetato de butilo (7,5g) e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> comercialmente disponível de Exxon como "Solvesso" 100 (7,5g), ("Solvesso" é uma marca registada) durante 10 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5 g) e "Solvesso" 100 (592,5 g), numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (725,4g), metacrilato de metilo (729,2g),

acrilato de butilo (345,4g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g), e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol(36,0g), durante três horas, à mistura de solvente aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas .

O arrefecimento do produto de reacção proporcionou o polímero 1 como uma dispersão possuindo um conteúdo em não voláteis teórico em 60,0% que se diluiu com acetato de butilo (449,0g), e se filtrou sob pressão (15psi) através de um filtro de "Celite 560", Sílica de diatomáceas, comercialmente disponível de Manville Corporation (a Celite é uma marca registada).

Determinou-se o peso molecular do polímero utilizando a técnica de Cromatografia de Impregnação de Gel como descrito em Gel Chromatography; Theory, Methodology & Application, T Kremmer: L Boross, Wiley Interscience 1979.

Colocaram-se três colunas de 30cm "PL Gel" (uma marca registada de Polymer Laboratories),  $10^6$  A,  $10^4$  A e 500 A respectivamente, em série para que as partículas de polímero de peso molecular elevado fossem primeiro eluídas e depois calibradas com dez padrões de polistireno com peso molecular compreendido entre 600 e  $2,95 \times 10^6$  (disponível de Polymer Laboratories, Church Stretton, Shropshire eluído com tetra-hidrofurano a  $1 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Depois da calibração colocou-se uma alíquota do polímero sob ensaio na primeira coluna na série e eluíu-se da mesma forma.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 1

Preparou-se um revestimento transparente por mistura, em conjunto, dos componentes seguintes para proporcionar uma proporção de activação do 1:1 entre grupos hidroxilo e grupos isocianato:

1. Dispersão de Polímero 1 (52,5% em sólidos). 47,50g
2. Um isocianato trímico de di-isocianato de

- hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo e "Solvesso" 100 (1:1), comercialmente disponível de Bayer como Desmodur N3390" ou de Rhone Poulenc com o "Tolonate HDT90". 16,74g
3. Acetato de butilo 34,61g
  4. Um auxiliar de deslizamento, solução a 50% em xileno, comercialmente disponível de Bayer com o "Baysilone OL17". 0,15g
  5. Um agente anti-cratera, solução a 50% em hidrocarboneto-(C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>), comercialmente disponível de BYK Chemie como "BYK 358". 0,60g
  6. Uma solução a 10% de di-laureato de di-butil-estanho em acetato de butilo. 0,40g
- A composição resultante possuía um conteúdo teórico em não voláteis de 40,0%.

#### EXEMPLOS 2 A 17

##### EXEMPLO 2

##### Preparação da dispersão de polímero 2

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-étilo (725,4g), acrilato de butilo (345,4g), metacrilato de metilo (729,2g), perbenzoato de butilo terciário (72,0g), durante três horas com agitação, a acetato de butilo (600,0g) e Solvesso 100 (600,0g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas.

##### Preparação da composição de revestimento 2

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentado no quadro 2.

##### EXEMPLO 3

##### Preparação da dispersão de polímero 3

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-étilo (725,4g), acrilato de butilo (345,4g), metacrilato de metilo (729,2g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) e perbenzoato de butilo terciário (90,0g), durante três horas com agitação,

a acetato de butilo (600,0g) e Solvesso 100 (600,0g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 3

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentado no quadro 2.

#### EXEMPLO 4

##### Preparação da dispersão de polímero 4

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (725,4g), acrilato de butilo (345,4g), metacrilato de metilo (729,2g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (72,0g) e 2,2azobis(2-metil-butironitrilo) (126,0g, comercialmente disponível de Dupont como Vazo 67) durante três horas com agitação, a acetato de butilo (900,0g) e Solvesso 100 (300,0g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo. Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Filtrou-se o produto assim obtido (conteúdo teórico em não voláteis de 60,0%) como descrito no Exemplo 1.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 4

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentado no quadro 2.

#### EXEMPLO 5

##### Preparação da dispersão de polímero 5

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,0g), acetato de butilo (7,5g), e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (7,5g) durante 10 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5g) e "Solvesso" 100 (592,5g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (468,0g), metacrilato de metilo (924,4g), acrilato de butilo (407,6g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) durante três horas à mistura de solvente aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Filtrou-se o produto assim obtido (conteúdo teórico em não voláteis de 60,0%) como descrito no Exemplo 1.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 5

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 6

##### Preparação da dispersão de polímero 6

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,0g), acetato de butilo (7,5g), e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (7,5g) durante 5 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5g) e "Solvesso" 100 (592,5g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (468,0g), metacrilato de metilo (1100,4g), acrilato de butilo (231,6g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) durante três horas à mistura de solvente aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido (conteúdo em não voláteis teórico de 60,0%) com acetato de butilo (463,1g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 6

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 uti-

lizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 7

##### Preparação da dispersão de polímero 7

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-étilo (725,4g), acrilato de butilo (723,6g), metacrilato de metilo (351,0g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) e perbenzoato de butilo terciário (120,0g) durante três horas com agitação, a acetato de butilo (600,0g) e Solvesso 100 (600,0g), numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo. Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido (conteúdo teórico em não voláteis de 60,0%) com acetato de butilo (3162,0g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 7

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 8

##### Preparação da dispersão de polímero 8

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,1g), e propanol acetato de metilo (15,1g), durante 5 minutos com agitação, a propoxol acetato de metilo (1184,9g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-étilo (936,1g), metacrilato de metilo (182,2g), acrilato de butilo (681,7g), perbenzoato de butilo terciário (90,2g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,1g) durante três horas à mistura de solventes aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Filtrou-se o produto assim obtido sob pressão (15-psi) através do enchimento de filtro de "Celite 560".

Preparação da composição de revestimento transparente 8a

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentado no quadro 2.

Preparação das composições de revestimento transparente

8b e 8c

Prepararam-se as composições de revestimento transparente 8a e 8b por mistura, em conjunto das quantidades de componentes como apresentado no quadro 1, para proporcionar uma proporção de activação entre os grupos hidroxilo e os grupos isocianato de 1:1.

(Os números são peso em gramas).

QUADRO 1

FORMULAÇÕES PARA COMPOSIÇÕES DE  
REVESTIMENTO TRANSPARENTE 8b E 8c

COMPONENTES	COMPOSIÇÃO	
	8b	8c
1. Dispersão de Polímero 8.	47,54	52,54
2. Resina Lumiflon 926Z comercialmente disponíveis de Imperial Chemical Industries PLC, (5,0g)	5,00	0,00
3. Absorvedor de UV/estabilizador de luz, amina impedida/oxanilida, solução a 30% em xileno comercialmente disponível de Sandoz AG com o "Sanduvor 2312".	6,00	6,00
4. Uma solução a 0,5% de di-laureato de di-butil-estanho em xileno.	1,00	1,00
5. Um auxiliar de deslizamento, solução a 50% em xileno comercialmente disponível de Bayer como "Baysilone 0L17".	0,10	0,10
6. Um agente anti-cratera, solução a 50% em hidrocarboneto C-C <sub>9-10</sub> , comercialmente disponível de BYK Chemie como "BYK 358".	0,70	0,70
7. Metil-etil-cetona.	16,44	16,44
8. Acetato de butil-etoxol.	5,59	5,59
9. Acetato de butilo.	2,04	2,04
10. Acetato de metil-propoxol.	37,09	37,09
11. Um isocianato trimero de di-isocianato de hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo, e "Solvesso" 100 (1:1), comercialmente disponível de Bayer como, "Desmodur N3390"	32,39	32,39



#### EXEMPLO 9

##### Preparação da dispersão de polímero 9

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (725,4g), acrilato de butilo (723,6g), metacrilato de metilo (351,0g), hexa-mercapto-propionato de di-penta-eritritol (19,5g) e perbenzoato de butilo terciário (36,0g), durante três horas com agitação, a acetato de butilo (600,0g) e Solvesso 100 (600,0g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo. Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido com acetato de butilo (2350,0g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 9

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 10

##### Preparação da dispersão de polímero 10

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,23g), e propoxol acetato de metilo (15,23g), durante 5 minutos com agitação, a propoxol acetato de metilo (1185,05g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (836,0g), metacrilato de glicídilo (90,1g), metacrilato de metilo (195,4g), acrilato de butilo (678,3g), perbenzoato de butilo terciário (90,1g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (35,85g) durante três horas à mistura de solventes aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura ao refluxo durante mais uma hora.

Adicionou-se ácido para-amino-benzoico (27,0g), e, em seguida, N,N-di-metil-N-alquilamina terciária (4,4g) à mistura de refluxo .

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 90 minutos.

Filtrou-se o produto assim obtido como descrito no Exemplo 1.

#### EXEMPLO 11

##### Preparação da dispersão de polímero 11

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (40,3g), acrilato de butilo (40,2g), metacrilato de metilo (19,5g), perbenzoato de butilo terciário (0,2g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (1,0g), durante três horas com agitação, a acetato de butilo (33,3g) e Solvesso 100 (33,3g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido (conteúdo teórico em não voláteis de 60,0%) com acetato de butilo (51,4g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 11

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentado no quadro 2.

#### EXEMPLO 12

##### Preparação da dispersão de polímero 12

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (40,3g), acrilato de butilo (40,2g), metacrilato de metilo (19,5g), perbenzoato de butilo terciário (6,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (1,0g), durante 3 horas com agitação, a acetato de butilo (33,3g) e Solvesso 100 (33,3g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 12

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 uti-

lizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 13

##### Preparação da dispersão de polímero 13

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (40,3g), acrilato de butilo (40,2g), metacrilato de metilo (19,5g), perbenzoato de butilo terciário (6,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (3,0g), durante 3 horas com agitação, a acetato de butilo (33,3g) e Solvesso 100 (33,3g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 13

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 14

##### Preparação da dispersão de polímero 14

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,0g), acetato de butilo (7,5g), e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (7,5g) durante 10 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5g) e "Solvesso" 100 (592,5g), numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (234,0g), metacrilato de metilo (1110,2g), acrilato de butilo (455,8g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) durante três horas à mistura de solventes aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Filtrou-se o produto assim obtido como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 14

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 15

##### Preparação da dispersão de polímero 15

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,0g), acetato de butilo (7,5g), e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (7,5g) durante 10 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5g) e "Solvesso" 100 (592,5g), numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidroxi-etilo (351,0g), metacrilato de metilo (1017,0g), acrilato de butilo (4322,0g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) durante três horas à mistura de solventes aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido com acetato de butilo (666,0g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 15

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 16

##### Preparação da dispersão de polímero 16

Adicionou-se um "reforço" iniciador constituído por uma mistura de perbenzoato de butilo terciário (15,0g), acetato de butilo (7,7g), e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (7,5g) durante 10 minutos com agitação, a acetato de butilo (592,5g) e "Solvesso" 100 (592,5g), numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Adicionou-se uma segunda mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (585,0g), metacrilato de metilo (831,0g), acrilato de butilo (384,0g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g) durante três horas à mistura de solventes aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido com acetato de butilo (401,0g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 16

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 17

##### Preparação da dispersão de polímero 17

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de hidróxi-etilo (40,3g), acrilato de butilo (40,2g), metacrilato de metilo (19,5g), perbenzoato de butilo terciário (6,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (1,0g), durante 3 horas com agitação, a acetato de butilo (33,3g) e Solvesso 100 (33,3g) numa atmosfera inerte aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais três horas.

Diluiu-se o produto assim obtido (conteúdo teórico em não voláteis de 60,0%) com acetato de butilo (177,0g) e filtrou-se como descrito no Exemplo 1.

##### Preparação da composição de revestimento transparente 17

Preparou-se esta composição exactamente como descrito para a composição de revestimento transparente 1 utilizando as quantidades de cada componente como apresentadas no quadro 2.

#### EXEMPLO 18

##### Preparação da dispersão de polímero 18

Um exemplo de um polímero funcional carboxi.

Adicionou-se uma mistura de acrilato de etilo (506,8g), metacrilato de metilo (506,8g), ácido acrílico (438,7g), hexanoato de butil-per-2-etilo terciário (36,3g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,3g), durante três horas com agitação, a éter metílico de propileno glicol (969,0g) aquecido ao refluxo.

Depois de 15 minutos adicionou-se hexanoato de butil-per-2-etilo terciário (1,69g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se mais quatro adições a intervalos de 10 minutos à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 15 minutos.

#### EXEMPLO 19

##### Preparação da dispersão de polímero 19

Um exemplo de um polímero funcional epoxi.

Adicionou-se uma mistura de metacrilato de glicídilo, (396,18g), metacrilato de metilo (1008,18g), acrilato de butilo (395,64g), perbenzoato de butilo terciário (90,0g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (36,0g), durante três horas com agitação, a acetato de butilo (600,0g) e solvente hidrocarboneto aromático C<sub>10</sub> "Solvesso" 100 (600,0g) aquecido ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante três horas.

#### EXEMPLO 20

##### Preparação da dispersão de polímero 20

Um exemplo de um polímero funcional alilo.

Adicionou-se uma mistura de acrilato de etilo, (506,8g), metacrilato de metilo (506,8g), ácido acrílico (438,7g) per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (25,34g) e tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (25,34g), durante três horas com agitação, a 1-metoxi-2-hidroxi-propano (969,0g) aquecido ao refluxo.

Depois de 15 minutos adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (1,69g) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se quatro adições a intervalos de 10 minutos à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 15 minutos e depois reduziu-se para 70°C.

Adicionou-se uma mistura de éter alil-glicídilico (578,7g) e hidróxido de benzil-tri-metil-amônio (8,68g) à solução arrefecida. Aumentou-se depois a temperatura da mistura até à temperatura de refluxo e manteve-se durante cinco horas.

#### EXEMPLO 21

##### Preparação da dispersão de polímero 21

Um exemplo de um polímero funcional alilo.

Adicionou-se uma mistura de acrilato de etilo, (16,37 partes), metacrilato de metilo (16,37 partes), ácido acrílico (14,17 partes) per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (1,17 partes) e tetra-mercaptopropionato de penta-eritritol (1,17 partes), durante três horas com agitação, a 1-metoxi-2-hidroxi-propano (31,30) partes aquecido ao refluxo.

Depois de 5 minutos adicionou-se per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (0,08 partes) à mistura. Fez-se uma adição semelhante depois de 10 minutos. Fizeram-se quatro adições e intervalos de 10 minutos à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 15 minutos e reduziu-se até 70°C.

Adicionou-se éter alil-glicídilico (18,69 partes), e em seguida, hidróxido de benzil-tri-metil-amônio (um catalisador de abertura de anel oxirano (0,29 partes) à solução arrefecida. Elevou-se depois a temperatura da mistura à temperatura de refluxo e manteve-se durante cinco horas, ou até um valor Eppoxi <5mg KOH/g de material não volátil.

O produto final possuía uma viscosidade de 33 segundos como medida utilizando um tubo de bolha a uma

temperatura de 25°C e um conteúdo em não voláteis de 65,0%.

#### EXEMPLO 22

##### Preparação da dispersão de polímero 22

Um exemplo de um polímero funcional aliilo linear.

Adicionou-se uma mistura de acrilato de etilo, (16,39 partes), metacrilato de metilo (16,39 partes), ácido acrílico (14,19 partes) e per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (2,35 partes), durante três horas e trinta minutos com agitação, a 1-metoxi-2-hidroxi-propano (28,38 partes) aquecido ao refluxo.

Depois de 15 minutos adicionou-se uma mistura de per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (0,47 partes) e 1-metoxi-2-hidroxi-propano (3,01 partes), durante 15 minutos, à mistura anterior aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura de refluxo durante mais 1 hora e depois reduziu-se a 112°C.

Adicionou-se éter alil-glicidílico (18,53 partes), e em seguida, hidróxido de benzil-trimetil-amônio (0,28 partes) e 1-metoxi-2-hidroxi-propano (0,44 partes) à solução arrefecida. Elevou-se depois a temperatura de mistura à temperatura de refluxo e manteve-se durante cinco horas, ou até o valor Eppoxi <5mg KOH/g de material não volátil.

O produto final possuía uma viscosidade de 28 segundos como medida utilizando um tubo de bolha a uma temperatura de 25°C e um conteúdo não volátil de 65,6%.

#### EXEMPLO 23

##### Preparação da dispersão de polímero 23

Alimentou-se uma mistura de acrilato de hidroxi-etilo, (445,4g), e acrilato de etilo (190,9g), durante um período de três horas, em concorrência com uma mistura de per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (10,09g), tetra-mercapto-propionato de penta-eritritol (12,72g) e 1-metoxi-2-hidroxi-propano (1,1g), com agitação, a uma mistura de 1-metoxi-2-hidroxi-propano



(197,2g) e água desmineralizada (131,9g) aquecida ao refluxo.

Depois de 15 minutos adicionou-se per-benzoato de -butilo terciário (6,4g) durante um período de 50 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura durante mais 20 minutos.

O produto resultante possui uma viscosidade de 9,0 segundos como medida utilizando um tubo de bolha a uma temperatura de 25°C e um conteúdo em não voláteis de 60,0%.

#### Preparação da composição de revestimento transparente 23

Preparou-se esta composição de revestimento transparente por mistura em conjunto dos componentes seguintes. Acidificou-se depois a composição a um pH de 1,0 utilizando solução de ácido tolueno-sulfônico (25% em água).

- |    |  |        |
|----|--|--------|
| 1. | Dispersão de Polímero 23   | 30,00g |
| 2. | Solução de Tetra-metilol-glicolurilo (45% em água) comercialmente disponível de Dyno-Cyanamid como "Cymel 1172") | 12,51g |
| 3. | Água   | 12,54g |

#### EXEMPLO 24

##### Preparação da dispersão de polímero 24

Alimentou-se uma mistura de acrilato de hidróxi-etilo, (445,4g), e acrilato de etilo (190,9g), durante um período de três horas, em concorrência com per-2-etil-hexanoato de butilo terciário (31,8g), com agitação, a uma mistura de 1-metoxi-2-hidróxi-propano (197,2g) e água desmineralizada (131,9g) aquecida ao refluxo.

Depois de 15 minutos, adicionou-se per-benzoato de -butilo terciário (6,36g) durante um período de 50 minutos, à mistura aquecida ao refluxo.

Manteve-se a temperatura durante mais 15 minutos.

O produto final possuía uma viscosidade de 8,0 segundos como medida utilizando um tubo de bolha a uma

temperatura de 25°C e um conteúdo em não voláteis de 60,0%.

Preparação da composição de revestimento transparente 24

Preparou-se uma composição revestimento transparente por mistura em conjunto dos componentes seguintes. Acidificou-se depois a composição a um pH de 1,0 utilizando solução de ácido tolueno-sulfônico (25% em água).

1.	Dispersão de Polímero 24	30,04g
2.	Solução de Tetra-metilol-glicolurilo (45% em água) (comercialmente disponível de Dyno-Cyanamid como "Cymel 1172")	12,16g
3.	Água	13,96g

O quadro 2 apresenta as quantidades de cada componente necessárias para preparar as composições de revestimento transparente 1 a 7, 8a, 9 e 11 a 17.

QUADRO 2

Formulações para composições de

Revestimento transparente 1 a 7, 8a, 9 e 11 a 17

Composição de revestimento transparente	Dispersão de Polímero		Materiais de Partida				
	No.	(g)	2.	3.	4.	5.	6.
1	1	47,50	16,74	34,61	0,15	0,60	0,40
2	2	39,81	16,74	42,30	0,15	0,60	0,40
3	3	38,36	16,74	43,75	0,15	0,60	0,40
4	4	41,63	16,74	40,48	0,15	0,60	0,40
5	5	55,04	12,47	31,34	0,15	0,60	0,40
6	6	55,04	12,47	31,34	0,15	0,60	0,40
7	7	42,99	16,74	39,12	0,15	0,60	0,40
8a	8	35,79	19,47	43,59	0,15	0,60	0,40
9	9	41,95	16,74	40,16	0,15	0,60	0,40
11	11	52,98	16,60	8,64	0,15	0,60	0,40
12	12	40,24	16,60	41,97	0,15	0,60	0,40
13	13	40,30	16,60	41,91	0,15	0,60	0,40
14	14	56,30	7,2	35,50	0,60	---	0,40
15	15	62,10	10,0	26,90	0,60	---	0,40
16	16	50,2	14,4	43,30	0,60	---	0,40
17	17	76,47	16,6	6,38	0,15	---	0,40

em que os materiais de partida são:

2. Um isocianato trímero de di-isocianato de hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo e "Solvesso" 100 (1:1), disponível comercialmente de Bayer como Desmodur N3390' ou de Rhone Poulenc como "Tolonate HDT190'.
3. Acetato de butilo.
4. Um auxiliar de deslizamento, solução a 50% em xileno, comercialmente disponível de Bayer como "Baysilone OL17".
5. Um agente, anti-cratera, solução a 50% em hidrocarboneto ( $C_9-C_{10}$ ) comercialmente disponível de BYK Chemie como "BYK 358".
6. Uma solução a 10% de di-laureato de dibutil-estanho em acetato de butilo.

As propriedades das dispersões de polímero 1 a 24 apresentam-se no Quadro 3 adiante:

QUADRO 3

## PROPRIEDADES DAS DISPERSÕES DE POLÍMERO 1 A 24

DISPERSÃO DE POLÍMERO Nº.	GRUPO FUNCIONAL	FUNCIONALIDADE (%)	NÃO VOLÁTEIS (%)	Tg (°C)	PESO MOLECULAR (PM)
1	Hidroxilo	35,80	52,50	41	7,092
2	"	35,80	62,64	41	6,774
3	"	35,80	65,00	41	14,061
4	"	35,80	59,00	41	3,770
5	"	22,46	61,50	40	9,006
6	"	21,93	52,30	60	8,641
7	"	37,86	58,00	5	8,366
8	"	50,18	62,80	5	7,446
9	"	37,86	34,35	5	13,807
10	"	42,94	61,10	5	9,921
	WG	1,36			
11	"	37,85	46,60	5	15,285
12	"	37,85	61,40	5	8,013
13	"	37,85	61,40	5	9,705
14	"	10,93	59,10	40	9,089
15	"	16,62	49,50	40	6,382
16	"	28,46	53,20	40	9,515
17	"	37,85	52,80	5	7,453
18	Carboxilo	31,23	60,00	48	27,769
19	Epxi	17,48	60,00	41	7,349
20	Alilo	23,83	67,70		17,387
	Carboxilo	4,77			
21	Alilo	23,82	65,00		27,377
	Carboxilo	4,78			
22	Alilo	23,64	65,60		14,164
	Carboxilo	5,03			
23	Hidroxi	66,79	66,20		11,923
24	Hidroxi	66,79	65,60		7,232

em que

WG significa grupos humectantes.

A FUNCIONALIDADE é expressa como a percentagem, em moles, de monómeros contendo grupos funcionais como uma percentagem dos monómeros totais (excluindo a porção central tiol) que fazem o polímero total.

O PESO MOLECULAR expresso como peso molecular médio aparente do polímero.

#### EXEMPLO 25

##### Preparação da composição primária 25

###### (a) Preparação da base moída de pigmento

Carregou-se o polímero 6 (1146,9g) num vaso de pré-mistura contendo acetato de butilo (540,9g) e xileno (545,6g).

Adicionou-se uma mistura de Bentone 34 (25,0g); comercialmente disponível de Steetley-Berk Ltd.), sulfato de bário sintético (681,0g), silicatos de alumínio/magnésio (428,5g), óxido de ferro amarelo (77,5g) fosfato de zinco/alumínio (428,5g), dióxido de titânio (474,5g) e silicato de magnésio (599,0g) ao vaso de pré-mistura. Agitou-se a mistura e passou-se através de um moíno de bolas EIGER funcionando a 3000rpm até se obter uma finura de 25 micra.

###### (b) Preparação do endurecedor

A uma mistura de propoxal acetato de metilo (20,0g), acetato de butilo (10,0g) e "Solvesso" 100 (20,0g), adicionou-se um trímero isocianato de di-isocianato de hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo e "Solvesso" 100 (1:1), (48,0g; comercialmente disponível de Rhone Poulenc como Tolonate HDT90') e orto-formiato de tri-etilo (2,0g) e agitou-se a mistura.

###### (c) Preparação da composição primária

Misturaram-se em conjunto os componentes seguintes para proporcionar uma proporção de activação de 1:1 entre grupos hidroxilo e grupos isocianato:

1.	Pigmento Moído como descrito em (a)	98,30g
2.	Endurecedor como descrito em (b)	25,00g

3.	Orto-formiato de tri-etilo	0,86g
4.	Di-laureato de di-butil-estanho	0,07g
5.	Sal cálcio de ácido tolueno-sulfônico	0,43g
6.	Metacriloxi-propil-metoxi-silano	0,34g
7.	Acetato de butilo	20,00g
8.	Acetato de metil-propoxol	3,75g
9.	"Solvesso" 100	1,25g

Isto proporcionou um produto com uma viscosidade de 18,3 segundos num copo de viscosidade B4 Britânico padrão a 23°C e um tempo de duplicação da viscosidade de 120 minutos. Mediu-se o tempo de duplicação da viscosidade como sendo o tempo para a viscosidade duplicar.

#### EXEMPLO 26

##### Composição primária 26

O Exemplo 26 é um Exemplo comparativo com base num revestimento primário de 2 componentes comercialmente disponíveis baseado em polímeros lineares. A composição é chamada "2K Extrafiller P565761" e está disponível de Imperial Chemical Industries PLC.

Possui uma viscosidade de 19,7 segundos, num copo de viscosidade B4 padrão Britânico a 23°C e um tempo de duplicação de viscosidade de 60 minutos. Tempo da duplicação da viscosidade significa o tempo para a viscosidade ficar dupla.

#### EXEMPLO 27

##### Preparação da composição de revestimento 27

###### (a) Preparação da base moída de pigmento

Carregou-se o polímero 10 (115,68g) a um vaso de pré-mistura contendo propoxol acetato de metilo (58,49g).

Adicionou-se uma mistura de hostaperm violeta RL (4,8g), heliogen azul L7101F (3,84g), negro de fumo (3,2g), dióxido de titânio (14,64g) e monastral verde GNC (0,96g), a um vaso de pré-mistura e misturou-se a 3500rpm durante 20 minutos.

Passou-se a mistura através de um moinho de bolas NET ZSCH até se obter uma finura de 5 micra.

(b) Preparação da composição de revestimento

Misturaram-se, em conjunto, os componentes seguintes para proporcionar uma proporção de activação de 1:1 entre grupos hidroxilo e grupos isocianato:

1.	Polímero 8	60,40g
2.	Resina Lumiflon 926X comercialmente disponível de Imperial Chemical Industries PLC.	5,0g
3.	Pigmento de base moída como descrito em (a)	25,2g
4.	Estabilizador de luz, amina impedida comercialmente disponível de Ciba Geigy SA como "Tinuvin 292".	0,2g
5.	Absorvedor de UV/estabilizador de luz, produto derivado de benzotriazol comercialmente disponível de Ciba Geigy SA como "Tinuvin 900".	1,0g
6.	Uma solução a 0,5% de di-laureato de di-butil-estanho em xileno.	1,5g
7.	Um auxiliar de deslizamento, solução a 50% em xileno comercialmente disponível de Bayer como "Baysilone OL17".	0,1g
8.	Um agente anti-cratera, solução a 50% em hidrocarboneto (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> ) comercialmente disponível de BYK Chemie como "BYK 358".	0,3g
9.	Metil-isobutil-cetona	17,0g
10.	Um isocianurato trimero de di-isocianato de hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo, comercialmente disponível de Bayer como "Desmodur N3390".	26,2g
11.	Um biureto de di-isocianato de hexametileno, Solução a 75% em acetato de metil-propoxol e xileno (1:1) comercialmente disponível de Bayer como "Des-	



modur N75". 13,1g

Isto proporcionou um produto com uma viscosidade de 29 segundos num copo de viscosidade B3 padrão Britânico a 25°C e um tempo da duplicação da viscosidade de 240 minutos.

#### EXEMPLO 28

##### Preparação da composição de revestimento 28

Misturaram-se, em conjunto, os compostos seguintes para proporcionar uma razão de activação de 1:1 entre grupos hidroxilo e grupos isocianato:

- |     |   |       |
|-----|---|-------|
| 1.  | Polímero 8  | 65,4g |
| 2.  | Pigmento moído como descrito em (a)   | 25,2g |
| 3.  | Estabilizador de luz, amina-impedida comercialmente disponível de Ciba Geigy SA como "Tinuvin 292".   | 0,2g  |
| 4.  | Absorvedor de UV/estabilizador de luz, produto derivado de benzotriazol comercialmente disponível de Ciba Geigy SA como "Tinuvin 900".                  | 1,0g  |
| 5.  | Uma solução a 0,5% de di-laureato de di-butil-estanho em xileno.  | 1,5g  |
| 6.  | Um auxiliar de deslizamento, solução a 50% em xileno comercialmente disponível de Bayer como "Baysilone 0L17".  | 0,1g  |
| 7.  | Um agente anti-cratera, solução a 50% em hidrocarboneto (C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> ) comercialmente disponível de BYK Chemie como "BYK 358".      | 0,3g  |
| 8.  | Metil-isobutil-cetona.  | 17,0g |
| 9.  | Um isocianurato trimero de di-isocianato de hexametileno, solução a 90% em acetato de butilo, comercialmente disponível de Bayer como "Desmodur N3390". | 26,2g |
| 10. | Um biureto de di-isocianato de hexametileno, Solução a 75% em acetato de  |       |

metil-propoxol e xileno (1:1) comercialmente disponível de Bayer como "Desmodur N75".

13,1g

#### EXEMPLO 29

##### Preparação da composição de revestimento 29

Esta é uma composição de poli-uretano de acabamento polido de dois componentes comercialmente disponível, com base no polímero linear disponível de Imperial Chemical Industries PLC como F407-701 e F210-731. Preparou-se a composição por mistura em conjunto de F 407-701 (2 partes em volume) com F210-731 (1 parte em volume) e metil-isobutil-cetona (1 parte em volume) para proporcionar um produto possuindo uma viscosidade de 29 segundos, num copo de viscosidade B3 padrão Britânico a 25°C e um tempo de duplicação da viscosidade de 360 minutos.

##### MEDIÇÃO DO TEMPO DE DUPLICAÇÃO DA VISCOSIDADE E DO TEMPO DE GELIFICAÇÃO

###### Tempo de duplicação da viscosidade

Mediu-se o tempo de duplicação da viscosidade (tempo decorrido até a viscosidade do revestimento transparente passar para o dobro) das composições de revestimento transparente 1 a 7, 8a, e 9 (como medido utilizando um copo de viscosidade BSB4)

###### Tempo de gelificação

Mediu-se o tempo de gelificação das composições de revestimento transparente de 1 a 7, 8a e 9, em minutos, e significa o tempo necessário para o revestimento transparente se tornar imóvel.

O quadro 4 adiante apresenta a viscosidade inicial (quando primeiro activada) como medida num copo de viscosidade B4 padrão Britânico a 22°C, de cada composição de revestimento transparente, o tempo em minutos para a duplicar (tempo de duplicação da viscosidade) e o tempo, em minutos, para o revestimento transparente se tornar imóvel (tempo de gelificação).

QUADRO 4

TEMPO DE DUPLICAÇÃO DE VISCOSIDADE  
E TEMPO DE GELIFICAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES  
DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE 1 A 9

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE	TIPO DE POLÍMERO	VISCOSIDADE BSB4 (22°C) (SEGS)	(MINS)	TEMPO DE GELIFICAÇÃO (MINS)
1	Estrela de 4 braços/Peso molecular médio/ Func. OH média/Tg média	17,3	225	270
2	Linear / Peso Molecular Médio / Funcionalidade OH média / Tg média	21,3	60	90
3	Estrela de 4 braços / P.M. Elevado / Func. OH média / Tg média	24,8	40	60
4	Estrela de 4 braços / P.M. Baixo Func. OH média / Tg Média	16,5	90	120
5	Estrela de 4 braços/Peso Molecular Médio/ Func. OH baixa / Tg Média	22,2	180	355
6	Estrela de 4 braços/Peso Molecular Médio/ Func. OH baixa / Tg Elevada	21,0	210	385
7	Estrela de 4 braços / P.M. Médio Func. OH média / Tg Baixa	16,6	210	255
8a	Estrela de 4 braços / P.M. Médio Func. OH elevada / Tg Baixa	16,2	90	125
9	Estrela de 6 braços/Peso Molecular Elevad Func. OH média / Tg Baixa	19,6	130	180

Pode verificar-se do quadro 4 que a composição de revestimento transparente 1 contendo um polímero em estrela apresenta uma viscosidade inferior e um tempo de duplicação da viscosidade mais longo do que a composição equivalente contendo um polímero linear (composição de revestimento transparente 2).

#### ENSAIO DE RESISTÊNCIA À ÁGUA

Ensaíram-se as composições de revestimento transparente 23 e 24 para a sua resistência à água utilizando o método seguinte:

Aplicou-se um revestimento de 50 a 60 micra de espessura a 20°C e a uma humidade relativa de 50% a um revestimento seco de tinta alquilo polida líquida convencional (tal como, polimento líquido branco brilhante "Dulux") depois de se ter permitido que o revestimento secasse a 20°C e a uma humidade relativa de 50% durante pelo menos 7 dias. Permitiu-se que o revestimento secasse durante 24 horas a 20°C e 50% de humidade relativa.

Depois, colocou-se no revestimento uma gota de água de 1 ml e cobriu-se com um vidro de relógio e permitiu-se que repousasse a 20°C durante duas horas. Removeu-se o vidro e enxugou-se imediatamente a mostra, secou-se e examinou-se para a desfiguração a 24 horas a uma semana depois da aspersão.

O quadro 5 adiante mostra a resistência à água das composições de revestimento transparentes 23 e 24.

QUADRO 5

Resistência à água de composições  
de  
Revestimento transparente 23 e 24

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO TRANSPARENTE	<u>RESISTÊNCIA À ÁGUA</u>	
	24 HORAS	1 SEMANA
23	Transparente	Transparente
24	Presença de bolhas	Transparente

Pode verificar-se do quadro 5 que as composições de revestimento transparente 23 que se baseiam num polímero de estrela proporcionam melhor resistência à água do que a composição de revestimento transparente equivalente com base num polímero linear (24).

APLICAÇÃO E ENSAIO DAS COMPOSIÇÕES DE REVESTIMENTO

Aplicação

As composições primárias 25 e 26 são adequadas para utilização como um sub-revestimento para a re-aspersão de veículos a motor.

Fez-se a aspersão das composições sobre substratos de aço até uma espessura de película seca de 75 a 100 micra.

As composições de revestimento 27 e 29 são adequadas para utilização como revestimentos para aeronaves.

Fez-se a aspersão das composições sobre substrato de alumínio 20 SWG revestido com um primário de epoxi contendo cromato, padrão (comercialmente disponível

de Imperial Chemical Industries PLC como F580-2080) até uma espessura de película seca de 15 micra.

#### Ensaio para as composições primárias 25 e 26

##### Lixa a húmido:

Lixou-se o substrato revestido, com lixa de papel seca ou húmida de grau P800 (comercialmente disponível de 3M) na presença de água, 60 minutos depois da aplicação do revestimento. Lixou-se uma outra amostra do substrato revestido como anteriormente, 120 minutos depois da aplicação. Anotou-se o estado da lixa de papel húmida ou seca.

##### Lixa a seco:

Lixou-se o substrato revestido, com uma lixadora orbital de acção aleatória de duplo accionamento com papel de lixa seco de grau P360 comercialmente disponível de 3M, 60 minutos depois da aplicação do revestimento. Lixou-se uma outra amostra do substrato revestido como anteriormente 120 minutos depois da aplicação. Registou-se o estado da lixa de papel a seco.

#### Ensaios para as composições de revestimento 27 e 29

##### Ensaio de imersão Skydrol e raspagem:

Colocou-se o substrato revestido em éster fosfato quente (70°C) com base no fluído hidráulico comercialmente disponível de Monsanto como "Skydrol 500" durante um período de 14 dias. Removeu-se depois o substrato do fluído, enxugou-se secou-se e realizou-se um ensaio de raspagem de acordo com BS 3900: Parte E2.

##### Ensaio de imersão na água e raspagem:

Colocou-se o substrato revestido num banho de água desmineralizada a uma temperatura de 23°C durante 14 dias. Removeu-se depois o substrato do banho, enxugou-se e realizou-se imediatamente um ensaio de raspagem de acordo com BS 3900: Parte E2.

##### Resistência à luz ultra-violeta:

Ensaiou-se o substrato revestido para a sua resistência à luz ultra-violeta de acordo com ASTM G53. Fi-

zeram-se leituras do lustro utilizando um medidor do lustro a 20°C durante um período de três semanas de exposição.

### Resultados

#### QUADRO 6

#### Resultados do Lixamento para Composições Primárias 25 e 26

Composição Primária	<u>Lixa a Húmido</u>		<u>Lixa a Seco</u>	
	60 mins	120 mins	60 mins	120 mins
25	Bom	Bom	Bom	Bom
26	Deficiente	Bom	Deficiente	Bom

em que

Bom - Superfície em pó boa com nível aceitável de obstrução do papel de lixa.

Deficiente - Nível não aceitável de obstrução do papel de lixa, isto é, o papel de lixa dá polimento à superfície de revestimento ou rompe a película.

Pode verificar-se no quadro 7 que a composição primária 25 que se baseia num polímero em estrela possui um tempo de duplicação da viscosidade mais longo e uma cura mais rápida, como se pode verificar pela sua capacidade de resistir à abrasão mais rapidamente.

Os quadros 7 e 8 apresentam os resultados para as composições de revestimento 27 e 29.

QUADRO 7

Resultados de Ensaio de Raspagem para  
Composições de revestimento 27 e 29

Composições de Revestimento	"Skydrol" e Raspagem	Água e Raspagem
27	Passam 1500g, Falham 2000g	Passam 2000g
29	Passam 1500g, Falham 2000g	Passam 2000g

QUADRO 8

Resultados da Resistência aos U.V. para  
Composições de Revestimento 27 e 29

Composição de Revestimento	<u>Resistência aos U.V. (leitura do lustro)</u>						
	0h	91h	168h	220h	384h	465h	552h
27	80,9	-	82,9	-	81,5	-	80,4
29	80,5	72,3	-	74,8	-	60,0	-

em que

"h" representa horas de exposição.

Pode verificar-se dos quadros 7 e 8 que as composições de revestimento 27 que se baseiam num polímero de estrela possuem uma resistência excelente à exposição a UV e uma resistência aceitável a "Skydrol".



## R E I V I N D I C A Ç Õ E S

- 1ª -

Processo para a preparação de copolímeros possuindo uma porção central a partir da qual radiam 3 a 8 braços, sendo a porção central um resíduo de um tiol tri- a octa-funcional e representando cada braço um polímero de adição compreendendo unidades estruturais e unidades funcionais que são mutuamente compatíveis, incluindo as unidades funcionais substituintes de reticulação susceptíveis de suportar uma reacção de reticulação com um agente de reticulação ou o mesmo ou um substituinte complementar nas unidades funcionais noutra molécula do mesmo polímero e opcionalmente unidades funcionais auxiliares compatíveis que contêm grupos humectantes, caracterizado por se fazer reagir conjuntamente a temperaturas variáveis entre moderadas e elevadas, um agente de transferência da cadeia do tiol- tri a octa-funcional, com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades estruturais com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades funcionais e opcionalmente com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades funcionais auxiliares formando consequentemente um copolímero e facultativamente depois, no caso de se pretender um sal ou um éster, se salificar ou fazer co-reagir um polímero assim formado contendo unidades funcionais que possuem grupos carboxilo, com álcool alílico ou com 1-aliloxi-2,3-epoxi-propano ou se fazer reagir facultativamente um copolímero assim formado contendo unidades funcionais que possuem grupos epóxi com ácido 4-nitrobenzóico ou com ácido 4-aminobenzóico e facultativamente se converter o produto assim obtido num sal por adição de ácido.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o copolímero possuir um peso molecular médio total de 3000 a 150000 inclusive.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por o copolímero possuir 3,4 ou 6 braços.

- 4ª -

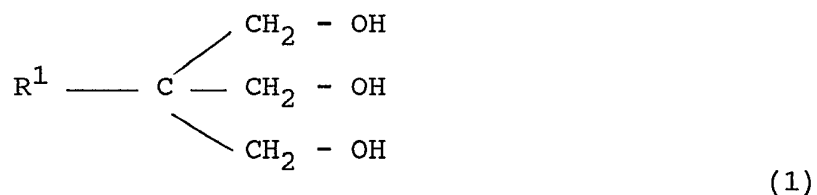
Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o copolímero possuir 4 ou 6 braços.

- 5ª -

Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por a porção central ser o resíduo de ester tiol formado a partir de um álcool trifuncional a octafuncional e de um ácido tio-alcanóico (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>).

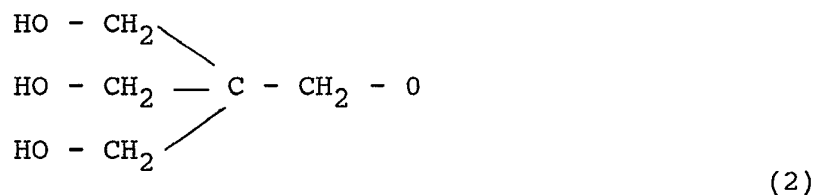
- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o álcool possuir a fórmula (1):



em que

R<sup>1</sup> representa hidrogénio, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), hidroxi-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) ou um grupo de fórmula (2):



- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5 ou 6, caracterizado por o ácido mercapto-alcanóico (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) ser ácido 2-mercapto-acético ou 3-mercapto-propiónico.

- 8ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por todas as uni-

dades funcionais conterem o mesmo substituinte de reticulação e o substituinte ser um grupo hidroxilo, isocianato, epoxi, carboxi, ou um seu sal ou um seu derivado ester de alílico ou 2-hidroxi-3-alil-oxipropílico.

- 9ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 7, caracterizado por o copolímero possuir dois tipos diferentes de grupos funcionais e um tipo de grupo funcional conter grupos carboxilo ou hidroxilo e grupos isocianato bloqueadores, grupos hidroxilo e epoxi e grupos carboxilo ou seus sais e grupos ester alílico ou 2-hidroxi-3-aliloxi-propílico.

- 10ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 a 9, caracterizado por o copolímero compreender uma unidade funcional auxiliar contendo um grupo humectável.

- 11ª -

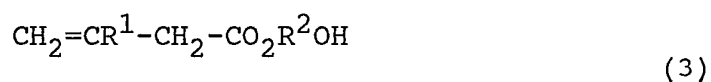
Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o substituinte no grupo funcional ser diferente do grupo isocianato e o grupo humectável ser o ester 4-nitro ou 4-amino-benzoílico.

- 12ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo facto de a percentagem molar média total entre unidades funcionais e unidade funcionais auxiliares em cada ramificação variar entre 0,5% e 5%.

- 13ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 8, caracterizado por as unidades funcionais serem derivadas álcool alílico ou acrilato ou metacrilato de glicidilo e esteres metacrilato de fórmula (3):



em que

R<sup>1</sup> é hidrogénio ou metilo, e

R<sup>2</sup> é alcano (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-diilo.

- 14ª -

Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por

R<sup>2</sup> ser butano-1,4-diilo e

R<sup>1</sup> ser hidrogénio ou

R<sup>1</sup> ser metilo e

R<sup>2</sup> ser etano-1,2-diilo.

- 15ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por as unidades estruturais serem unidades derivadas de esteres alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) de ácidos acrílico e metacrílico, alcanoatos (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>) de vinilo e estireno e os seus análogos alquílicos (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

- 16ª -

Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por as unidades estruturais serem derivadas de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e acrilato de butilo.

- 17ª -

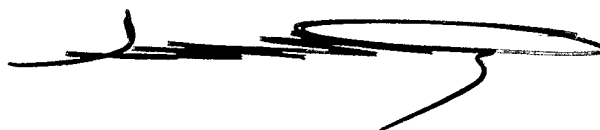
Processo para a preparação de uma composição de revestimento, caracterizado por se incorporar um copolímero preparado de acordo com qualquer das reivindicações anteriores e um veículo ou diluente líquido.

- 18ª -

Processo para revestir um objecto, caracterizado por se aplicar à superfície do objecto uma película de um copolímero preparado de acordo com as reivindicações de 1 a 15 e por se permitir a reticulação da película polimérica.

A requerente reivindica a prioridade do pedido britânico apresentado em 23 de Março de 1990, sob o nº9006557.4.

Lisboa, 22 de Março de 1991.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke, positioned below the date.

## R E S U M O

### "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de copolímeros que compreende fazer-se reagir conjuntamente, a temperaturas variáveis entre moderadas e elevadas, um agente de transferência da cadeia do tiol tri- a octa-funcional, com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades estruturais, com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades funcionais e opcionalmente com monómeros etilenicamente insaturados que polimerizam para proporcionar unidades funcionais auxiliares formando consequentemente um copolímero e facultativamente depois, no caso de se pretender um sal ou um ester, salificar-se ou fazer co-reagir um polímero assim formado contendo unidades funcionais que possuem grupos carboxilo, com álcool alílico ou com 1-aliloxi-2,3-epoxi-propano ou se fazer reagir facultativamente um copolímero assim formado contendo unidades funcionais que possuem grupos epoxi com ácido 4-nitrobenzóico ou com ácido 4-aminobenzóico e facultativamente se converter o produto assim obtido num sal por adição de ácido.