



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

(21) **PI 0714429-6 A2**

(22) Data de Depósito: 11/07/2007
(43) Data da Publicação: 12/03/2013
(RPI 2201)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 2/24
C09D 133/00

(54) Título: USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, FORMULAÇÃO PARA REVESTIMENTO PARA MADEIRA, PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE DE MADEIRA, E, PEÇA MOLDADA

(30) Prioridade Unionista: 17/07/2006 EP 06117323.3

(73) Titular(es): Basf Se

(72) Inventor(es): Franca Tiarks, Harm Wiese

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007057077 de 11/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/009596de 24/01/2008

(57) Resumo: USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, FORMULAÇÃO PARA REVESTIMENTO PARA MADEIRA, PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE DE MADEIRA, E, PEÇA MOLDADA. A invenção refere-se ao uso de dispersões aquosas de partícula compósita como agentes aglutinantes em revestimentos para madeira.

“USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, FORMULAÇÃO PARA REVESTIMENTO PARA MADEIRA, PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE DE MADEIRA, E, PEÇA MOLDADA”

5 A presente invenção refere-se ao uso de uma dispersão aquosa de partículas compostas de polímero e de sólido inorgânico finamente dividido (dispersão aquosa de partícula compósita) como um aglutinante em formulações para revestimento para madeira, na preparação da dispersão aquosa de partícula compósita, os monômeros etilenicamente insaturados sendo dispersos em um meio aquoso e polimerizados por meio de pelo menos 10 um iniciador de polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico disperso, finamente dividido que tem um diâmetro mediano de partícula de ≤ 100 nm e pelo menos um dispersante pelo processo de polimerização em emulsão aquosa de radical livre e os monômeros 15 etilenicamente insaturados usados sendo uma mistura de monômeros que consiste de monômeros A etilenicamente insaturados e > 0 e ≤ 10 % em peso de pelo menos um monômero B etilenicamente insaturado que tem um grupo epóxido (monômero epóxido).

 O uso de dispersões aquosas de partícula compósita como 20 aglutinantes em formulações para revestimento para madeira é conhecido da pessoa perita na técnica (cf., por exemplo, J. Leuninger e outros, Farbe & Lack (110), 10, 2004, páginas 30 a 38). Em particular, as dispersões de partícula compósita são usadas em formulações para revestimento para madeira se for desejada uma razão equilibrada entre a dureza do revestimento, 25 que garante uma precoce resistência do revestimento ao bloqueio e a elasticidade do revestimento, que garante boa estabilidade do revestimento no caso de variações de temperatura. As dispersões de partícula compósita cujo polímero tem uma temperatura de transição vítrea na faixa de -40 até $+25^{\circ}\text{C}$ são vantajosamente usadas neste caso, os sólidos inorgânicos finamente

divididos usados sendo, em particular, partículas de sílica que têm um tamanho mediano da partícula de desde 10 até 30 nm e o teor de partículas de sílica nas partículas compósitas sendo de 20 a 50 % em peso. Em comparação com os aglutinantes à base de acrilato conhecidos, no entanto, as formulações para revestimento para madeira conhecidas à base de dispersões aquosas de partícula compósita não são completamente satisfatórias em relação à permeabilidade à água.

Foi, portanto, o objetivo da presente invenção fornecer as dispersões de partícula compósita como aglutinantes em formulações para revestimento para madeira para garantir uma menor permeabilidade à água dos revestimentos de madeira.

Surpreendentemente, o objetivo foi alcançado pelo uso definido inicialmente de dispersões aquosas especiais de partícula compósita.

As partículas compósitas que são compostas de polímero e de sólidos inorgânicos finamente divididos, são geralmente conhecidos, em particular na forma de suas dispersões aquosas (dispersões aquosas de partícula compósita). Estes são sistemas fluidos que compreendem partículas compostas de espirais de polímero que consistem de um grande número de cadeias de polímero interlaçadas, a chamada matriz de polímero e de sólidos inorgânicos finamente divididos presentes como a fase dispersa em um meio dispersante aquoso. O diâmetro mediano das partículas compósitas está, como regra, na faixa de ≥ 10 nm e ≤ 1000 nm, muitas vezes na faixa de ≥ 50 nm e ≤ 400 nm e frequentemente na faixa de ≥ 100 nm e ≤ 300 nm.

As partículas compósitas e os processos para a produção das mesmas na forma de dispersões aquosas de partícula compósita e o uso das mesmas são conhecidos na pessoa perita na técnica e são divulgados, por exemplo, nas publicações US-A 3.544.500, US-A 4.421.660, US-A 4.608.401, US-A 4.981.882, EP-A 104 498, EP-A 505 230, EP-A 572 128, GB-A 2 227 739, WO 0118081, WO 0129106, WO 03000760 e em Long e

outros, Tianjin Daxue Xuebao 1991, 4, páginas 10 a 15, Bourgeat-Lami e outros, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 1996, 242, páginas 105 a 122, Paulke e outros, Synthesis Studies of Paramagnetic Polyestireno Latex Particles in Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers, páginas 5 69 a 76, Plenum Press, Nova York, 1997, Armes e outros, Advanced Materials 1999, 11, Nº. 5, páginas 408 a 410,

A preparação das dispersões de partícula compósita é vantajosamente efetuada por dispersão de monômeros etilenicamente insaturados em um meio aquoso e polimerização dos mesmos por meio de 10 pelo menos um iniciador de polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico disperso, finamente dividido e pelo menos um dispersante pelo processo de polimerização em emulsão aquosa de radical livre.

De acordo com a invenção, é possível usar todas as dispersões 15 de partícula compósita, por exemplo, inclusive aquelas que podem ser obtidas de acordo com a técnica anterior mencionada acima, que foram preparadas usando-se uma mistura de monômeros que compreende > 0 e ≤ 10 % em peso, de preferência desde 0,1 até 5 % em peso e particularmente de preferência de desde 0,5 até 3 % em peso de monômeros epóxidos. Tais 20 dispersões aquosas de partícula compósita e os processos para a sua preparação são divulgados em particular no pedido de patente Alemã não publicado anteriormente com o número de pedido de patente DE 102 00 500 918.2, que é aqui incorporado por referência neste pedido de patente.

De acordo com a invenção, aquelas dispersões de partícula 25 compósita que foram preparadas usando-se a mistura de monômeros que compreendem monômeros epóxidos pelo procedimento divulgado na WO 03000760 podem ser vantajosamente usados. Este processo divulgado na WO 03000760 é distinguido pelo fato de que a mistura de monômeros é dispersa em um meio aquoso e polimerizado por meio de pelo menos um iniciador de

polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico finamente dividido, disperso, e pelo menos um dispersante pelo método de polimerização em emulsão aquosa de radical livre,

- 5 a) sendo usada uma dispersão aquosa estável de pelo menos um sólido inorgânico, em que a dita dispersão, a uma concentração inicial de sólidos de ≥ 1 % em peso, baseada na dispersão aquosa de pelo menos um sólido inorgânico, compreende ainda mais do que 90 % em peso do sólido originalmente disperso em forma dispersa uma hora depois da sua preparação e as partículas sólidas dispersas dos
- 10 mesmos têm um diâmetro mediano de ≤ 100 nm,
- b) as partículas sólidas de pelo menos um sólido inorgânico que exibem uma mobilidade eletroforética diferente de zero em uma solução aquosa padrão de cloreto de potássio a um pH que corresponde ao pH do meio dispersante aquoso antes do início da
- 15 adição do dispersante,
- c) pelo menos um dispersante aniônico, catiônico e não iônico sendo adicionado à dispersão aquosa de partícula sólida antes do início da adição da mistura de monômeros,
- d) desde 0,01 até 30 % em peso da quantidade total de mistura de
- 20 monômeros então sendo adicionados à dispersão aquosa de partícula sólida e que é polimerizada até uma conversão de pelo menos 90 %
- e
- e) depois disso a quantidade restante de uma mistura de monômeros
- 25 sendo adicionada continuamente sob condições de polimerização à taxa de consumo.

Todos aqueles sólidos inorgânicos finamente divididos que formam dispersões aquosas estáveis que, a uma concentração inicial de sólidos de ≥ 1 % em peso, baseado na dispersão aquosa de pelo menos um

sólido inorgânico, ainda compreendem mais do que 90 % em peso do sólido originalmente disperso em forma dispersa uma hora depois da sua preparação sem agitação ou misturação e as partículas sólidas dispersas do mesmo têm um diâmetro mediano de ≤ 100 nm e, além disso, exibem uma mobilidade eletroforética diferente de zero a um pH que corresponde ao pH do meio da reação aquosa antes do início da adição do dispersante são adequadas para este processo.

A determinação quantitativa da concentração inicial dos sólidos e da concentração dos sólidos depois de uma hora e a determinação do diâmetro mediano da partícula são efetuadas pelo método analítico de ultracentrífuga (Cf. neste contexto, S. E. Harding e outros, *Analytical Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Great Britain 1992, Chapter 10, *Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particulate Size Distribution and Density Gradient Techniques*, W. Mächtle, páginas 147 a 175). Os valores citados no caso do diâmetro da partícula correspondem aos chamados valores de d_{50} ,

O método para a determinação da mobilidade eletroforética é conhecido da pessoa perita na técnica (cf., por exemplo, B. R. J. Hunter, *Introduction to modern Colloide Science*, capítulo 8.4, páginas 241 a 248, Oxford University Press, Oxford, 1993 e K. Oka e K. Furusawa, em *Electrical Phenomena at Interfaces*, Surfactant Science Series, vol. 76, capítulo 8, páginas 151 a 232, Marcel Dekker, Nova York, 1998). A mobilidade eletroforética das partículas sólidas dispersas no meio da reação aquosa é determinado por meio de uma aparelhagem comercial para eletroforese, tal como, por exemplo, o Zetasizer 3000 de Malvern Instruments Ltd., a 20 °C e à pressão atmosférica (1 atm = 1,013 bar). Para esta finalidade, a dispersão aquosa da partícula sólida é diluída com uma solução aquosa de cloreto de potássio 10 milimolar (mM) com pH neutro (solução padrão de cloreto de

potássio) até que a concentração da partícula sólida seja de desde aproximadamente 50 até 100 mg/l. O ajuste da amostra medida no pH que o meio aquoso da reação apresenta antes do início da adição dos dispersantes é efetuado por meio dos ácidos inorgânicos costumeiros, tais como, por exemplo, ácido clorídrico diluído ou ácido nítrico ou bases, tais como, por exemplo, solução diluída de hidróxido de sódio ou solução de hidróxido de potássio. A migração das partículas sólidas dispersas no campo elétrico é detectada por meio da chamada difusão de luz eletroforética (cf., por exemplo, B. B. R. Ware e W. H. Flygare, Chem. Phys. Lett. 1971, 12, páginas 81 a 85). A marca da mobilidade eletroforética é definida pela direção da migração das partículas sólidas dispersas, isto é, se as partículas sólidas dispersas migram para o catodo, a sua mobilidade eletroforética é positiva e se, por outro lado, elas migrarem para o anodo, esta é negativa.

Um parâmetro adequado para influenciar ou para ajustar a mobilidade eletroforética das partículas sólidas dispersas em uma certa faixa é o pH do meio aquoso da reação. Por protonação ou desprotonação das partículas sólidas dispersas, a mobilidade eletroforética é variada na direção positiva na faixa de pH ácido ($\text{pH} < 7$) e na direção negativa na faixa alcalina ($\text{pH} > 7$). A faixa de pH adequada para o processo divulgado na WO 03000760 é aquela na qual pode ser realizada uma polimerização em emulsão aquosa de radical livre. Esta faixa de pH é, como regra, de desde pH 1 até 12, frequentemente de desde pH 1,5 até 11 e muitas vezes de desde pH 2 até 10.

O pH do meio aquoso da reação pode ser ajustado por meio de ácidos comerciais, tais como, por exemplo, ácidos clorídrico, nítrico ou sulfúrico diluídos ou bases, tais como, por exemplo, solução diluída de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio. É frequentemente vantajoso se uma parte da quantidade total no ácido ou na base usados para o ajuste de pH seja adicionada ao meio aquoso da reação antes de pelo menos um sólido inorgânico finamente dividido.

É vantajoso para o processo divulgado de acordo com a WO 03000760 que, baseado em 100 partes em peso de mistura de monômero, vantajosamente de desde 1 até 1000 partes em peso do sólido inorgânico finamente dividido sejam usadas e, sob as condições de pH mencionadas
5 acima, quando as partículas sólidas dispersas

- têm uma mobilidade eletroforética com um sinal negativo, são usados desde 0,01 até 10 partes em peso, de preferência desde 0,05 até 5 partes em peso e particularmente de preferência desde 0,1 até 3 partes em peso de pelo menos um dispersante catiônico, de desde
10 0,01 até 100 partes em peso, de preferência de desde 0,05 até 50 partes em peso e particularmente de preferência de desde 0,1 até 20 partes em peso de pelo menos um dispersante não iônico e pelo menos um dispersante aniônico, a quantidade dos mesmos sendo tal que a razão equivalente de dispersante aniônico para catiônico seja
15 maior do que 1 ou
- têm uma mobilidade eletroforética com um sinal positivo, são usados desde 0,01 até 10 partes em peso, de preferência de desde 0,05 até 5 partes em peso e particularmente de preferência de desde 0,1 até 3 partes em peso de pelo menos um dispersante aniônico, de desde
20 0,01 até 100 partes em peso, de preferência desde 0,05 até 50 partes em peso e particularmente de preferência desde 0,1 até 20 partes em peso de pelo menos um dispersante não iônico e pelo menos um dispersante catiônico, a quantidade dos mesmos sendo tal que a razão equivalente de dispersante catiônico para aniônico
25 seja maior do que 1.

Entende-se que a razão equivalente de dispersante aniônico para catiônico como significando a razão do número de moles de dispersante aniônico usados multiplicada pelo número de grupos aniônicos presentes por mol do dispersante aniônico, dividido pelo número de moles do dispersante

catiônico usados, multiplicado pelo número de grupos catiônicos presentes por mol do dispersante catiônico. O mesmo se aplica a uma razão equivalente de dispersante catiônico para aniônico.

5 A quantidade total de pelo menos um dispersante aniônico, catiônico ou não iônico usada de acordo com WO 03000760 pode ser inicialmente considerada na dispersão aquosa de sólido. No entanto, também é possível inicialmente considerar apenas uma parte dos ditos dispersantes na dispersão aquosa de sólido e adicionar as quantidades restantes continuamente ou em batelada durante a polimerização em emulsão de radical livre. O que é
10 essencial para o processo, no entanto, é que a razão equivalente de dispersante aniônico e catiônico seja mantida como uma função da carga eletroforética do sólido finamente dividido antes e durante a polimerização em emulsão de radical livre. Se, portanto, forem usadas partículas sólidas inorgânicas que têm uma mobilidade eletroforética com um sinal negativo sob as condições de
15 pH mencionadas acima, a razão equivalente de dispersante aniônico para catiônico deve ser maior do que 1 durante toda a polimerização em emulsão. De uma maneira correspondente, a razão equivalente de dispersante catiônico para aniônico deve ser maior do que 1 durante toda a polimerização em emulsão no caso de partículas inorgânicas sólidas que têm uma mobilidade
20 eletroforética com um sinal positivo. É vantajoso se as razões equivalentes forem ≥ 2 , ≥ 3 , ≥ 4 , ≥ 5 , ≥ 6 , ≥ 7 ou ≥ 10 , as razões equivalentes na faixa de 2 a 5 sendo particularmente vantajosas.

25 Metais, compostos de metal tais como óxidos de metal e sais de metal, porém também compostos semimetálicos e não metálicos, são adequados para o processo divulgado na WO 03000760 e geralmente sólidos finamente divididos que possam ser usados para a preparação de dispersões aquosas de partícula compósita. Os pós de metal finamente divididos que podem ser usados são colóides de metal nobre, tais como, por exemplo, de paládio, prata, rutênio, platina, ouro e ródio e ligas que compreendam os

mesmos. Os óxidos de metal finamente divididos que podem ser mencionados para fins de exemplo são dióxido de titânio (por exemplo, comercialmente disponíveis como as marcas Hombitec[®] da Sachtleben Chemie GmbH), óxido de zircônio (IV), óxido de estanho (II), óxido de estanho (IV) (por exemplo, 5 comercialmente disponíveis como as marcas Nyacol[®] SN da Akzo-Nobel), acumina (por exemplo, comercialmente disponível como as marcas Nyacol[®] AL da Akzo-Nobel), óxido de bário, óxido de magnésio, vários óxidos de ferro, tais como óxidos de ferro (II) (wuestita), óxido de ferro (III) (hematita) e óxido de ferro (II/III) (magnetita), óxido de cromo (III), óxido de antimônio 10 (III), óxido de bismuto (III), óxido de zinco (por exemplo, as marcas comercialmente disponíveis Sachtotec[®] da Sachtleben Chemie GmbH), óxido de níquel (II), óxido de níquel (III), óxido de cobalto (II), óxido de cobalto (III), óxido de cobre (II), óxido de ítrio (III) (por exemplo, comercialmente disponíveis como as marcas Nyacol[®] YTTRIA da Akzo-Nobel), óxido de 15 cério (IV) (por exemplo, comercialmente disponível como as marcas Nyacol[®] CE02 da Akzo-Nobel) em forma amorfa e/ou em suas diferentes modificações cristalinas e hidróxidos das mesmas, tais como, por exemplo, óxido de hidroxítitânio (IV), óxido de hidroxizircônio (IV), óxido de hidroxialumínio (por exemplo, comercialmente disponível como as marcas 20 Disperal[®] da Condea-Chemie GmbH) e óxido de hidroxiferro (III), em forma amorfa e/ou em suas diferentes modificações cristalinas. Os sais de metal a seguir presentes em forma amorfa e/ou em suas diferentes estruturas de cristal podem em princípio ser usados no processo de acordo com a invenção: sulfetos, tais como sulfeto de ferro (II), sulfeto de ferro (III), dissulfeto de 25 ferro (II) (pirita), sulfeto de estanho (II), sulfeto de estanho (IV), sulfeto de mercúrio (II), sulfeto de cádmio (II), sulfeto de zinco, sulfeto de cobre (II), sulfeto de prata, sulfeto de níquel (II), sulfeto de cobalto (II), sulfeto de cobalto (III), sulfeto de manganês (II), sulfeto de cromo (III), sulfeto de titânio (II), sulfeto de titânio (III), sulfeto de titânio (IV), sulfeto de zircônio

(IV), sulfeto de antimônio (III), sulfeto de bismuto (III), hidróxidos, tais como hidróxido de estanho (II), hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, hidróxido de cálcio, hidróxido de bário, hidróxido de zinco, hidróxido de ferro (II), hidróxido de ferro (III), sulfatos, tais como sulfato de cálcio, sulfato de estrôncio, sulfato de bário, sulfato de chumbo (IV), carbonatos, tais como carbonato de lítio, carbonato de magnésio, carbonato de cálcio, carbonato de zinco, carbonato de zircônio (IV), carbonato de ferro (II), carbonato de ferro (III), ortofosfatos, tais como ortofosfato de lítio, ortofosfato de cálcio, ortofosfato de zinco, ortofosfato de magnésio, ortofosfato de alumínio, ortofosfato de estanho (III), ortofosfato de ferro (II), ortofosfato de ferro (III), metafosfatos, tais como metafosfato de lítio, metafosfato de cálcio, metafosfato de alumínio, pirofosfatos, tais como pirofosfato de magnésio, pirofosfato de cálcio, pirofosfato de zinco, pirofosfato de ferro (III), pirofosfato de estanho (II), fosfatos de amônio, tais como fosfato de magnésio amônio, fosfato de amônio, hidroxiapatita $[Ca_5\{(PO_4)_3OH\}]$, ortossilicatos, tais como ortossilicato de lítio, ortossilicato de cálcio / magnésio, ortossilicato de alumínio, ortossilicato de ferro (II), ortossilicato de ferro (III), ortossilicato de magnésio, ortossilicato de zinco, ortossilicato de zircônio (III), ortossilicato de zircônio (IV), metassilicatos, tais como metassilicato de lítio, metassilicato de cálcio / magnésio, metassilicato de cálcio, metassilicato de magnésio, metassilicato de zinco, silicatos em folha tais como silicato de sódio e alumínio e silicato de sódio e magnésio, em particular em forma espontaneamente deslaminante, tal como, por exemplo, Optigel[®] SH (marca da Südchemie AG), Saponit[®] SKS-20 e Hektorit[®] SKS 21 (marcas da Hoechst AG) e Laponite[®] RD e Laponite[®] GS (marcas da Laporte Industries Ltd.), aluminatos, tais como aluminato de lítio, aluminato de cálcio, aluminato de zinco, boratos, tais como metaborato de magnésio, ortoborato de magnésio, oxalatos, tais como oxalato de cálcio, oxalato de zircônio (IV), oxalato de magnésio, oxalato de zinco, oxalato de alumínio, tartaratos, tais como

tartarato de cálcio, acetilacetonatos, tais como acetilacetonato de alumínio, acetilacetonato de ferro (III), salicilatos, tais como salicilato de alumínio, citratos, tais como citrato de cálcio, citrato de ferro (II), citrato de zinco, palmitatos, tais como palmitato de alumínio, palmitato de cálcio, palmitato de magnésio, estearatos, tais como estearato de alumínio, estearato de cálcio, estearato de magnésio, estearato de zinco, lauratos, tal como laurato de cálcio, linoleatos, tal como linoleato de cálcio, oleatos, tal como oleato de cálcio, oleato de ferro (II) ou oleato de zinco.

A sílica presente na forma amorfa e/ou em diferentes estruturas cristalinas pode ser mencionada como um composto semimetal substancial que pode ser usado de acordo com a invenção. A sílica adequada de acordo com a invenção está comercialmente disponível e pode ser obtida, por exemplo, como Aerosil[®] (marca da Degussa AG), Levasil[®] (marca da Bayer AG), Ludox[®] (marca da DuPont), Nyacol[®] e Bindzil[®] (marcas da Akzo-Nobel) e Snowtex[®] (marca da Nissan Chemical Industries, Ltd.). Os compostos adequados de acordo com a invenção são, por exemplo, grafite coloidal ou diamante.

Os sólidos inorgânicos finamente divididos particularmente adequados são aqueles cuja solubilidade em água a 20 °C e à pressão atmosférica is ≤ 1 g/l, de preferência $\leq 0,1$ g/l e em particular $\leq 0,01$ g/l. Os compostos selecionados do grupo que consiste de sílica, alumina, óxido de estanho (IV), óxido de ítrio (III), óxido de cério (IV), óxido de hidroxialumínio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, ortofosfato de cálcio, ortofosfato de magnésio, metafosfato de cálcio, metafosfato de magnésio, pirofosfato de cálcio, pirofosfato de magnésio, ortossilicatos, tais como ortossilicato de lítio, ortossilicato de cálcio / magnésio, ortossilicato de alumínio, ortossilicato de ferro (II), ortossilicato de ferro (III), ortossilicato de magnésio, ortossilicato de zinco, ortossilicato de zircônio (III), ortossilicato de zircônio (V), metassilicatos, tais como metassilicato de lítio, metassilicato

de cálcio / magnésio, metassilicato de cálcio, metassilicato de magnésio, metassilicato de zinco, silicatos em folha, tais como silicato de sódio e alumínio e silicato de sódio e magnésio, em particular em forma espontaneamente deslaminante, tais como, por exemplo, Optigel[®] SH, Saponit[®] SKS-20 e Hektorit[®] SKS 21 e Laponite[®] RD e Laponite[®] GS, óxido de ferro (II); óxido de ferro (III), óxido de ferro (II/III), dióxido de titânio, hidroxiapatita, óxido de zinco e sulfeto de zinco são particularmente preferidos.

Pelo menos um sólido inorgânico finamente dividido é de preferência selecionado do grupo que consiste de sílica, alumina, óxido de hidroxialumínio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, ortofosfato de cálcio, ortofosfato de magnésio, óxido de ferro (II), óxido de ferro (III), óxido de ferro (II/III), óxido de estanho (IV), óxido de cério (IV), óxido de ítrio (III), dióxido de titânio, hidroxiapatita, óxido de zinco e sulfeto de zinco.

Os compostos que contêm silício, tal como sílica pirogênica e/ou coloidal, soles de sílica e/ou silicatos em folha, são particularmente preferidos. Estes compostos que contêm silício de preferência têm uma mobilidade eletroforética com um sinal negativo.

Os compostos comercialmente disponíveis das marcas Aerosil[®], Levasil[®], Ludox[®], Nyacol[®] e Bindzil[®] (sílica), as marcas Disperal[®] (óxido de hidroxialumínio), as marcas Nyacol[®] AL (alumina), as marcas Hombitec[®] (dióxido de titânio), as marcas Nyacol[®] SN (óxido de estanho (IV)), as marcas Nyacol[®] YTTRIA (óxido de ítrio (III)), as marcas Nyacol[®] CEO2 (óxido de cério (IV)) e as marcas Sachtotec[®] (óxido de zinco) também podem ser vantajosamente usadas no processo de acordo com a invenção.

Os sólidos inorgânicos finamente divididos que podem ser usados para a produção das partículas compósitas são tais que as partículas sólidas dispersas no meio aquoso da reação têm um diâmetro mediano da partícula de ≤ 100 nm. Aqueles sólidos inorgânicos finamente divididos cujas

partículas dispersas tenham um diâmetro mediano da partícula de > 0 nm porém ≤ 90 nm, ≤ 80 nm, ≤ 70 nm, ≤ 60 nm, ≤ 50 nm, ≤ 40 nm, ≤ 30 nm, ≤ 20 nm ou ≤ 10 nm e todos os valores intermediários são usados com sucesso. Os sólidos inorgânicos finamente divididos usados vantajosamente são aqueles que têm um diâmetro da partícula de ≤ 50 nm. O diâmetro da partícula é determinado pelo método analítico com ultracentrífuga.

A acessibilidade dos sólidos finamente divididos é conhecida em princípio da pessoa perita na técnica e é eficaz, por exemplo, por reações de precipitação ou por reações químicas na fase gasosa (cf. neste contexto E. Matijevic, Chem. Mater. 1993, 5, páginas 412 a 426; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A 23, páginas 583 a 660, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; D. F. Evans, H. Wennerström in The Colloidal Domain, páginas 363 to 405, Verlag Chemie, Weinheim, 1994 e R. J. Hunter in Foundations of Colloid Science, vol. 1, páginas 10 a 17, Clarendon Press, Oxford, 1991).

A preparação da dispersão estável de sólidos é frequentemente efetuada diretamente na síntese dos sólidos inorgânicos finamente divididos em um meio aquoso ou alternativamente por dispersão do sólido inorgânico finamente dividido no meio aquoso. Dependendo da via de preparação dos sólidos inorgânicos finamente divididos, é possível diretamente, por exemplo, no caso de sílica precipitada ou pirogênia, alumina etc. ou com a ajuda de unidades auxiliares adequadas, tais como, por exemplo, dispersantes ou sonotrodos ultrassônicos.

Aqueles sólidos inorgânicos finamente divididos cuja dispersão aquosa de sólidos, a uma concentração inicial de sólidos de > 1 % em peso, baseada na dispersão aquosa do sólido inorgânico finamente dividido, compreende ainda mais do que 90 % em peso do sólido originalmente disperso na forma dispersa uma hora depois da sua preparação ou por agitação ou mistura dos sólidos sedimentados, sem agitação nem

misturação e as partículas sólidas dispersas dos mesmos têm um diâmetro de ≤ 100 nm são vantajosamente adequadas para a preparação das dispersões aquosas de partícula compósita. As concentrações iniciais de sólidos de < 60 % em peso são habituais. No entanto, as concentrações iniciais de sólidos de ≤ 55 % em peso, ≤ 50 % em peso, ≤ 45 % em peso, ≤ 40 % em peso, ≤ 35 % em peso, ≤ 30 % em peso, ≤ 25 % em peso, ≤ 20 % em peso, ≤ 15 % em peso, ≤ 10 % em peso e ≥ 2 % em peso, ≥ 3 % em peso, ≥ 4 % em peso ou ≥ 5 % em peso e todos os valores intermediários, baseados em cada caso na dispersão aquosa do sólido inorgânico finamente dividido, também podem ser vantajosamente usadas. Na preparação de dispersões aquosas de partícula compósita, são usadas frequentemente de 1 a 1000 partes em peso, como regra de desde 5 até 300 partes em peso e muitas vezes de desde 10 até 200 partes em peso de pelo menos um sólido inorgânico finamente dividido, baseado em 100 partes em peso de uma mistura de monômeros. Vantajosamente são usadas desde 10 até 50 partes em peso e particularmente vantajosamente desde 25 até 40 partes em peso de pelo menos um sólido inorgânico finamente dividido, baseadas em 100 partes em peso de uma mistura de monômeros.

Na preparação das dispersões aquosas de partícula compósita, os dispersantes que mantêm tanto as partículas do sólido inorgânico finamente dividido como as gotículas de monômero como as partículas compósitas formadas na dispersão na fase aquosa e assim garantem a estabilidade das dispersões aquosas de partícula compósita produzidas são geralmente usadas concomitantemente. Os dispersantes adequados são ambos os colóides protetores habitualmente usados para realizar a polimerização em emulsão aquosa de radicais livres e de emulsificantes.

Uma descrição detalhada de colóides protetores adequados deve ser encontrada em Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume X1V/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart,

1961, páginas 411 a 420.

Os colóides protetores neutros adequados são, por exemplo, álcoois poliviinílicos, polialquilenoglicóis e celulose, amido e derivados da gelatina.

5 Os colóides protetores aniônicos adequados, isto é, os colóides protetores cujos componentes que têm um efeito dispersante têm pelo menos uma carga elétrica negativa, são, por exemplo, ácidos poliacrílicos e ácidos polimetacrílicos e sais de metal alcalino dos mesmos, copolímeros que compreendem ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-
10 metilpropanossulfônico, ácido 4-estirenosulfônico e/ou anidrido maléico e sais de metal alcalino dos mesmos e sais de metal alcalino de ácidos sulfônicos de compostos, de alto peso molecular tal como, por exemplo, poliestireno.

Os colóides protetores catiônicos adequados, isto é, os
15 colóides protetores cujo componente que tem um efeito dispersante tem pelo menos uma carga elétrica positiva, são, por exemplo, aqueles derivados de N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol, 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, acrilamida, metacrilamida e
20 homo- e copolímeros que compreendem acrilatos, metacrilatos, acrilamidas e/ou metacrilamidas que contenham grupo amino que sejam protonados e/ou alquilados no nitrogênio.

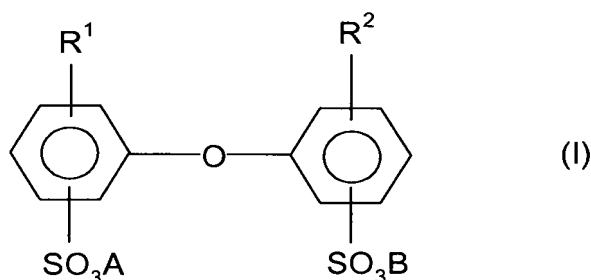
Evidentemente, também é possível usar misturas de emulsificantes e/ou de colóides protetores. Frequentemente, exclusivamente emulsificantes cujos pesos moleculares relativos, em contraste com os
25 colóides protetores, estiverem habitualmente abaixo de 1500 são usados como dispersantes. No caso do uso de misturas de substâncias tenso ativas, os componentes individuais devem evidentemente ser compatíveis entre si, que, em caso de dúvida, possam ser controlados por meio de alguns experimentos preliminares. Uma visão geral de emulsificantes adequados deve ser

encontrada em Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, volume XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, páginas 192 a 208.

Os emulsificantes não iônicos costumeiros são, por exemplo, mono-, di- e trialquilfenóis etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 50, radical alquila: C₄ a C₁₂) e álcoois graxos etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 80; radical alquila: C₈ a C₃₆). Exemplos destes são as marcas Lutensol[®] A (etoxilatos de C₁₂-C₁₄-álcool graxo, grau de etoxilação: 3 a 8), as marcas Lutensol[®] AO (etoxilatos de C₁₃-C₁₅-oxo álcool, grau de etoxilação: 3 a 30), as marcas Lutensol[®] AT (etoxilatos de C₁₆-C₁₈-álcool graxo, grau de etoxilação: 11 a 80), as marcas Lutensol[®] ON (etoxilatos de C₁₀-oxo álcool, grau de etoxilação: 3 a 11) e as marcas Lutensol[®] TO (etoxilatos de C₁₃-oxo álcool, grau de etoxilação: 3 a 20) da BASF AG.

Os emulsificantes não iônicos costumeiros são, por exemplo, sais de metal alcalino e sais de amônio de alquil sulfatos (radical alquila: C₈ e C₁₂), de monoésteres sulfúricos e alcanóis etoxilados (grau de etoxilação: 4 a 30, radical alquila: C₁₂ a C₁₈) e de alquilfenóis etoxilados (grau de etoxilação: 3 a 50, radical alquila: C₄ a C₁₂), de ácidos alcanossulfônicos (radical alquila: C₁₂ a C₁₈) e de ácidos alquilarilsulfônicos (radical alquila: C₉ a C₁₈).

Além disso, os compostos de fórmula geral I



em que R¹ e R² são átomos de H ou C₄- a C₂₄-alquila e não são simultaneamente átomos de H e A e B podem ser íons de metal alcalino e/ou íons de amônio, foi provado serem adequados como outros emulsificantes aniônicos. Na fórmula geral I, R¹ e R² são de preferência radicais alquila

lineares ou ramificados que têm de 6 a 18 átomos de carbono, em particular que tenham 6, 12 e 16 átomos de carbono ou -H, e R^2 não sendo ambos simultaneamente átomos de H. A e B são de preferência sódio, potássio ou amônio, o sódio sendo particularmente preferidos. Compostos em que A e B são sódio, R^1 é um radical alquila ramificado que tem 12 átomos de carbono e R^2 é um átomo de H ou R^1 são particularmente vantajosos. Misturas industriais que têm uma proporção de desde 50 a 90 % em peso do produto monoalquilado, tal, como, por exemplo, Dowfax® 2A1 (marca da Dow Chemical Company), são frequentemente usadas. Os compostos 1 são geralmente conhecidos, por exemplo, pela US-A 4 269 749 e são comercialmente disponíveis.

Os emulsificantes catiônicos adequados são, como regra, sais de amônio primários, secundários, terciários ou quaternários, sais de amônio, sais de alcanolamônio, sais de piridínio, sais de imidazolínio, sais de oxazolínio, sais de morfolínio, sais de tiazolínio que têm um radical C_6 - a C_{18} -alquila, C_6 - a C_{18} -aralquila ou heterocíclico e sais de óxidos de amina, sais de quinolínio, sais de isoquinolínio, sais de tropílio, sais de sulfônio e sais de fosfônio. Acetato de dodecilamônio ou o cloridrato correspondente, os cloretos ou os acetatos dos vários ésteres do ácido 2-(N, N, N-trimetilamônio) etilparafínicos, cloreto de N-acetilpiridínio, sulfato de N-laurilpiridínio e brometo de N-cetil-N, N, N-trimetilamônio, brometo de N-dodecil-N, N, N-trimetilamônio, brometo de N-octil-N, N, N-trimetilamônio, cloreto de N, N-diestearil-N, N-dimetilamônio e o tenso ativo Gemini N, dibrometo de IV-(laurildimetil) etilenodiamina podem ser mencionados para fins de exemplo. Numerosos outros exemplos devem ser encontrados em H. Stache, Tensid-Taschenbuch, Cari-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1981 e em McCutcheon's, Emulsifiers & Detergents, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.

De 0,1 até 10 % em peso, muitas vezes de 0,5 até 7,0 % em

peso e frequentemente desde 1,0 até 5,0 % em peso de dispersante, baseados em cada caso na quantidade total de dispersão aquosa de partícula compósita, são frequentemente usados para a preparação das dispersões aquosas de partícula compósita. Emulsificantes, em particular emulsificantes não iônicos e/ou aniônicos, são usados de preferência. No processo divulgado na WO 03000760, emulsificantes catiônicos então iônicos, são usados como dispersantes.

É essencial para a invenção que uma mistura de monômeros que consiste de monômeros A etilenicamente insaturados e > 0 e ≤ 10 % em peso de pelo menos um monômero B etilenicamente insaturado que tenha um grupo epóxido (monômero epóxido) seja usado para a preparação da dispersão aquosa de partícula compósita que pode ser usada de acordo com a invenção.

Os monômeros A adequados são, entre outros, em particular monômeros etilenicamente insaturados que podem estar sujeitos a uma polimerização de radical livre de uma maneira simples, tais como, por exemplo, etileno, monômeros vinilaromáticos, tais como estireno, α -metilestireno, o-cloroestireno ou viniltoluenos, ésteres de álcool vinílico e ácidos monocarboxílicos que tenham de 1 a 18 átomos de carbono, tais como acetato de vinila, propionato de vinila, n-butirato de vinila, laurato de vinila e estearato de vinila, ésteres de ácidos mono- e dicarboxílicos α , β -monoetilenicamente insaturados de preferência tendo 3 a 6 átomos de carbono, tais como, em particular, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico e ácido itacônico, alcanóis que tenham em geral 1 a 12, de preferência 1 a 8 e em particular 1 a 4 átomos de carbono, tais como, em particular acrilato e metacrilato de metila, de etila, de n-butila, de isobutila e de 2-etilhexila, maleato de dimetila ou maleato de di-n-butila, nitrilas de ácidos carboxílicos α , β -monoetilenicamente insaturados, tal como acrilonitrila e dienos C_{4-8} -conjugados, tais como 1, 3- butadieno e isopreno.

Said monômeros formam, como regra, os monômeros principais, que juntos habitualmente são responsáveis por uma proporção de ≥ 50 % em peso, ≥ 80 % em peso ou ≥ 90 % em peso, baseados na quantidade total dos monômeros A a serem polimerizados pelo processo de acordo com a invenção. Como uma
5 regra, estes monômeros têm apenas uma solubilidade em água moderada a baixa sob condições padrões (20 °C, pressão atmosférica).

Outros monômeros A que habitualmente aumentam a resistência interna dos filmes da matriz do polímero habitualmente têm pelo menos um grupo hidroxila, N-metilol ou carbonila ou pelo menos duas duplas
10 ligações não conjugadas etilenicamente insaturadas. Exemplos destes são monômeros que têm dois radicais vinila, monômeros que têm dois radicais vinilideno e monômeros que têm dois radicais alquenila. Os diésteres de álcoois dihídricos com ácidos monocarboxílicos α , β -monoeticamente insaturados são particularmente vantajosos, entre os quais o ácido acrílico e o
15 ácido metacrílico são preferidos. Exemplos de tais monômeros que têm duas duplas ligações não conjugadas etilenicamente insaturadas são diacrilatos e dimetacrilatos de alqueno glicol, tais como diacrilato de etileno glicol, diacrilato de 1,2-propileno glicol, diacrilato de 1,3-propileno glicol, diacrilato de 1,3-butileno glicol, diacrilatos de 1,4-butileno glicol e dimetacrilato de
20 etileno glicol, dimetacrilato de 1,2-propileno glicol, dimetacrilato de 1,3-propileno glicol, dimetacrilato de 1,3-butileno glicol e dimetacrilato de 1,4-butileno glicol e divinilbenzeno, metacrilato de vinila, acrilato de vinila, metacrilato de alila, acrilato de alila, maleato de dialila, fumarato de dialila, metilenobisacrilamida, acrilato de ciclopentadienila, cianurato de trialila ou
25 isocianurato de trialila. Também de especial importância neste contexto são os metacrilatos e acrilatos de C_1 - C_8 -hidroxialquila, tais como acrilatos e metacrilatos n-hidroxietila, n-hidroxipropila ou n-hidroxibutila e compostos tais como diacetonaacrilamida e acrilato ou metacrilato de acetilacetoxietila. De acordo com a invenção, os monômeros mencionados acima são usados

para a polimerização em quantidades de até 5 % em peso, em particular desde 0,1 até 3 % em peso e de preferência de desde 0,5 até 2 % em peso, baseado na quantidade total dos monômeros A a serem polimerizados.

Os monômeros etilenicamente insaturados que compreendem grupos siloxano, tais como os viniltrialcoxissilanos, por exemplo, viniltrimetoxissilano, alquilvinildialcoxissilanos, acrilóiloxialquiltrialcoxissilanos ou metacrilóiloxialquiltrialcoxissilanos tais como, por exemplo, acrilóiloxietiltrimetoxissilano, metacrilóiloxietiltrimetoxissilano, acrilóiloxipropiltrimetoxissilano ou metacrilóiloxipropiltrimetoxissilano, também podem ser usados como monômeros A. Estes monômeros são usados nas quantidades totais de até 5 % em peso, frequentemente de desde 0,01 até 3 % em peso e mais freqüentemente de desde 0,05 até 1 % em peso, baseado em cada caso na quantidade total dos monômeros A. De acordo com a invenção, os monômeros A que compreendem os grupos siloxano mencionados acima são vantajosamente usados em quantidades totais de desde 0,01 até 5 % em peso, em particular de desde 0,01 até 3 % em peso e de preferência de desde 0,05 até 1 % em peso, baseado em cada caso na quantidade total dos monômeros A a serem polimerizados. É importante que os monômeros etilenicamente insaturados que compreendem os grupos siloxano mencionados acima possam ser medidos simultaneamente com ou depois dos outros monômeros A.

Aqueles monômeros etilenicamente insaturados AS que compreendem seja pelo menos um grupo ácido e/ou o ânion correspondente dos mesmos ou aqueles monômeros AS etilenicamente insaturados que compreendem pelo menos um grupo amido, amido, ureído ou N-heterocíclico grupo e/ou os derivados de amônio dos mesmos protonados ou alquilados sobre o nitrogênio podem ser usados adicionalmente como monômeros A. A quantidade de monômeros AS ou de monômeros AN é de até 10 % em peso, muitas vezes de desde 0,1 até 7 % em peso e frequentemente desde 0,2 até 5

% em peso, baseado na quantidade total dos monômeros A a serem polimerizados.

Os monômeros etilenicamente insaturados que tenham pelo menos um grupo ácido são usados como monômeros AS. O grupo ácido pode ser, por exemplo, um grupo ácido carboxila, sulfo, ácido sulfúrico, grupo ácido fosfórico e/ou ácido fosfônico. Exemplos de tais monômeros AS são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido 4-estirenosulfônico, ácido 2-metacrilóiloxietilsulfônico, ácido vinilsulfônico e ácido vinilfosfônico e monoésteres de ácido fosfórico de acrilatos de n-hidroxialquila e metacrilatos de n-hidroxialquila, tais como, por exemplo, monoésteres de ácido fosfórico a) acrilato de hidroxietila, acrilato de n-hidroxipropila, acrilato de n-hidroxibutila e acrilato de hidroxietila, metacrilato de n-hidroxipropila ou metacrilato de n-hidroxibutila. De acordo com a invenção, no entanto, também é possível usar os sais de amônio e de metal alcalino dos monômeros etilenicamente insaturados mencionados acima que tenham pelo menos um grupo ácido. Sódio e potássio são particularmente preferidos como o metal alcalino. Exemplos destes são os sais de amônio, de sódio e de potássio de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido 4-estirenosulfônico, ácido 2-metacrilóiloxietilsulfônico, ácido vinilsulfônico e ácido vinilfosfônico e os sais mono- e diamônio, mono- e dissódicos e mono- e dipotássio dos monoésteres do ácido fosfórico de acrilato de hidroxietila, de acrilato de n-hidroxipropila, de acrilato de n-hidroxibutila e de metacrilato de hidroxietila, de metacrilato de n-hidroxipropila ou de metacrilato de n-hidroxibutila.

Ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ácido crotônico, ácido 4-estirenosulfônico, ácido 2-metacrilóiloxietilsulfônico, ácido vinilsulfônico e ácido vinilfosfônico são de preferência usados como monômeros AS.

Os monômeros etilenicamente insaturados que compreendem pelo menos um grupo amino, amido, ureído ou N-heterocíclico e/ou os derivados de amônio dos mesmos protonados ou alquilados sobre o nitrogênio são usados como monômeros AN.

5 Exemplos de monômeros AN que compreendem pelo menos um grupo amino são acrilato de 2-aminoetila, metacrilato de 2-aminoetila, acrilato de 3-aminopropila, metacrilato de 3-aminopropila, acrilato de 4-amino-n-butila, metacrilato de 4-amino-n-butila, acrilato de 2-(N-metilamino) etila, metacrilato de 2-(N-metilamino) etila, acrilato de 2-(N-etilamino) etila, metacrilato de 2-(N-etilamino) etila, acrilato de 2-(N-n-propilamino) etila, metacrilato de 2-(N-n-propilamino) etila, acrilato de 2-(N-isopropilamino) etila, metacrilato de 2-(N-isopropilamino) etila, acrilato de 2-(N-tert-butilamino) etila, metacrilato de 2-(N-tert-butilamino) etila (por exemplo, comercialmente disponíveis como Norsocryl[®] TBAEMA da Elf Atochem),
 10 acrilato de 2-(N, N-dimetilamino) etila (por exemplo, comercialmente disponíveis as Norsocryl[®] ADAME da Elf Atochem), metacrilato de 2-(N, N-dimetilamino) etila (por exemplo, comercialmente disponível como Norsocryl[®] MADAME da Elf Atochem), acrilato de 2-(N, N-dietilamino) etila, metacrilato de 2-(N, N-dietilamino) etila, acrilato de 2-(N, N-di-n-propilamino) etila, metacrilato de 2-(N, N-di-n-propilamino) etila, acrilato de 2-(N, N-diisopropilamino) etila, metacrilato de 2-(N, N-diisopropilamino) etila, acrilato de 3-(N-metilamino) propila, metacrilato de 3-(N-metilamino) propila, acrilato de 3-(N-etilamino) propila, metacrilato de 3-(N-etilamino) propila, acrilato de 3-(N-n-propilamino) propila, metacrilato de 3-(N-n-propilamino) propila, acrilato de 3-(N-isopropilamino) propila, metacrilato de 3-(N-isopropilamino) propila, acrilato de 3-(N-tert-butilamino) propila, metacrilato de 3-(N-tert-butilamino) propila, acrilato de 3-(N, N-dimetilamino) propila, metacrilato de 3-(N, N-dimetilamino) propila, acrilato de 3-(N, N-dietilamino) propila, metacrilato de 3-(N, N-dietilamino) propila,

20
 25

acrilato de 3-(N, N-di-n-propilamino) propila, metacrilato de 3-(N, N-di-n-propilamino) propila, acrilato de 3-(N, N-dilsopropilamino) propila e metacrilato de 3-(N, N-dlisopropilamino) propila.

Exemplos de monômeros AN que compreendem pelo menos um grupo amido são acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-etilacrilamida, N-etilmetacrilamida, N-n-propilacrilamida, N-n-propilmetacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-tert-butilacrilamida, N-tert-butilmetacrilamida, N, N-dimetilacrilamida, N, N-dimetilmetacrilamida, N, N-dietilacrilamida, N, N-dietilmetacrilamida, N,N-di-n-propilacrilamida, N,N-di-n-propilmetacrilamida, N,N-dilsopropilacrilamida, N,N-dilsopropilmetacrilamida, N,N-di-n-butilacrilamida, N,N-di-n-butilmetacrilamida, N-(3-N'',N'-dimetilaminopropil) metacrilamida, diacetoneacrilamida, metilenebisacrilamida, N-(difenilmetil) acrilamida e N-ciclohexilacrilamida, porém também N-vinilpirrolidona e N-vinilcaprolactama.

Exemplos de monômeros AN que compreendem pelo menos um grupo ureído são N, N''-diviniletilenouréia e metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil) etila (por exemplo, comercialmente disponíveis como Norsocryl® 100 da Elf Atochem).

Exemplos de monômeros AN que compreendem pelo menos um grupo N-heterocíclico são 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 1-vinilimidazol, 2-vinilimidazol e N-vinilcarbazol.

Os compostos a seguir são de preferência usados como monômeros AN: 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-vinilimidazol, acrilato de 2-(N, N-dimetilamino) etila, metacrilato de 2-(N, N-dimetilamino) etila, acrilato de 2-(N, N-dietilamino) etila, metacrilato de 2-(N, N-dietilamino) etila, metacrilato de 2-(N-tert-butilamino) etila, N-(3-N', N''-dimetilaminopropil) metacrilamida e metacrilato de 2-(1-imidazolin-2-onil)

etila. Dependendo do pH do meio aquoso da reação, uma parte ou a quantidade total dos monômeros NA contendo nitrogênio mencionados acima podem estar presentes na forma de amônio quaternário protonado sobre o nitrogênio.

5 O acrilato cloreto de 2-(N, N, N-Trimetilamônio) etila, por exemplo, comercialmente disponível como Norsocryl® ADAMQUAT MC 80 da Elf Atochem), o metacrilato cloreto de 2-(N, N,Ntrimetilamônio) etila (por exemplo, comercialmente disponível como Norsocryl® MADQUAT MC 75 da Elf Atochem), o acrilato cloreto de 2-(N-metil-N, Ndietilamônio) etila, o metacrilato cloreto de 2-(N-metil-N, N-dietilamônio) etila, o acrilato cloreto de 2-(N-metil-N, N-dipropilamônio) etila, o metacrilato cloreto de (N-metil-N, N-dipropilamônio) etila, o acrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N--dimetilamônio) etila (por exemplo, comercialmente disponíveis como Norsocryl® ADAMQUAT BZ 80 da Elf Atochem), o metacrilato cloreto de 2-
10 (N-benzil-N, N-dimetilamônio) etila (por exemplo, comercialmente disponível como Norsocryl® MADQUAT BZ 75 da Elf Atochem), o acrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N-dietilamônio) etila, o metacrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N-dietilamônio) etila, o acrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N-dipropilamônio) etila, o metacrilato cloreto de 2- (N-benzil-N, N-dipropilamônio) etila, o acrilato cloreto de 3-(N, N, N-trimetilamônio) propila, o metacrilato cloreto de 3-(N, N, N-trimetilamônio) propila, o acrilato cloreto de 3-(N-metil-N, N-dietilamônio) propila, o metacrilato cloreto de 3-
15 (N-metil-N, N-dietilamônio) propila, o acrilato cloreto de 3-(N-metil-N, N--dipropilamônio) propila, o metacrilato cloreto de 3-(N-metil-N, N--dipropilamônio) propila, o acrilato cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dimetilamônio) propila, o metacrilato cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dimetilamônio) propila, o acrilato cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dietilamônio) propila, o metacrilato cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dietilamônio) propila, o acrilato cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dipropilamônio) propila e o metacrilato

cloreto de 3-(N-benzil-N, N-dipropilammonium) propila podem ser mencionados para fins de exemplo como monômeros AN que têm uma estrutura de alquil amônio quaternário sobre o nitrogênio. Evidentemente, os brometos e os sulfatos correspondentes também podem ser usados em vez dos ditos cloretos.

O acrilato cloreto de 2-(N,N,N-Trimetilamônio)etila, o metacrilato cloreto de 2-(N, N, N-trimetilamônio) etila, o acrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N-dimetilamônio) etila e o metacrilato cloreto de 2-(N-benzil-N, N-dimetilamônio) etila são usados de preferência.

Evidentemente também é possível usar misturas dos monômeros AS ou NA etilicamente insaturados mencionados acima. O que é importante é que, no caso da WO 03000760, uma parte ou a quantidade total de pelo menos um dispersante aniônico pode ser substituída pela quantidade equivalente de pelo menos um monômero AS quando estiverem presentes partículas sólidas dispersas que têm uma mobilidade eletroforética com um sinal negativo e uma parte da quantidade total de pelo menos um dispersante catiônico pode ser substituída pela quantidade equivalente de pelo menos um monômero AN quando estiverem presentes partículas sólidas dispersas que têm uma mobilidade eletroforética com um sinal positivo.

Particularmente vantajosamente, a composição dos monômeros A é escolhida de modo que, depois da polimerização dos mesmos apenas, resultaria um polímero cuja temperatura de transição vítrea é ≤ 100 °C, de preferência ≤ 60 °C, em particular ≤ 40 °C e frequentemente ≥ -30 °C e muitas vezes ≥ -20 °C ou ≥ -10 °C.

Habitualmente, a determinação da temperatura de transição vítrea é efetuada de acordo com DIN 53 765 (calorimetria diferencial de varredura, K/min, medida do ponto médio).

De acordo com Fox (T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1956 [Ser. 11] 1, página 123 e de acordo com Ullmann's Encyclopädie der

technischen Chemie, vol. 19, página 18, 4ª. Edição, Verlag Chemie, Weinheim, 1980) a seguinte é uma boa aproximação para a temperatura de transição vítrea T_g da maioria dos copolímeros fracamente reticulados:

$$1/T_g = x^1/T_g^1 + x^2/T_g^2 + \dots x^n/T_g^n,$$

em que $x^1, x^2, \dots x^n$ são as frações de massa dos monômeros 1, 2, ..., n e T_g^1, T_g^2, T_g^n , são as temperaturas de transição vítrea dos polímeros compostos em cada caso apenas de um dos monômeros 1, 2, n, em graus Kelvin. Os valores de T_g para os homopolímeros da maioria dos monômeros são conhecidos e são citados, por exemplo, na Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª. Edição, vol. A21, página 169, Verlag Chemie, Weinheim, 1992; outras fontes de temperaturas de transição vítrea de homopolímeros são, por exemplo, B. J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, 1ª Ed., J. Wiley, Nova York, 1966; 2ª Ed. J. Wiley, Nova York, 1975 e 3ª. Ed. J. Wiley, Nova York, 1989.

Todos os compostos etilenicamente insaturados que tenham pelo menos um grupo epóxido podem ser usados como o monômero B (monômero epóxido). Em particular, no entanto, pelo menos um monômero epóxido é selecionado do grupo que consiste de 1, 2-epóxi-3-buteno, 1, 2-epóxi-3-metil-3-buteno, acrilato de glicidila (acrilato de 2, 3-epoxipropila), metacrilato de glicidila (metacrilato de 2, 3-epoxipropila), acrilato de 2, 3-epoxibutila, metacrilato de 2, 3-epoxibutila, acrilato de 3, 4-epoxibutila e metacrilato de 3, 4-epoxibutila e os acrilatos de glicidila e os metacrilatos de glicidila alcoxilados, em particular etoxilados e/ou propoxilados correspondentes, como divulgados, por exemplo, na US-A 5.763.629. De acordo com a invenção, evidentemente também é possível usar misturas de monômeros epóxidos. O acrilato de glicidila e/ou o acrilato de glicidila são de preferência usados como monômeros epóxidos.

Baseada na quantidade total de monômeros, a quantidade de monômero epóxido é > 0 e $\leq 10\%$ em peso. Frequentemente, a quantidade

total de monômero epóxico é $\geq 0,01$ % em peso, $\geq 0,1$ % em peso ou $\geq 0,5$ % em peso, frequentemente $\geq 0,8$ % em peso, ≥ 1 % em peso ou $\geq 1,5$ % em peso ou ≤ 8 % em peso, ≤ 7 % em peso ou ≤ 6 % em peso e frequentemente ≤ 5 % em peso, ≤ 4 % em peso ou ≤ 3 % em peso, baseado em cada caso na quantidade total de monômeros. A quantidade de monômeros epóxidos é de preferência $\geq 0,1$ e $\leq 5\%$ em peso e particularmente de preferência $\geq 0,5$ e ≤ 3 % em peso, baseado em cada caso na quantidade total de monômeros.

Conseqüentemente, a mistura de monômeros a ser polimerizada de preferência consiste de ≥ 95 e $\leq 99,9$ % em peso e particularmente de preferência ≥ 97 e $\leq 99,5$ % em peso de monômeros A e $\geq 0,1$ e ≤ 5 % em peso e particularmente de preferência $\geq 0,5$ e ≤ 3 % em peso de monômeros epóxidos.

O que é importante é que, de acordo com a invenção, os monômeros epóxidos são usados como uma mistura de monômeros com os monômeros A. No entanto, também possível adicionar os monômeros epóxidos ao meio aquoso de polimerização separadamente e simultaneamente com os monômeros A. Os monômeros epóxidos podem ser adicionados ao meio de polimerização em batelada em uma ou mais porções ou continuamente a vazões constantes ou variáveis. Como regra, os monômeros epóxidos, no entanto, são alimentados ao meio de polimerização juntamente com os monômeros A como uma mistura de monômeros.

Vantajosamente, a mistura de monômeros a ser polimerizada é escolhida de modo que o polímero obtido da mesma tem uma temperatura de transição vítrea de ≤ 100 °C, de preferência ≤ 60 °C ou ≤ 40 °C, em particular ≤ 30 °C ou ≤ 20 °C e frequentemente ≥ -30 °C ou ≥ -15 °C e frequentemente ≥ -10 °C ou ≥ -5 °C e portanto as dispersões aquosas de partícula compósita se apropriado na presença de auxiliares de formação de filme costumeiros – podem ser convertidas de uma maneira simples nos filmes de polímero que

compreendem os sólidos inorgânicos finamente divididos (filmes compósitos).

Para a preparação da dispersão aquosa de partícula compósita que pode ser usada de acordo com a invenção por polimerização de radical livre, os iniciadores de polimerização de radical livre adequados são todos aqueles que são capazes de iniciar uma polimerização em emulsão aquosa de radical livre. Estes podem em princípio ser tanto peróxidos como compostos azo. Evidentemente, sistemas iniciadores redox também são adequados. Os peróxidos usados podem em princípio ser peróxidos inorgânicos, tal como peróxido de hidrogênio ou peroxodissulfatos, tais como os sais de mono- ou di- metal alcalino ou os sais de amônio do ácido peroxodissulfúrico, tais como os sais de mono- e dissódio, de mono- e dipotássio ou de amônio do mesmo ou peróxidos orgânicos, tais como hidroperóxidos de alquila, por exemplo, hidroperóxido de tert-butila, de p-mentila ou de cumila e peróxidos de dialquila ou de diarila, tal como peróxido de di-tert-butila ou de dicumila. Essencialmente os dicloridratos de 2, 2"-azobis (isobutironitrila), de 2, 2"-azobis (2, 4-dimetilvaleronitrila) e de 2, 2"-azobis (amidinopropila) (RIBA, corresponde a V-50 da Wako Chemicals) são usados como o composto azo. Essencialmente os peróxidos mencionados acima são adequados como atentes oxidantes para sistemas de iniciador redox. Os compostos de enxofre que têm um estado de baixa oxidação, tais como sulfitos de metal alcalino, por exemplo, sulfito de potássio e/ou de sódio, bissulfitos de metal alcalino, por exemplo, bissulfito de potássio e/ou de sódio, metabissulfitos de metal alcalino, por exemplo, metabissulfito de potássio e/ou de sódio, formaldeído sulfoxilatos, por exemplo, formaldeído sulfoxilatos de potássio e/ou de sódio, sais de metal alcalino, especialmente sais de potássio e/ou de sódio de ácidos sulfínicos alifáticos e bissulfetos de metal alcalino, tais como, por exemplo, bissulfeto de potássio e/ou de sódio, sais de metais polivalentes, tais como sulfato de ferro (II), amônio sulfato de ferro (II), fosfato de ferro (II),

enodióis, tais como ácido dihidroximaléico, benzoína e/ou ácido ascórbico e sacarídeos redutores tais como sorbose, glicose, frutose e/ou dihidroxiacetona, podem ser usados como agentes redutores correspondentes. Como regra, a quantidade do iniciador de polimerização de radical livre usada é de desde 0,1 até 5 % em peso, baseado na quantidade total da mistura de monômeros.

A faixa toda de 0 a 170 °C é adequada como uma temperatura da reação para a reação aquosa de polimerização de radical livre na presença do sólido inorgânico finamente dividido. Como regra, são usadas temperaturas de desde 50 até 120 °C, frequentemente desde 60 até 110 °C e frequentemente de desde ≥ 70 até 100 °C. A polimerização em emulsão aquosa de radical livre pode ser realizada a uma pressão menor do que, igual a ou maior do que 1 bar (absoluto), sendo possível que a temperatura de polimerização excedesse 100 °C e chegasse até 170 °C. De preferência, monômeros facilmente voláteis, tais como etileno, butadieno ou cloreto de vinila são polimerizados sob pressão superatmosférica. A pressão pode ser de 1,2, 1.5, 2, 5, 10 ou 15 bar ou pode assumir valores até mesmo mais altos. Se as polimerizações em emulsão forem realizadas sob pressão reduzida, são estabelecidas pressões de 950 mbar, frequentemente de 900 mbar e frequentemente de 850 mbar (absoluta). Vantajosamente, a polimerização em emulsão aquosa de radical livre é realizada a 1 atm (absoluta) sob uma atmosfera de gás inerte, tal como, por exemplo, sob nitrogênio ou argônio.

O meio aquoso da reação pode em princípio também compreender quantidades mínimas de solventes orgânicos solúveis em água, tais como, por exemplo, metanol, etanol, isopropanol, butanóis, pentanóis, mas também acetona etc. No entanto, a reação de polimerização é de preferência efetuada na ausência de tais solventes.

Além dos componentes mencionados acima, os compostos para transferência de cadeia de radical livre podem ser usados opcionalmente nos processos para a preparação da dispersão aquosa de partícula compósita

para reduzir ou para controlar o peso molecular dos polímeros que podem ser obtidos pela polimerização. Os compostos de halogênio substancialmente alifáticos e/ou aralifáticos, tais como, por exemplo, cloreto de n-butila, brometo de n-butila, iodeto de n-butila, cloreto de metileno, cloreto de etileno, 5 clorofórmio, bromofórmio, bromotriclorometano, dibromodictlorometano, tetracloreto de carbono, tetrabrometo de carbono, cloreto de benzila e brometo de benzila, compostos tio orgânicos, tais como tióis primários, secundários ou terciários, tais como, por exemplo, etanotiol, n-propanotiol, 2-propanotiol, n-butanotiol, 2-butanotiol, 2-metil-2-propanotiol, n-pentanotiol, 2-pentanotiol, 10 3-pentanotiol, 2-metil-2-butanotiol, 3-metil-2- butanotiol, n-hexanotiol, 2-hexanotiol, 3-hexanotiol, 2-metil-2-pentanotiol, 3- metil-2-pentanotiol, 4-metil-2-pentanotiol, 2-metil-3-pentanotiol, 3-metil-3- pentanotiol, 2- etilbutanotiol, 2-etil-2-butanotiol, n-heptanotiol e seus compostos isoméricos, n-octanotiol e seus compostos isoméricos, n-nonanotiol e seus compostos 15 isoméricos, n-decanotiol e seus compostos isoméricos, n-undecanotiol e seus compostos isoméricos, n-dodecanotiol e seus compostos isoméricos, n-tridecanotiol e seus compostos isoméricos, tióis substituídos, tal como, por exemplo, o 2- hidroxietanotiol, tióis aromáticos, tal como o benzenotiol ou o orto-, o meta- ou o para-metilbenzenotiol e todos os outros compostos de 20 enxofre descritos no Polymer Handbook , 3ª edição, 1989, J. Brandrup e E.H. Immergut, John Wiley & Sons, seção II, páginas 133 a 141, porém também são usados aldeídos alifáticos e/ou aromáticos, tais como acetaldeído, propionaldeído e/ou benzaldeído, ácidos graxos não saturados, tal como ácido oléico, dienos que tenham duplas ligações não conjugadas, tal como 25 divinilmetano ou vinilciclohexano ou hidrocarbonetos que tenham átomos de hidrogênio que podem ser diminuídos facilmente, tais como, por exemplo, tolueno. No entanto, também é possível usar misturas dos compostos para transferência de cadeia de radical livre mencionados acima que não interferem. A quantidade total dos compostos para transferência de cadeia de

radical livre opcionalmente usada é, como regra, $\leq 5\%$ em peso, frequentemente $\leq 3\%$ em peso e frequentemente $\leq 1\%$ em peso, baseada na quantidade total dos monômeros a serem polimerizados.

5 As dispersões aquosas de partícula compósita que podem ser obtidas pelo processo de acordo com a invenção habitualmente têm um teor de sólidos totais de desde 1 até 70% em peso, frequentemente de desde 5 até 65% em peso e frequentemente de desde 10 até 60% em peso.

10 As partículas compósitas que podem ser obtidas pelos vários processos, em particular de acordo com o processo divulgado na WO 03000760, têm, como regra, um diâmetro mediano da partícula na faixa de ≥ 10 nm e ≤ 1000 nm, frequentemente na faixa de ≥ 50 nm e ≤ 400 nm e frequentemente na faixa de ≥ 100 nm e ≤ 300 nm. A determinação do diâmetro mediano da partícula compósita também é efetuada pelo processo analítico com centrífuga (cf. neste contexto S. E. Harding e outros, Analytical
15 Ultracentrifugation in Biochemistry and Polymer Science, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Grã Bretanha 1992, Capítulo 10, Analysis of Polymer Dispersions with an Eight-Cell-AUC-Multiplexer: High Resolution Particle Size Distribution and Density Gradient Techniques, W. Mächtle, páginas 147 a 175). Os valores citados correspondem aos chamados valores de d_{50} .
20 Aquelas dispersões de partícula compósita cujas partículas compósitas têm um diâmetro mediano da partícula de ≥ 50 nm e ≤ 300 nm, de preferência ≤ 200 nm e em particular ≤ 150 nm são vantajosas para uso em formulações para revestimento para madeira.

25 As partículas compósitas que podem ser obtidas pelos vários processos podem ter estruturas diferentes. As partículas compósitas podem compreender uma ou mais das partículas sólidas finamente divididas. As partículas sólidas finamente divididas podem estar completamente circundadas pela matriz do polímero. No entanto, também é possível que uma parte das partículas sólidas finamente divididas estejam circundadas pela

matriz do polímero enquanto que uma outra parte esteja disposta sobre a superfície da matriz do polímero. Evidentemente também é possível que uma grande parte das partículas sólidas finamente divididas estejam ligadas na superfície da matriz do polímero.

5 Habitualmente, as partículas compósitas que podem ser obtidas pelos vários processos têm um teor de sólido inorgânico finamente dividido de $\geq 10\%$ em peso, de preferência $\geq 15\%$ em peso e particularmente de preferência $\geq 20\%$ em peso, $\geq 25\%$ em peso ou $\geq 30\%$ em peso, baseado em cada caso nas partículas compósitas (correspondentes à soma da
10 quantidade de polímero e da quantidade de partículas sólidas). Aquelas dispersões aquosas de partícula compósita cujas partículas compósitas têm um teor de sólido inorgânico finamente dividido na faixa de ≥ 10 e $\leq 50\%$ em peso e particularmente vantajosamente de ≥ 20 e $\leq 40\%$ em peso são vantajosamente usada de acordo com a invenção.

15 As dispersões aquosas de partícula compósita mencionadas acima são vantajosas como aglutinantes em formulações para revestimento para madeira.

Consequentemente, as formulações para revestimento para madeira de acordo com a invenção compreendem uma dispersão aquosa para
20 partícula compósita, na preparação dos monômeros etilenicamente insaturados da dispersão aquosa de partícula compósita que estão dispersos em um meio aquoso e polimerizados por meio de pelo menos um iniciador de polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico disperso, finamente dividido que tem um diâmetro mediano da
25 partícula de ≤ 100 nm e pelo menos um dispersante por um processo de polimerização em emulsão aquosa de radical livre e os monômeros etilenicamente insaturados sendo uma mistura de monômeros que consiste de monômeros A etilenicamente insaturado e > 0 e $\leq 10\%$ em peso de pelo menos um monômero B etilenicamente insaturado que tem um grupo epóxido

(monômero epóxido).

Para a finalidade deste documento, entende-se que as formulações para revestimento para madeira significam todas as formulações à base de água que são usadas para revestimento para madeira ou de superfícies de madeira, porém em particular camadas claras, coberturas vitrificadas para madeira, tintas para madeira ou vernizes brilhantes. Entende-se que camadas claras significam formulações livres de pigmento, de secagem transparente para revestimento para madeira, entende-se por coberturas vitrificadas para madeira como significando formulações para revestimento de secagem transparente que têm um baixo teor de pigmento e permitem que a estrutura de madeira seja observada, entende-se por tintas de madeira como significando formulações para revestimento pigmentadas que secam com bom poder de cobertura e ocultam a estrutura de madeira e vernizes com brilho são entendidos como significando formulações para revestimento pigmentadas que secam com bom poder de cobertura e têm grande brilho.

Dependendo do uso planejado das formulações para revestimento para madeira, elas podem compreender, além das dispersões aquosas de partícula compósita mencionadas acima, outros constituintes de formulação costumeira, tais como, por exemplo, pigmentos e cargas, os chamados auxiliares de formação de filme, espessantes, antiespumantes, agentes de umedecimento e dispersantes, agentes neutralizadores, agentes conservantes azul e/ou conservantes, familiares à pessoa perita na técnica no tipo e na quantidade.

Os pigmentos que podem ser usados são em princípio todos pigmentos brancos ou coloridos familiares à pessoa perita na técnica.

Devido ao seu alto índice de refração e ao seu bom poder de cobertura, pode-se mencionar o dióxido de titânio em suas várias modificações como o pigmento branco mais importante. No entanto, o óxido de zinco e o sulfeto de zinco também são usados como pigmentos brancos.

Estes pigmentos brancos podem ser usados em forma aplicada ou não aplicada à superfície. Além disso, no entanto, também são usados pigmentos brancos orgânicos, tais como, por exemplo, partículas de polímero ocas que não formam filme ricas em grupos estireno e carboxila e que têm um tamanho de partícula de desde aproximadamente 300 até 400 nm (as chamadas partículas opacas).

Além dos pigmentos brancos, pode ser usada uma ampla faixa de pigmentos coloridos familiares à pessoa perita na técnica, por exemplo, ferro inorgânico, óxidos ou sulfetos de ferro, de cádmio, de cromo e de chumbo, o molibdato de chumbo, o azul de cobalto ou o negro de fumo um pouco mais econômicos e os pigmentos orgânicos um pouco mais onerosos, por exemplo, ftalocianinas, pigmentos azo, quinacridonas, perilenos ou carbozóis para coloração - por exemplo, de um material para revestimento que compreende a dispersão aquosa de partícula compósita que pode ser obtida de acordo com a invenção.

Os materiais substancialmente inorgânicos que têm um menor índice de refração comparados com os pigmentos são usados como cargas. As cargas pulverulentas são minerais que ocorrem frequentemente naturalmente, tais como, por exemplo, calcita, giz, dolomita, caulim, talco, mica, terra diatomácea, barita, quartzo ou talco/clorito, porém também compostos inorgânicos preparados sinteticamente, tais como, por exemplo, carbonato de cálcio precipitado, caulim calcinado ou sulfato de bário e sílica pirogênica. O carbonato de cálcio na forma de calcita cristalina ou de giz amorfo é de preferência usado como uma carga. Os auxiliares de formação de filme, também denominados auxiliares de coalescência, são usados para confiavelmente serem capazes de formar filmes à temperatura ambiente até mesmo partindo de polímeros presentes nas partículas compósitas e que têm uma temperatura de transição vítrea maior do que 20 °C. Estes auxiliares de formação de filme melhoram a formação de filme dos aglutinantes

poliméricos durante a formação do revestimento e são então liberados do revestimento para o ambiente dependendo da temperatura ambiente, da umidade atmosférica e do ponto de ebulição e da pressão de vapor resultante. Os auxiliares de formação de filme que são conhecidos da pessoa perita na técnica são, por exemplo, álcool mineral, éteres de glicol miscíveis em água, tais como butilglicol, butildiglicol, dipropileno glicol monometil éter ou dipropileno glicol butil éter e acetatos de glicol, tal como acetato de butilglicol ou acetato de butildiglicol, porém também ésteres de ácidos carboxílicos e de ácidos dicarboxílicos, tais como benzoato de 2-etilhexila, 1,3-monoisobutirato de 2,2,4-trimetilpentanodiol ou monoisobutirato de tripropileno glicol.

Para estabelecer a reologia ótima das formulações para revestimento para madeira durante a preparação, a manipulação, a armazenagem e a aplicação, os chamados espessantes ou aditivos de reologia são frequentemente usados como um constituinte de formulação. Um grande número de diferentes espessantes é conhecido da pessoa perita na técnica, por exemplo, espessantes orgânicos, tais como espessantes de xantano, espessantes de guar (polissacarídeos), carboximetilcelulose, hidroxietilcelulose, metilcelulose, hidroxipropilmetilcelulose, etilhidroxietilcelulose (derivados de celulose), dispersões infláveis por álcalis (espessantes de acrilato) ou poliuretanas à base de poliéter modificadas hidrofobicamente (espessantes de poliuretana) ou espessantes inorgânicos, tais como bentonita, hectorita, smectita, atapulgita (bentonas) e titanatos ou zirconatos (metal organilas).

Para evitar a formação de espuma durante a preparação, a manipulação, a armazenagem e a aplicação das formulações para revestimento para madeira de acordo com a invenção, são usados os chamados antiespumantes. Os antiespumantes são familiares da pessoa perita na técnica. Eles são substancialmente antiespumantes de óleo mineral e

antiespumantes de óleo de silicone. Os antiespumantes, especialmente os altamente ativos que contêm silicone, deviam geralmente ser escolhidos muito cuidadosamente e medidos pois eles podem ocasionar defeitos na superfície (crateras, entalhes etc.) do revestimento. O que é importante é que o efeito antiespumante pode ser aumentado mais ainda pela adição de partículas hidrófobas muito finamente divididas, por exemplo, sílica hidrófoba ou partículas de cera, ao líquido antiespumante.

Os agentes de umedecimento e os dispersantes são usados para distribuir pigmentos pulverulentos e cargas da maneira mais eficiente nas formulações para revestimento para madeira a serem usadas de acordo com a invenção. Os agentes de umedecimento e dispersantes auxiliam o processo de dispersão facilitando o umedecimento dos pigmentos pulverulentos e das cargas no meio de dispersão aquosa (efeito de agente de umedecimento) pelo rompimento dos aglomerados de pó (efeito de clivagem) e por estabilização estérica ou eletrostática das partículas primárias de pigmento e de carga formando o processo de cisalhamento (efeito de clivagem) e por estabilização estérica ou eletrostática do pigmento primário e das partículas de carga que se formam no processo de cisalhamento (efeito dispersante).

Os agentes de umedecimento e os dispersantes usados são em particular aqueles polifosfatos e sais de ácidos policarboxílicos que são familiares para a pessoa perita na técnica, em particular sais de sódio de ácidos poliacrílicos ou copolímeros de ácido acrílico.

Se necessário, os ácidos inorgânicos ou orgânicos familiares para a pessoa perita na técnica como agentes neutralizadores, tais como, por exemplo, ácido clorídrico, sulfúrico, acético ou propiônico ou bases, tal com solução de hidróxido de potássio ou de hidróxido de sódio, amônia ou etilenodiamina, podem ser usados para ajustar o pH das formulações para revestimento para madeira de acordo com a invenção.

Fungicidas como os chamados agentes anti mancha azul

podem ser misturados com as formulações para revestimento para madeira de acordo com a invenção para evitar o ataque do revestimento para madeira pelos fungos da mancha azul. Para evitar o ataque das formulações para revestimento para madeira de acordo com a invenção durante a preparação, a
5 manipulação, a armazenagem e a aplicação por microorganismos, tais como, por exemplo, bactérias, bolores, fungos ou leveduras, são frequentemente usados conservantes ou biocidas familiares para a pessoa perita na técnica. Em particular, são usadas combinações de substância ativa que compreendem metil- e cloroisotiazolinonas, benzoisotiazolinonas, formaldeído ou agentes
10 doadores de formaideído.

Além dos constituintes da formulação mencionada acima, podem ser adicionados até mesmo outros auxiliares familiares para a pessoa perita na técnica, tais como, por exemplo, agente de fosqueamento, ceras ou agentes de nivelamento etc., podem ser adicionados to às formulações para
15 revestimento para madeira de acordo com a invenção durante a preparação, a manipulação, a armazenagem e a aplicação.

O revestimento de peças moldadas que tenham pelo menos uma superfície de madeira é efetuado como regra pela aplicação do revestimento à superfície de madeira com desde 50 a 500 g/m²,
20 frequentemente de 100 a 400 g/m² e frequentemente desde 200 até 350 g/m² da formulação para revestimento para madeira (calculado como sólido) e então secando a dita superfície.

Em princípio não é importante se a formulação para revestimento para madeira de acordo com a invenção for aplicada à superfície
25 de madeira como uma camada de primeira mão, isto é, diretamente à superfície de madeira não tratada, como uma camada externa, isto é, à superfície de madeira tratada com uma camada de primeira mão to e/ou como uma chamada camada de topo, isto é, à superfície de madeira tratada com uma camada externa. Para manter a permeação à água e portanto a absorção

de água da madeira tão baixa quanto possível, uma formulação para revestimento para madeira de acordo com a invenção é vantajosamente aplicada como uma camada de primeira mão, uma camada externa e uma camada de topo, particularmente vantajosamente como uma camada externa e como uma camada de topo e especialmente vantajosamente exclusivamente como uma camada de topo para a superfície da madeira.

As formulações típicas de camada de primeira mão compreendem como constituintes substanciais da formulação:

10	de 10 até 25% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 70 até 85% em peso	de água
	de 0,05 até 1 % em peso	de agente de umedecimento
	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
15	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante associativo
	de 0 até 4% em peso	de pigmento de óxido de ferro transparente
	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme
	de 0,05 até 5% em peso	de base

As formulações para camada externa típicas compreendem como constituintes substanciais da formulação:

20	de 20 até 40% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 55 até 75% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
25	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0 até 4% em peso	de pigmento de óxido de ferro transparente
	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme

de 0,05 até 5% em peso de base

As formulações para camada de topo típicas compreendem como constituintes substanciais da formulação:

5	de 20 até 40% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 55 até 75% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
10	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0 até 4% em peso	de pigmento de óxido de ferro transparente
	0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme
	de 0,05 até 5% em peso	de base

15 Para o revestimento de peças moldadas que possuem pelo menos uma superfície de madeira, camadas claras, coberturas brilhantes para madeira, tintas para madeira ou vernizes brilhantes que compreendem dispersões de partículas compósitas de acordo com a invenção são freqüentemente utilizados.

20 As camadas claras típicas para madeira compreendem como substituintes substanciais da formulação:

	de 20 até 40% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 55 até 75% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
25	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0,1 até 5% em peso	de agente de absorção de UV
	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme

de 0,05 até 5% em peso de base

As coberturas brilhantes para madeira típicas compreendem como constituintes substanciais da formulação:

5	de 20 até 40% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 55 até 75% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
10	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0 até 4% em peso	de pigmento de óxido de ferro transparente
	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme
	de 0,05 até 5% em peso	de base

15 As tintas para madeira típicas compreendem como constituintes substanciais da formulação:

	de 10 até 30% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 25 até 65% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
20	de 0,1 até 1% em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de celulose
	de 15 até 30% em peso	de pigmento branco
25	de 5 até 15% em peso	de recheio
	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme
	de 0,05 até 5% em peso	de base

As coberturas brilhantes para madeira típicas compreendem como constituintes substanciais da formulação:

	de 15 até 35% em peso	de partículas compósitas de acordo com a invenção
	de 50 até 75% em peso	de água
	de 0,05 até 1% em peso	de agente de umedecimento
5	de 0,1 até 1 % em peso	de antiespumante
	de 0,1 até 3% em peso	de agente anti mancha azul
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de associação
	de 0,1 até 2% em peso	de agente espessante de celulose
	de 5 até 15% em peso	de pigmento branco
10	de 0 até 5% em peso	de agente auxiliar de formação de filme
	de 0,05 até 5% em peso	de base

Particularmente de preferência, as dispersões aquosas de partícula compósita de acordo com a invenção são usadas em coberturas vitrificadas à base de água sobre madeira.

15 A invenção é explicada com mais detalhe com referência aos seguintes exemplos não limitativos.

Exemplos

1. Preparação das dispersões aquosas de partícula compósita

Dn

20 416,6 g de Nyacol[®] 2040 e depois disso uma mistura de 2,5 g de ácido metacrílico e 12 g de solução aquosa de hidróxido de sódio a uma concentração de 10 % em peso de hidróxido de sódio são adicionados dentro de um período de 5 minutos de 20 até 25°C (à temperatura ambiente) e à pressão atmosférica sob uma atmosfera de nitrogênio e com agitação (200

25 revoluções por minuto) a um frasco de quatro gargalos de 2 litros equipado com um condensador de refluxo, um termômetro, um agitador mecânico e aparelhagens para medição. Depois disso, foram adicionados uma mistura de 10,4 g de uma solução aquosa a uma concentração de 20 % em peso do tenso ativo não iônico Lutensol[®] AT 18 (marca da BASF AG, etoxilato de álcool

C₁₆C₁₈-graxo que tem 18 unidades de óxido de etileno) e 108,5 g de água desmineralizada à mistura agitada da reação durante um período de 15 minutos. Depois disso, 0,83 g de brometo de N-cetil-N, N, N-trimetilamônio (CTAB), dissolvido em 200 g de água desmineralizada, foi adicionado à
5 mistura da reação durante um período de 60 minutos. A mistura da reação foi então aquecida até uma temperatura da reação de 80 °C.

Ao mesmo tempo, foi preparada como alimentação 1 uma mistura de monômeros que consiste de X g de metacrilato de metila (MMA), Y g de acrilato de n-butila (n-BA), Z g de metacrilato de glicidila (GMA) e 0,5
10 g de metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano (MEMO) [as quantidades respectivas estão relacionadas na tabela 1] e uma solução de iniciador que consiste de 2,5 g de peroxodissulfato de sódio, 7 g de uma solução aquosa de hidróxido de sódio a uma concentração de 10 % em peso e 200 g de água desmineralizada foi preparada como alimentação 2.

15 Depois disso, foram adicionados 21,1 g de alimentação 1 e 57,1 g de alimentação 2 durante um período de 5 minutos pelos dois tubos de alimentação separados à mistura da reação agitada a 80 °C. A mistura da reação foi então agitada durante uma hora à temperatura da reação.

20 Depois disso, 0,92 g de uma solução aquosa de Dowfax[®] 2A1 a uma concentração de 45 % em peso foi adicionado à mistura da reação. Durante um período de 2 horas, iniciando ao mesmo tempo, as quantidades restantes de alimentação 1 e de alimentação 2 foram adicionadas continuamente à mistura da reação. A mistura da reação foi então agitada durante mais uma hora à temperatura da reação e então resfriada até a
25 temperatura ambiente.

Foram determinados os teores de sólidos SC das dispersões aquosas de partícula assim obtidos (ver também a tabela 1). Os teores de sólidos foram determinados por secagem de aproximadamente 1 g da respectiva dispersão aquosa de partícula compósita em um cadinho de

alumínio aberto que tem um diâmetro interno de aproximadamente 3 cm em uma estufa para secagem a 150 °C até peso constante. Para determinar os teores de sólidos, em cada caso foram realizadas duas medições separadas. Os valores apresentados na tabela 1 correspondem aos respectivos valores médios destas duas medições.

Os polímeros das partículas compósitas obtidas nos exemplos têm uma temperatura de transição vítrea de < 5 °C (DIN 53 765). O diâmetro mediano da partícula (d_{50}) das partículas compósitas obtidas nos exemplos D1 a D5 e DV, determinado por meio do método analítico em ultracentrífuga, é

Tabela 1: Quantidades de monômeros e propriedades das dispersões de partícula compósita resultante DV e D1 a D5

Dn da Dispersão	X[g] n-BA	Y [g] MMA	Z [g] GMA	D_{50} [nm]	SC [% em peso]
DV	130,0	117,5	0	67	35,3
D1	128,8	116,2	2,5	65	34,8
D2	127,5	115,0	5,0	67	35,1
D3	126,2	113,8	7,5	63	35,3
D4	124,9	112,6	10,0	65	34,9
D5	123,6	111,4	12,5	68	35,2

2. Preparação de coberturas vitrificadas para madeira que usa as dispersões de partícula compósita DV e D1 a D5 e as características do desempenho das mesmas

As coberturas vitrificadas protetoras para madeira correspondentes HD1 a HD5 e HDV foram formuladas partindo das dispersões aquosas de partícula compósita D1 a D5 e DV por misturação dos componentes a seguir na sequência citada à temperatura ambiente:

20,25 g de água
 2,50 g de Mergal[®] S 96 (fungicida e algicida da Troy Chemie GmbH, Seelze.)
 0,25 g de Byk[®] 346 (agente de umedecimento da Byk Chemie GmbH, Wesel)

- 0,50 g de Byk[®] 024 (antiespumante da Byk Chemie GmbH, Wesel)
- 0,25 g de AMP[®] 90 (dispersante, Angus Chemical Company, Buffaio Grove, USA)
- 5 1,25 g de Rheoloate[®] 278 (espessante, Elementis Specialties Inc., Highstown, USA)
- 7,50 g de amarelo Luconyl[®] (preparação de pigmento da BASF AG)
- 10 70,20 g de partículas compósitas na forma de suas dispersões aquosas DV ou D1 a D5
- 17,50 g de água

Para testar a permeabilidade à água das coberturas vitrificadas para madeira preparadas, placas de abeto que têm uma espessura de 2 cm, uma largura de 10 cm e um comprimento de 30 cm foram revestidas em uma superfície (10 x 30 cm) como a seguir com as coberturas vitrificadas para madeira mencionadas acima:

- a) Recobrimo em primeira mão com as respectivas coberturas brilhantes para madeira HD1 a HD5 e HDV, que tinha sido diluída com água desmineralizada na proporção em peso de 1:1; peso de revestimento 40 g/m² (úmido); secagem durante 24 horas a 23 °C e 50 % de umidade relativa; então lixando a superfície de madeira recoberta com a camada de primeira mão com um papel abrasivo comercial de tamanho do grão P 220;
- 20
- b) então aplicação da camada de revestimento externa na forma das respectivas coberturas brilhantes para madeira HD1 a HD5 e HDV à superfície de madeira recoberta com a camada de primeira mão; peso de revestimento 80 g/m² (úmido); secagem durante 24 horas a 23 °C e 50 % de umidade relativa; então lixando a superfície de madeira recoberta com a camada externa com um papel abrasivo
- 25

comercial de tamanho do grão P 220; então

- c) aplicação da camada de topo na forma das respectivas coberturas brilhantes para madeira HD1 a HD5 e HDV à superfície de madeira recoberta com a camada externa; peso de revestimento 80 g/m^2 (úmido); secagem durante 24 horas a $23 \text{ }^\circ\text{C}$ e 50 % de umidade relativa.

A camada de primeira mão, a camada externa e a camada de topo eram cada uma baseadas em uma das coberturas brilhantes HD1 40 a HD5 e HDV (isto é, foi usada uma cobertura brilhante para madeira para a camada de primeira mão, a camada externa e a camada de topo).

Os corpos de madeira revestidos foram então secos durante os 3 dias a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ em uma estufa para secagem e então armazenados durante 24 horas à temperatura ambiente. As placas de abeto revestidas foram agora pesadas e então colocadas com o lado revestido sobre esponjas de $10 \times 8 \times 8$ cm para arranjos de flores (de um estabelecimento comercial de um florista), que tinham sido armazenados em um reservatório de água e foram completamente impregnados com água. Em cada caso foram realizadas determinações duplas baseadas em DIN EN 927-5. Os corpos de madeira revestidos foram pesados depois de 24, 48 e 72 horas e a absorção de água em gramas por metro quadrado foi determinada partindo do aumento de peso. Os valores apresentados na tabela 2 são os valores médios das determinações duplas.

Tabela 2: Absorção de água [em g/m^2] dos corpos de madeira revestidos como uma função do tempo [em horas]

(*)	HDV	HD1	HD2	HD3	HD4	HD5
24	754	566	463	438	434	435
48	1049	776	660	640	631	601
72	1186	926	796	770	668	665

(*) tempo/cobertura brilhante de madeira

A tabela mencionada acima demonstra claramente que os corpos de madeira revestidos as coberturas brilhantes para madeira HD1 a

HD5 de acordo com a invenção exibem substancialmente menos absorção de água do que os corpos de madeira revestidos a cobertura brilhante comparativa HDV. A redução mencionada acima na absorção de água (devida à permeabilidade à água reduzida do revestimento da madeira) também está

5 refletida na estabilidade melhorada dos corpos de madeira revestidos em relação às intempéries no exterior, em particular devido ao crescimento substancialmente menor do fungo da mancha azul.

REIVINDICAÇÕES

1. Uso de uma dispersão aquosa de partículas compostas de polímero e sólido inorgânico finamente divididas (dispersão aquosa de partícula compósita) como um aglutinante em formulações para revestimento para madeira, caracterizado pelo fato de ser na preparação de uma dispersão aquosa de partícula compósita, os monômeros etilenicamente insaturados sendo dispersos em um meio aquoso e polimerizados por meio de pelo menos um iniciador de polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico disperso, finamente dividido que tem um diâmetro mediano de partícula de ≤ 100 nm e pelo menos um dispersante pelo método de polimerização em emulsão aquosa de radical livre e os monômeros etilenicamente insaturados usados sendo uma mistura de monômeros que consiste de monômeros A etilenicamente insaturados e > 0 e ≤ 10 % em peso de pelo menos um monômero B etilenicamente insaturado que tem um grupo epóxido (monômero epóxido).

2. Uso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o sólido inorgânico finamente dividido é selecionado do grupo que consiste de dióxido de silício, óxido de alumínio, óxido de hidroxialumínio, carbonato de cálcio, carbonato de magnésio, ortofosfato de cálcio, ortofosfato de magnésio, óxido de ferro (II), óxido de ferro (III), óxido de ferro (II/III), óxido de estanho (IV), óxido de cério (IV), óxido de ítrio (III), dióxido de titânio, hidroxiapatita, óxido de zinco e sulfeto de zinco.

3. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que o sólido inorgânico finamente dividido é sílica pirogênica e/ou coloidal, um sol de dióxido de silício e/ou um silicato em camada.

4. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o monômero epóxido usado é acrilato de glicidila e/ou metacrilato de glicidila.

5. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a mistura de monômeros que compreende desde 0,01 até 5 % em peso, baseado na quantidade total dos monômeros A, de monômeros etilenicamente insaturados que têm um grupo siloxano.

5 6. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a quantidade total de pelo menos um monômero epóxido na mistura de monômeros é de desde 0,1 até 5 % em peso.

10 7. Uso de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a composição dos monômeros A são escolhidas de modo que, depois de apenas a polimerização dos mesmos, resultaria um polímero cuja temperatura de transição vítrea é ≤ 60 °C.

15 8. Formulação para revestimento para madeira, caracterizada pelo fato de que a formulação compreende uma dispersão aquosa de partícula compósita, na preparação da dispersão aquosa de partícula compósita os monômeros etilenicamente insaturados estando dispersos em um meio aquoso e polimerizados por meio de pelo menos um iniciador de polimerização de radical livre na presença de pelo menos um sólido inorgânico disperso finamente dividido que tem um diâmetro mediano da partícula de ≤ 100 nm e pelo menos um dispersante pelo método de polimerização em emulsão aquosa de radical livre e os monômeros etilenicamente insaturados usados sendo uma
20 mistura de monômeros que consiste de monômeros A etilenicamente insaturados e > 0 e ≤ 10 % em peso de pelo menos um monômero B etilenicamente insaturado tendo um grupo epóxido (monômero epóxido).

25 9. Processo para revestimento de peças moldadas com pelo menos uma superfície de madeira, caracterizado pelo fato de que a superfície de madeira está revestida com desde 50 até 500 g/m² da formulação de revestimento para madeira como definida na reivindicação 8 (calculados como sólido) e então seca.

10. Peça moldada, caracterizada pelo fato de que pode ser

obtida por um processo como definido na reivindicação 9.

RESUMO

“USO DE UMA DISPERSÃO AQUOSA, FORMULAÇÃO PARA REVESTIMENTO PARA MADEIRA, PROCESSO PARA REVESTIMENTO DE PEÇAS MOLDADAS COM PELO MENOS UMA SUPERFÍCIE DE MADEIRA, E, PEÇA MOLDADA”

A invenção refere-se ao uso de dispersões aquosas de partícula compósita como agentes aglutinantes em revestimentos para madeira.