



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

(21) BR 102017005486-1 A2

(22) Data do Depósito: 17/03/2017

(43) Data da Publicação: 03/10/2017



(54) Título: COMPOSIÇÕES AQUOSAS COM SAIS DE POLICALOXILATO PARA TEMPO DE ABERTURA MELHORADO

(51) Int. Cl.: C09D 133/02; C09D 133/08

(30) Prioridade Unionista: 28/03/2016 US
US62/314,021

(73) Titular(es): DOW GLOBAL
TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es): SUDHAKAR BALIJEPALLI;
ARKADY L. KRASOVSKIY

(74) Procurador(es): CITY PATENTES E
MARCAS LTDA.

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES AQUOSAS COM SAIS DE POLICALOXILATO PARA TEMPO DE ABERTURA MELHORADO. A presente invenção proporciona composições aquosas que têm um teor orgânico volátil baixo ou nulo (VOC) compreendendo (i) uma composição de aditivo de tempo de abertura de um ou mais sais de ácido de fósforo, de preferência um sal de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilados tendo de 2 a 15 cadeias de polialcoxilato e um teor de óxido de etileno (OE) variando entre 20 e 70% em peso, com base no peso total de sólidos polialcoxilados na composição. As (i) composições aditivas podem ter um teor de sólidos tão elevado quanto 95% em peso.%. Além disso, as composições podem compreender (ii) um ou mais polímeros aquosos, tais como para utilização em revestimentos ou argamassas não cimentícias.

**COMPOSIÇÕES AQUOSAS COM SAIS DE POLICALOXILATO PARA TEMPO DE
ABERTURA MELHORADO**

[1] A presente invenção refere-se a composições aquosas que compreendem (i) um ou mais sais de ácido de fósforo, de preferência um sal de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilatos tendo de 2 a 15 cadeias de polialcoxilato e um teor de óxido de etileno (EO) variando de 20 a 70 em peso, com base no peso total de sólidos polialcoxilados na composição. Mais particularmente, refere-se a composições aquosas de baixo teor de orgânicos voláteis (VOC), tais como composições aquosas de polímeros, por exemplo, para utilização em composições de revestimento, compreendendo (i) um ou mais sais de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilatos de fórmula $I-[AO_nH]_f$, em que I é um composto contendo hidrogênio orgânico ativo; em que AO é um óxido de alquilenos que compreende óxido de etileno (EO) ou EO combinado com óxido de propileno (PO) e/ou óxido de butileno (BO) em uma ordem aleatória ou em um oligômero tendo blocos, preferencialmente tendo pelo menos um bloco de EO; em que n é o número total de grupos AO; e em que f é o número total de grupos de hidrogênio ativo em I, que varia de 2 a 15 e (ii) uma ou mais composições poliméricas aquosas, tais como polímeros em emulsão, preferencialmente, polímeros de emulsão de vinil ou acrílico.

[2] As composições de revestimento aquosas ou aquáticas foram recentemente desenvolvidas com quantidades menores de compostos orgânicos voláteis (VOCs). As composições aquosas podem compreender polímeros em emulsão que têm uma temperatura medida (DSC) de transição vítrea (T_g) de 10 a 30°C, e contam com a adição de VOCs como agentes de coalescência para permitir a formação de película à temperatura ambiente e a cura subsequente. A presença de compostos orgânicos voláteis em uma formulação de composição

aquosa de tinta ou de revestimento também confere melhor tempo de abertura e estabilidade de congelamento-descongelamento (F/T), bem como permite um melhor escoamento e nivelamento, umectação do substrato e remoção de espuma de película de tinta, o que pode levar a uma melhor aderência e propriedades de aparência da superfície. Algumas destas propriedades estão comprometidas à medida que o mercado se move para revestimentos VOC baixos/zero com aglutinantes VOC baixos de T_g zero devido à formação rápida de película. Por conseguinte, existe uma procura de mercado para uma tecnologia diferenciada que melhora significativamente o tempo de abertura e/ou o tempo de borda úmida das composições de revestimento aquosas com benefícios na aparência final das tintas durante a aplicação.

[3] A Patente US US2009/0186972A1 para Zong et al. descreve composições aquosas para utilização com polímeros em emulsão que proporcionam um maior tempo de abertura e estabilidade de congelamento/descongelamento, em que as composições compreendem fenóis de tristiril alcoxilados e sais dos mesmos que podem ser tensoativos polimerizáveis. A patente de Zong et al. diz muito pouco sobre como os fenóis de tristiril alcoxilados são feitos. No entanto, o aditivo de Zong é usado em quantidades de 1,6 a 7,5%, com base no peso de um polímero em emulsão aquosa.

[4] Consequentemente, os presentes inventores procuraram resolver o problema de proporcionar aditivos simples de fabricar que permitem a fabricação e o uso de composições aquosas que exibem boas propriedades de tempo de abertura para utilização como revestimentos de tintas, especialmente sólidos elevados e composições de polímeros elastoméricas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[5] 1. De acordo com a presente invenção, as composições aquosas de baixo conteúdo em componentes orgânicos voláteis (VOC) compreendem (i) uma composição aditiva de um ou mais sais ácidos de fósforo, de preferência um sal de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilatos com 2 a 15 ou, de preferência, de 3 a 10, ou mais preferencialmente de 3 a 8 cadeias de polialcoxilato e um teor de óxido de etileno (EO) entre 20 e 70% em peso, ou, de preferência, entre 20 e 50% em peso, com base no teor total do peso de polialcoxilatos sólidos na composição.

[6] 2. De acordo com as composições aquosas da presente invenção, tal como no item 1 acima, em que a quantidade total da (i) composição do aditivo varia de 30 a 95% ou, de preferência, de 30 a 80%, na forma de sólidos.

[7] 3. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como nos itens 1 ou 2 acima, em que a concentração de sal de ácido de fósforo na (i) composição de aditivo varia de 0,1 a 2 ou, de preferência, de 0,2 a 1 milimols/g como sólidos, com base nos sólidos totais da composição aditiva.

[8] 4. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer um dos itens 1, 2 ou 3, acima, em que o (ii) um ou mais polialcoxilatos tem a fórmula $I-[AO_nH]_f$, em que I é um composto contendo hidrogênio orgânico ativo; em que AO é um óxido de alquilenos que compreende óxido de etileno (EO) ou EO combinado com óxido de propileno (PO) e/ou óxido de butileno (BO) em uma ordem aleatória ou em um oligômero tendo blocos, preferencialmente tendo pelo menos um bloco de EO ; em que n é o número total de grupos AO e pode variar de 1 a 50, ou, de preferência, de 2 a 20; e em que f é o número total de grupos de hidrogênio ativo em I, que varia de 2 a 15 ou, de preferência, de 3 a 10, ou, mais preferencialmente, de 3 a 8.

[9] 5. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer um dos itens 1, 2, 3 ou 4 acima, em que na (i) composição aditiva, um ou mais sais de ácido de fósforo é um fosfato ou um polifosfato com um cátion escolhido entre metais alcalinos, tais como Na^+ , K^+ , ou Li^+ , metais alcalino-terrosos, tais como Ca^+ , amônia, isto é NH_4^+ , e grupos de amônia quaternária.

[10] 6. De acordo com as composições aquosas da presente invenção, tal como em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, ou 5, acima, em que a (i) composição aditiva tem um ou mais polialcoxilatos que é um polialcoxilato de um composto de hidrogênio ativo escolhido de polióis com 3 ou mais grupos hidroxil, aminoalcoois difuncionais, diaminas, triaminas, poliaminas, resinas fenólicas e possuindo 3 a 8 grupos hidroxil.

[11] 7. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 acima, em que a (i) composição aditiva tem um ou mais polialcoxilatos que é um polialcoxilato de dietanolamina, glicerol, pentaeritritol, um álcool de açúcar, uma diamina ou uma triamina.

[12] 8. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer dos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6 ou 7 acima, em que na (i) composição aditiva, pelo menos um do um ou mais polialcoxilatos tem um peso molecular médio numérico (Mn) de 800 a 10.000 ou, de preferência, de 800 a 6.000.

[13] 9. De acordo com as composições aquosas da presente invenção, tal como nos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, ou 8 acima, em que o (ii) um ou mais polialcoxilato é um polialcoxilato de amina de dietanol, um glicerol, um pentaeritritol, um álcool de açúcar, uma diamina ou uma triamina.

[14] 10. De acordo com as composições aquosas da presente invenção, como em qualquer um dos itens 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ou

9 acima, em que as composições são composições aquosas de polímeros que compreendem ainda (ii) um ou mais polímeros aquosos escolhidos de polímeros em dispersão aquosa, polímeros em emulsão aquosa e misturas dos mesmos, preferencialmente, um ou mais polímeros em emulsão de vinil ou acrílico ou, mais preferencialmente, pelo menos um polímero em emulsão de vinil ou acrílico com uma temperatura de transição vítrea medida (DSC) (T_g medida) de -100 a 20°C ou, de preferência, de -60 a 15°C , tal como, por exemplo, um polímero em emulsão elastomérico.

[15] 11. De acordo com as composições poliméricas aquosas da presente invenção, como no item 10 acima, em que a quantidade de (i) a composição de aditivo varia de 0,1 a 5% em peso em peso ou, de preferência, até 2,0% em peso, sob a forma de sólidos, com base no peso total de sólidos na composição.

[16] 12. De acordo com as composições aquosas de polímero da presente invenção, como em qualquer um dos itens 10 ou 11, acima, em que (ii) um ou mais polímeros em emulsão de vinil ou acrílico contêm, em forma copolimerizada, um ou mais monômeros escolhidos de C_1 a C_{24} alquil acrilatos ou C_1 a C_{24} alquil metacrilatos, ésteres de vinil, aromáticos de vinil, tais como estireno ou, de preferência, em que o (ii) um ou mais polímeros em emulsão de vinil ou acrílicos compreendem adicionalmente, em forma copolimerizada, um ou mais monômeros escolhidos entre monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados, lcomo o ácido (met)acrílico ou sais dos mesmos; monômeros de amida etilenicamente insaturados, tais como acrilamidas; monômeros de vinil ou acrílicos contendo grupos ácido de fósforo, tais como fosfoetil metacrilato; grupos ácido sulfúrico contendo monômeros de vinil ou acrílicos, tais como ácido metacrilamidopropanossulfônico ou sais dos mesmos; monômeros

multietilenicamente insaturados, tais como alil metacrilato; monômeros hidroxifuncionais; monômeros com funcionalidade amina; monômeros com funcionalidade epoxi; monômeros ceto-funcionais e monômeros auto-oxidáveis.

[17] 13. De acordo com as composições aquosas da presente invenção, tal como em qualquer um dos itens 10, 11 ou 12, acima, em que a composição aquosa tem um teor de sólidos de 40 e 85% em peso ou, de preferência, de 50 a 85% em peso, com base no peso total da composição total.

[18] 14. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer um dos itens 1 a 13, acima, em que a composição compreende ainda um ou mais agentes de enchimento, extensores; de um modo preferido carbonato de cálcio, óxido de cálcio, sílica, silicatos; e/ou pigmentos, tais como um pigmento branco opacificante ou, de preferência, dióxido de titânio, ou, de preferência, um ou mais pigmentos combinados com um ou mais agentes de enchimento e/ou extensores.

[19] 15. De acordo com as composições aquosas da presente invenção como em qualquer um dos itens 1 a 14, acima, em que a composição aquosa tem um teor em orgânicos voláteis (VOC) de 150 g/L ou menos ou, de um modo preferido, 100 g/L ou menos, ou, mais preferencialmente, de 50 g/L ou menos.

[20] 16. De acordo com outro aspecto da presente invenção, métodos de utilização das composições de polímeros aquosas de acordo com qualquer um dos itens 10 a 15, acima, compreendem a aplicação das composições de polímeros aquosas a um substrato e secagem, de um modo preferido, secagem em condições ambientes.

[21] A menos que indicado de outra forma, as condições de temperatura e pressão são temperatura ambiente e pressão normal, também aqui referido como "condições ambientes".

[22] As formas singulares "um", "uma" e "o", "a" incluem as referências plurais a menos que o contexto ditar claramente de outra maneira.

[23] Todas as expressões compreendendo parênteses denotam um ou ambos os assuntos incluídos entre parênteses e a sua ausência. Por exemplo, a expressão "(met)acrilato" inclui, em alternativa, acrilato e metacrilato.

[24] Tal como aqui utilizado, o termo "monômero de ácido ou monômero aniônico" significa monômero de ácido carboxílico etilenicamente insaturado na forma ácida ou aniônica (COO^-).

[25] Tal como aqui utilizado, o termo "aquosa" significa água ou água misturada com um máximo de 16% em peso, ou até 6% em peso, ou, de preferência, até 0,5% em peso de um solvente miscível em água que é volátil sob condições ambientais, tal como um alanol inferior.

[26] Tal como aqui utilizado, o termo "teor de óxido de etileno (EO)" refere-se à quantidade em percentagem em peso determinada para qualquer polialcoxilato subtraindo o peso molecular do(s) composto(s) de hidrogênio ativo utilizado para fazer o polialcoxilato a partir do peso molecular médio numérico do mesmo polialcoxilato, dividindo-se pelo número de peso molecular médio do polialcoxilato e multiplicando o resultado por 100%. Para os polialcoxilatos contendo óxidos de etileno e outros óxidos de alquilenos, o cálculo acima é modificado para dar conta das quantidades relativas de óxido de etileno e dos outros óxidos de alquilenos utilizados para produzir o polialcoxilato. Assim, por exemplo, se forem utilizadas 2 partes de óxido de etileno e 3 partes de óxido de propileno para se obter um polialcoxilato com um peso molecular médio numérico de 1000 a partir de etilenodiamina ($\text{fw} = 64$), a percentagem total em peso de óxido de alquilenos é

$(1000-64)/1000 \times 100\%$ ou 93,6% e o teor de óxido de etileno é $2/5 \times 93,6\%$ ou 37,44% em peso.%.

[27] Tal como se utiliza aqui, salvo indicação em contrário, a expressão "temperatura de transição vítrea medida" ou "Tg medida" refere-se a uma Tg tal como determinada calorimetria de varrimento diferencial (DSC), incluindo o pré-aquecimento do polímero a 120°C, resfriando-a rapidamente até -100°C e depois aquecendo até 150°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/minuto durante a coleta de dados. A Tg registrada foi o ponto médio da inflexão da curva de fluxo de calor em função da temperatura, utilizando o método de meia altura.

[28] Tal como aqui utilizado, a menos que indicado de outra forma, o termo "polímero em emulsão" refere-se a um polímero preparado por polimerização em emulsão aquosa.

[29] Como aqui utilizado, o termo "monômero de ácido carboxílico etilenicamente insaturado" refere-se a ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido beta-acriloxipropiônico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido α -vinilacrílico, ácido crotônico, ácido α -fenilacrílico, ácido cinâmico, ácido clorocinâmico, ácido β -estirilacrílico, ácido maleico, ácido itacônico, ácido citracônico e sais dos mesmos.

[30] Tal como aqui utilizado, o termo "(met)acrilato" significa acrilato, metacrilato e misturas dos mesmos e o termo "(met)acrílico" aqui utilizado significa ácido acrílico, metacrílico e misturas dos mesmos.

[31] Como aqui utilizado, a menos que indicado de outra forma, a expressão "peso molecular médio ponderal" refere-se ao peso molecular médio ponderal, medido por cromatografia de permeação em gel (GPC) contra padrões de poli(metilmetacrilato) ou

poli(estireno), respectivamente, para um polímero em emulsão de vinil ou acrílico.

[32] Como aqui utilizado, a menos que indicado de outra forma, o termo "peso molecular médio numérico" para um polialcoxilato da presente invenção refere-se ao peso molecular médio numérico medido por cromatografia de permeação em gel (GPC) do polialcoxilato como uma amostra de 100 microlitros de 0,25% em peso em xileno contra padrões de poliestireno a 40°C usando tetrahidrofurano (THF) como eluente fluindo a 1 mL/min.

[33] Tal como aqui utilizado, a menos que indicado de outra forma, o termo "teor de óxido de etileno" refere-se ao valor médio numérico de grupos de óxido de etileno em um determinado composto de polialcoxilato dividido pelo número de peso molecular médio do composto de polialcoxilato.

[34] Tal como aqui utilizado, o termo "concentração de volume de pigmento" ou % de PVC refere-se à quantidade calculada pela fórmula seguinte:

$$\%PVC = \frac{\text{volume de pigmento(s)} + \text{volume de extensor(es)} + \text{volume de agente(s) de enchimento(s)}}{\text{Volume seco total de tinta}} \times 100$$

(Volume seco total de tinta)

[35] Tal como aqui utilizado, o termo "ácido de fósforo" refere-se a qualquer ácido que contém um átomo de fósforo, incluindo, por exemplo, ácidos fosfóricos ou sais dos mesmos, ácidos fosfônicos ou sais dos mesmos, ácidos fosfínicos ou sais do mesmo e ácidos polifosfóricos ou sais do mesmo.

[36] Tal como aqui utilizado, o termo "polímero em emulsão de vinil ou acrílico" refere-se a um polímero feito de um ou mais monômeros diferentes, tais como um copolímero, um terpolímero, um tetrapolímero, um pentapolímero, etc., ou qualquer um de um polímero aleatório, em bloco, em enxerto, sequencial ou gradiente.

[37] Tal como aqui utilizado, o termo "sólidos de polímeros totais" ou "sólidos de polímero" significa os sólidos totais de um ou mais polímeros de emulsão de vinil ou acrílico e os poliuretanos ou prepolímeros de poliuretano nas composições aquosas.

[38] Tal como aqui utilizado, o termo "sólidos" refere-se a qualquer material que é não volátil a 100°C. Assim, o conceito de sólidos exclui solventes voláteis, água e amônia.

[39] Tal como aqui utilizado, o termo "ponto de ebulição normal" refere-se ao ponto de ebulição de um líquido a 100 kPa (760 mm/Hg).

[40] Tal como aqui utilizada, a expressão "% em peso" representa percentagem em peso.

[41] Tal como aqui utilizado, a menos que indicado de outra forma, o termo "tamanho médio de partículas" significa o tamanho de partícula, tal como determinado por dispersão de luz (LS), utilizando um analisador de tamanho de partícula BI-90 (Brookhaven Instruments Corp. Holtsville, NY).

[42] Todas os intervalos recitados são inclusivos e combináveis. Por exemplo, uma recitação de uma funcionalidade (f) de 2 a 15 ou, de preferência, de 3 a 10, ou, mais preferivelmente, de 3 a 8 significa qualquer um ou todos de 2 a 15, de 2 a 10, de 2 a 8, 2-3, 3-15, 8-15, 10-15, ou, de preferência, de 3 a 10 ou, de preferência, de 8 a 10, ou, mais preferivelmente, de 3 a 8.

[43] Os presentes inventores descobriram que composições aditivas compreendendo um ou mais sais de ácido de fósforo e um ou mais polialcoxilatos tendo de 2 a 15 ou, de preferência, até 8 cadeias de polialcoxilato e tendo de 20 a 70% em peso de grupos de óxido de etileno, com base no peso de sólidos polialcoxilados totais, pode fazer composições aquosas tendo polímeros em emulsão ou outros ligantes poliméricos para utilização como tintas e

revestimentos com melhorias significativas no tempo de abertura e ainda com pouco impacto prejudicial nas propriedades da tinta, tais como formação de película e bloqueio ou resistência a manchas. Os aditivos de tempo de abertura da presente invenção compreendem líquidos e podem ser proporcionados a 100% em peso de sólidos com viscosidades notavelmente baixas, permitindo assim a facilidade de manipulação do aditivo sozinho ou em combinação com outros aditivos. Os aditivos de tempo de abertura da presente invenção e as composições aquosas que os contêm são também de zero VOC.

[44] As (i) composições de aditivo compreendem um ou mais polialcoxilatos que podem ser representados pela fórmula $I-[AO_nH]_f$ em que I é um composto contendo hidrogênio orgânico ativo; em que AO é um óxido de alquilenos que compreende óxido de etileno (EO) ou EO combinado com óxido de propileno (PO) e/ou óxido de butileno (BO) em uma ordem aleatória ou em um oligômero tendo blocos, preferencialmente tendo pelo menos um bloco de EO ; em que n é o número total de grupos AO e pode variar de 1 a 50, ou, de preferência, de 2 a 20; e em que f é o número total de grupos de hidrogênio ativo em I, que varia de 2 a 15 ou, de preferência, de 3 a 10, ou, mais preferencialmente, de 3 a 8.

[45] Os compostos de hidrogênio ativo I adequados para a preparação dos polialcoxilatos da presente invenção podem ser escolhidos de dióis, tais como glicóis, fenóis com 2 grupos hidroxil, tais como cresóis; e aminoalcoois difuncionais como dietanolamina; polióis com 3 ou mais grupos hidroxil, tais como glicerol, pentaeritritol, álcoois de açúcares como sorbitol, xilitol ou manitol; diaminas, tais como etilenodiamina; triaminas, tais como dietilenotriamina; poliaminas, tais como polilisina ou polietileno iminas; resinas fenólicas com 2 a 15 ou, de preferência, 2 a 8 ou, de preferência, 3 ou mais, grupos hidroxil,

tais como resinas de fenol formaldeído com funcionalidade hidroxil; adutos epoxi de éter de glicidil com polióis; adutos de epoxi de éteres de glicidil com diaminas ou poliaminas, tais como diaminas dissecundárias. De um modo preferido, os compostos de hidrogênio ativo são polióis com 3 ou mais grupos hidroxil, aminoalcoois difuncionais, diaminas, triaminas, poliaminas e resinas fenólicas possuindo 3 a 8 grupos hidroxil. Um álcool de açúcar é considerado um poliol na presente invenção.

[46] O teor de óxido de etileno (EO) dos polialcoxilados da presente invenção pode ser de 20 a 70% em peso ou, de preferência, de 20 a 50% em peso, com base no peso total de sólidos no polialcoxilato. O teor de EO deve ser suficientemente grande para tornar o polialcoxilato dispersável em água, e ainda suficientemente baixo para que os polialcoxilados sejam suficientemente pequenos para serem compatíveis com (ii) um ou mais polímeros em emulsão.

[47] O peso molecular médio numérico ou Mn dos polialcoxilatos da presente invenção pode variar de 800 a 10.000 ou, de preferência, 6.000 ou menos. Um Mn elevado demais pode resultar na gelificação e/ou na floculação ou em uma composição aquosa contendo o polialcoxilato. De preferência, o Mn do polialcoxilato da presente invenção varia 800-5000.

[48] Exemplos de polialcoxilatos podem incluir, por exemplo, dióis di-polietoxilados, tais como propileno glicol, trióis tri-polietoxilados, como glicerina, polióis polietoxilados com quatro ou mais grupos hidrogênio ativos, tais como pentaeritritol polietoxilado, di-, tri- ou diaminas tetra-polietoxiladas, poliaminas tri- ou poli-etoxiladas superiores, tais como trietileno pentamina penta-polietoxilada e resinas de alquilfenol

formaldeído etoxiladas contendo duas ou mais cadeias de poli(alcoxilato).

[49] Os um ou mais polialcoxilados da presente invenção podem ser preparados de um modo convencional fazendo reagir o composto de hidrogênio ativo com óxido de etileno ou uma combinação de óxido de etileno, bem como óxido de propileno e/ou óxido de butileno.

[50] A reação do composto de hidrogênio ativo com óxido de etileno para produzir os polialcoxilatos (ii) da presente invenção pode ser realizada em um reator de pressão ou autoclave a uma temperatura compreendida entre 50 e 200°C ou preferencialmente entre 90 e 150°C a uma pressão de 100 a 2000 kPa. Um catalisador básico pode ser utilizado, tal como metanolato de sódio, um hidróxido de metal alcalino como NaOH ou de KOH.

[51] As (i) composições aditivas da presente invenção podem ser preparadas fazendo reagir um ou mais polialcoxilatos em uma composição aquosa com um ácido fosfórico, seguindo-se a reação do produto resultante com amônia aquosa, um composto de amônia quaternária ou cáustica na forma de um hidróxido de metal alcalino(terroso). Estas reações ocorrem facilmente à temperatura ambiente em água.

[52] As composições aquosas da presente invenção incluem água ou água tendo dissolvido nela um solvente orgânico miscível em água com baixo VOC, tal como metanol, etanol e éter glicólico. A água é preferida.

[53] As composições aquosas de polímero (ii) da presente invenção podem ser escolhidas a partir de polímeros de dispersão aquosa, tais como dispersões de poliuretano e dispersões de poliolefinas, polímeros em emulsão aquosa e misturas dos mesmos. Nas composições da presente invenção que compreendem um ou mais

polímeros, os aditivos (i) compreendem uma proporção de sólidos muito mais baixa em relação aos sólidos de toda a composição.

[54] As composições poliméricas aquosas (ii) da presente invenção incluem polímeros em emulsão que podem ser preparados a partir de um ou mais monômeros polimerizáveis etilenicamente insaturados, tais como, por exemplo, metil metacrilato, etil (met)acrilato ou etilexil acrilato.

[55] Os monômeros etilenicamente insaturados não iônicos adequados para a preparação dos polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem incluir vinil aromáticos, tais como estireno e α -metilestireno; butadieno; olefinas; ésteres de vinil; halogenetos de vinil; cloreto de vinilideno; (met)acrilonitril; C₄-C₂₄ ésteres de alquil do ácido (met)acrílico; por exemplo, n-butil metacrilato, 2-etilhexil (met)acrilato de e outros (met)acrilatos.

[56] Os monômeros polimerizáveis adequados para a preparação dos polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem incluir adicionalmente, em forma copolimerizada, de 0 a 5% em peso, com base no peso total de monômeros utilizados para preparar o polímero, de pelo menos um monômero multietilenicamente insaturado. Exemplos de monômeros multietilenicamente insaturados que podem ser utilizados incluem (met)acrilatos de alil; di(met)acrilatos de glicol; e monômeros aromáticos de di- e tri-vinil, tais como, divinilbenzeno e diviniltolueno.

[57] Os polímeros de emulsão (ii) da presente invenção podem ainda conter, em forma copolimerizada, monômeros contendo amida, tais como (met)acrilamida ou monômeros iônicos etilenicamente insaturados, tais como monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados, tais como ácido (met)acrílico, ácido itacônico e ácido maleico.

[58] De preferência, os polímeros em emulsão (ii) da presente invenção compreendem monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados copolimerizados. Quando tais monômeros ácidos estão na sua forma desprotonada, como a um pH abaixo do pKa dos próprios monômeros ácidos, podem ser referidos como monômeros aniônicos.

[59] Níveis adequados de monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados copolimerizados nos polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem variar de 0 a 10% em peso, de preferência 0,1 a 5% em peso e, mais preferencialmente, de 0,5 a 2,5% em peso, com base no peso total de sólidos monoméricos utilizados para fazer o polímero.

[60] Monômeros de ácido carboxílico etilenicamente insaturados adequados para utilização na preparação dos polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem também incluir grupos funcionais multiácidos que são formados a partir de monômeros etilenicamente insaturados e que contêm múltiplos grupos ácidos. Os grupos funcionais multiácidos podem ser incorporados na partícula de polímero, por exemplo, incluindo como unidades polimerizadas, um macromonômero multiácido terminalmente insaturado.

[61] Os polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem opcionalmente ter um ou mais grupos funcionais ácidos fortes a partir de monômeros, em forma copolimerizada, tal como, por exemplo, um grupo ácido fosfórico, um grupo ácido sulfúrico, sais dos mesmos e combinações dos mesmos. O grupo funcional ácido fosfato pode ser um grupo (di)hidrógeno fosfato, grupo fosfonato, grupo fosfinato, um sal de metal alcalino do mesmo, outro sal do mesmo, ou uma combinação dos mesmos. Os polímeros em emulsão (ii) podem conter tais grupos funcionais ácidos fortes em forma copolimerizada a níveis que variam de 0,0 a 10% em peso, de

preferência, até 5% em peso e mais preferencialmente, até 3,5% em peso com base no peso dos sólidos monoméricos utilizados para fazer o copolímero.

[62] Os monômeros adequados contendo grupos ácido de fósforo podem incluir, por exemplo, ésteres de (di)hidrogenofosfato de um álcool contendo um grupo vinil ou olefínico polimerizável, tal como fosfatos de hidroxialquil (met)acrilatos incluindo hidroxietil (met)acrilato. Outros monômeros adequados, tais podem incluir, por exemplo, monômeros funcionais de fosfonato, como o ácido fosfônico de vinil. Monômeros de ácido de fósforo preferidos incluem fosfoetil (met)acrilato.

[63] Outros monômeros polimerizáveis adequados para a preparação dos polímeros em emulsão (ii) da presente invenção podem incluir, por exemplo, monômeros hidroxil, amina, epoxi e cetofuncionais, monômeros auto-oxidáveis como monômeros contendo grupos acetoacetoxi, tais como acetoacetoxialquil (met)acrilatos e pequenas quantidades de monômeros promotores de adesão; bem como agentes tensoativos polimerizáveis, incluindo, mas não limitados aos monômeros vendidos como TremTM LF-40 (Henkel Corporation, King of Prussia, PA).

[64] Monômeros auto-oxidáveis adequados podem incluir, por exemplo, monômeros contendo grupos acetoacetoxi etilenicamente insaturados, podem incluir acetoacetoxietil metacrilato, acetoacetoxietil acrilato, acetoacetoxipropil metacrilato, alil acetoacetato, acetoacetoxibutil metacrilato, 2,3-di(acetoacetoxi) propil metacrilato ou combinações dos mesmos.

[65] As composições aquosas de secagem rápida preferidas da presente invenção podem compreender uma ou mais poliaminas, que podem ser um polímero em emulsão. Os polímeros em emulsão de poliamina da presente invenção podem ser preparados a partir de

monômeros contendo amina adequados, tais como, por exemplo, éteres ou sulfetos de aminoalquil vinil; amina contendo acrilamida ou ésteres (met)acrílicos, tais como dimetilaminoetil (met)acrilato; N-(met)acriloxialquil-oxazolidinas, tais como oxazolidiniletil poli(metacrilato), N- (met)acriloxialquiltetrahydro-1,3-oxazinas e monômeros que geram facilmente aminas por hidrólise, como divulgado na Patente US 5.804.627.

[66] Para limitar a sensibilidade à água dos polímeros em emulsão (i) da presente invenção, a quantidade total de ácido de fósforo, ácido multiácido, ácido, hidroxil, amina, cetona, aldeído, aldol, cetoéster (acetoacetoxi) ou grupos funcionais de grupo aldimina ou utilizados para fazer o copolímero não deve exceder 25% em peso, ou, alternativamente, não deve exceder 20% em peso.%.

[67] Os polímeros em emulsão (ii) úteis nas composições aquosas da presente invenção podem ser preparados por processos de polimerização convencionais, incluindo polimerização em suspensão ou em emulsão a temperaturas de polimerização conhecidas desde a temperatura ambiente até cerca de 90°C o que pode ser otimizado para o sistema catalisador utilizado. Os polímeros em emulsão podem ter uma distribuição unimodal ou multimodal, incluindo uma distribuição de tamanho de partícula bimodal.

[68] As técnicas de polimerização em emulsão adequadas são bem conhecidas nas técnicas poliméricas e podem incluir processos de fase única e processos de polimerização em múltiplas fases. Neste último caso, o polímero de primeira fase pode ser preparado por várias técnicas, tais como polimerização em solução, polimerização em massa ou polimerização em emulsão. De preferência, a polimerização em emulsão é utilizada.

[69] As técnicas de polimerização em emulsão utilizadas para preparar partículas poliméricas de múltiplos estágios são bem conhecidas na técnica e são divulgadas, por exemplo, na Pat.US 4.325.856, 4.654.397 e 4.814.373. A polimerização pode ser realizada utilizando um ou mais iniciadores de polimerização solúveis em água ou insolúveis em água que se decompõem termicamente à temperatura de polimerização para gerar radicais livres como, por exemplo, persulfatos, como amônia ou metal alcalino (potássio, sódio, ou lítio) persulfato.

[70] Os iniciadores de polimerização em emulsão podem ser utilizados isoladamente ou como componente oxidante de um sistema redox, que também inclui um componente redutor, tal como, por exemplo, ácido ascórbico ou formaldeído sulfoxilato de sódio. Exemplos de sistemas catalisadores redox incluem hidroperóxido de t-butil/formaldeído sulfoxilato de sódio/Fe(II) e persulfato de amônio/bissulfito de sódio/hidrossulfito de sódio/Fe(II). O iniciador e o componente redutor opcional podem ser utilizados em proporções de 0,001% a 5% cada, com base no peso dos monômeros etilenicamente insaturados na mistura de monômeros a ser polimerizada. Aceleradores, tais como cloreto e sais sulfato de cobalto, ferro, níquel ou cobre podem ser utilizados em pequenas quantidades.

[71] Podem ser utilizados agentes de transferência de cadeia, tais como mercaptanos, polimercaptanos e compostos poli-halogenados, incluindo alquilmercaptanos, tais como n-dodecil mercaptano, para controlar o peso molecular dos polímeros em emulsão da presente invenção. As quantidades destes podem variar de 0 a 10% em peso, com base no peso total dos monômeros etilenicamente insaturados utilizados para preparar um polímero em emulsão de vinil ou acrílico.

[72] A agregação das composições poliméricas aquosas da presente invenção (ii) pode ser desencorajada incluindo um tensoativo estabilizante na mistura de polimerização no recipiente de polimerização. Muitos exemplos de tensoativos adequados para polimerização em emulsão são apresentados em Detergentes e Emulsionantes de McCutcheon (MC Publishing Co., Glen Rock, N.J.), publicados anualmente. Outros tipos de agentes, tais como coloides protetores de estabilização, também podem ser usados. Por exemplo, a metilcelulose e a hidroxietilcelulose podem ser incluídas na mistura de polimerização.

[73] As composições aquosas de polímero (ii) da presente invenção podem ser preparadas como uma dispersão ou suspensão aquosa com um nível de sólidos de 20 a 70% em peso, ou, de preferência, no intervalo de 30 a 60% em peso.%.

[74] As composições poliméricas aquosas da presente invenção que contêm um ou mais (ii) polímeros em emulsão são, de preferência sólidos elevados ou composições de revestimento de secagem rápida.

[75] De preferência, as composições de revestimento aquosas da presente invenção que têm um ou mais polímeros em emulsão (ii) podem ter teor de sólidos totais muito elevados de 50 a 85% em peso, ou até 80%%. Tais composições tendem a ser de secagem rápida.

[76] Preferencialmente, as composições de polímero aquosa da presente invenção compreendem composições poliméricas aquosas de alto teor de sólidos, composições poliméricas aquosas elastoméricas ou composições poliméricas aquosas de secagem rápida.

[77] De preferência, as composições aquosas da presente invenção podem ter teores de sólidos totais muito elevados de 50

a 85% em peso, ou até 80%. Tais composições tendem a ser de secagem rápida.

[78] As composições de secagem rápida adequadas podem incluir uma ou mais poliaminas em composições que têm um pH de 7 a 11,5 ou, de preferência, 8 ou superior.

[79] As composições de polímero aquosas da presente invenção podem compreender um ou mais agentes de enchimentos, extensores e/ou pigmentos, mesmo se as composições não forem composições de revestimento, por exemplo, se as composições forem composições aglutinantes não cimentícias, tais como as que podem ser utilizadas para impermeabilizar membranas ou acabamentos EIFS. As concentrações adequadas de agentes de enchimento, extensores e/ou pigmentos em composições secas rápidas podem variar de 50 a 90% em peso ou, de preferência, de 60 a 85% em peso de sólidos totais.

[80] As composições aquosas da presente invenção podem ter, por exemplo, uma concentração em volume por cento de pigmento (% de PVC) de 0 a 80%, ou 20% ou superior, ou, de preferência, de 40 a 75%, ou, mais preferencialmente, 40% ou mais, ou até 65%. As composições possuindo uma % de PVC de 40% ou mais podem ser composições de sólidos elevados. Essas composições podem ter proporções de sólidos poliméricos totais baixas de 10% em peso a 40% em peso, ou, de preferência, 15% em peso ou mais, ou, de preferência, até 25% em peso, todas as % em peso com base no peso total das composições aquosas.

[81] Os agentes de enchimentos ou extensores adequados para utilização nas composições aquosas da presente invenção podem incluir, por exemplo, carbonato de cálcio, sílica, silicatos, tais como dolomita ou silicatos de alumínio, talcos, nefelina sienita, cerâmica como óxido de cálcio, quartzo (ita), vidro ou microesferas

poliméricas, cimento e areia de sílica. É preferido o carbonato de cálcio e silicatos.

[82] Nas composições de polímero aquosas da presente invenção, pode ser utilizado sílica a partir de 0 a 40% de PVC, de preferência 0 a 25% de PVC; nefelina sienita ou outros silicatos de alumínio podem ser utilizados de 0 a 40% de PVC, de preferência 0 a 25% de PVC.

[83] Os pigmentos adequados para uso nas composições aquosas da presente invenção podem incluir dióxido de titânio, pigmentos orgânicos, negro de fumo e óxidos de ferro. As quantidades de pigmentos inorgânicos podem variar de 0 a 15% de PVC, de preferência, de 3 a 10% de PVC.

[84] Podem utilizar-se polímeros opacos como pigmentos de 0 a 30% de PVC, ou preferencialmente de 0 a 15% de PVC. Polímeros opacos são considerados pigmentos e não aglutinantes para os cálculos de % de PVC.

[85] As composições de revestimento aquosas da presente invenção podem conter ingredientes adicionais, tais como, por exemplo, tensoativos, dispersantes, espessantes, tais como álcool de polivinil (PVA), hidroxietilcelulose (HEC), espessantes associativos, tais como, por exemplo, emulsões solúveis em álcali hidrofobicamente modificadas (HASE), polímeros de óxido de etileno-uretano hidrofobicamente modificados (HEUR), e hidroxietilcelulose hidrofobicamente modificada (HMHEC), emulsões solúveis em álcali ou intumescíveis em álcali (ASE), outros espessantes celulósicos e argila de atapulgita; modificadores reológicos; silanos, corantes; coalescentes e plastificantes; agentes de reticulação; agentes de aderência; dispersantes; agentes umectantes; corantes; agentes sequestrantes; conservantes, biocidas e agentes antimofos, agentes anticongelamento; aditivos de

aditivos; ceras; antiespumantes; inibidores de corrosão; antifloculantes; e absorventes de luz ultravioleta, tais como benzofenona. HEC é o agente espessante preferido.

[86] Os dispersantes adequados para utilização na presente invenção podem incluir um ou mais dispersantes não iônicos ou aniônicos, tais como, por exemplo, ácidos carboxílicos e polímeros aniônicos, tais como homopolímeros e copolímeros à base de ácidos policarboxílicos, incluindo aqueles que foram modificados hidrofobicamente ou hidrofílicamente, e poli (met)acrílico com vários comônômeros tais como estireno, ou ésteres de alquil (met)acrilato (aril).

[87] Um ou mais tensoativos podem ser utilizados para estabilizar uma composição aquosa de polímero em emulsão após a polimerização de monômeros ou na formação de dispersões poliméricas e podem estar presentes a níveis de 0,1 a 8% em peso com base no peso total de monômero na polimerização. Os tensoativos adequados incluem catiônico, aniônico, e tensoativos não iônicos.

[88] As composições aquosas da presente invenção, quer possuam ou não uma ou mais (ii) composições aquosas poliméricas, podem compreender de 0,1 a 5% em peso ou, de preferência, de 0,1 a 2% em peso, com base no peso total de sólidos na composição, de um coalescente. Um coalescente pode compreender, por exemplo, qualquer ingrediente que facilita a formação de película de uma dispersão polimérica aquosa, tal como por redução da temperatura mínima de formação de película ("MFFT") da composição medida de acordo com ASTM International Publication ASTM D 2354-10 (2010, ASTM internacional, West Conshohocken, PA), West Conshohocken, PA. Os coalescentes adequados podem compreender ésteres de glicol, ésteres de éter de bis-glicol ou ésteres de éter de glicol com um ponto de ebulição normal entre 280 e 450°C.

[89] Exemplos não inclusivos de ésteres de éter glicol são benzoato de éter de dietilenoglicol fenil, benzoato de éter de metil de tripropileno glicol, levulinato de éter de fenil de dipropileno glicol e isopentanoato de éter de n-butil de tripropileno glicol. Exemplos não inclusivos de ésteres de éter de bis-glicol são adipato de bis-dipropileno glicol n-butil éter, éter malonato de bis-dietilenoglicol n-butil, succinato de éter n-butil-bis-dietilenoglicol e bis-dipropileno glicol maleato de éter n-butil. Tais coalescentes podem ser preparados como foi descrito na Publicação de Patente US 2012/0258249A, a Adamson et al. Ainda outros coalescentes adequados são éter de fenil de propilenoglicol, éter de fenil de etilenoglicol, éter de n-butil de dipropilenoglicol, éter benzoato de etilenoglicol de n-butil, éter de n-butil de tripropilenoglicol, TEXANOL™ monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (Eastman Chemical, Kingsport, TN), Optifilm™ Enhancer 400 trimetilenoglicol bis-2-etilhexanoato (Eastman), citrato de tributil e/ou compostos de éster de éter glicólico, tais como os descritos na Publicação de Patente US 2012/0258249A.

[90] As composições da presente invenção podem ainda incluir um ou mais silanos, tais como, por exemplo, oxissilanos, aminoalcóxissilanos ou epoxialcoxissilanos.

[91] De preferência, um ou mais silanos compreendem um amino silano ou um diamino silano, ou, mais preferencialmente um amino silano hidrolisável ou diamino silano. Exemplos de tais silanos preferidos podem incluir, por exemplo, N-etilaminopropiltrimetoxi silano, aminoetilaminopropilmetildimetoxissilano, aminoetilaminopropil trimetoxi silano, aminopropilmetildimetoxissilano, aminopropiltrimetoxi silano, tais como os disponíveis na Dow Corning, Midland, MI, Hulls of

America, Piscataway, NJ ou Wacker Silicones Corporation, Adrian, MI. Um exemplo é um aminoetilaminopropiltrimetoxissilano vendido sob o nome comercial Dow Corning Z-6020. Outros silanos adequados podem incluir, por exemplo, aminoalquilsilanos oligoméricos e aminoalquilsiloxanos poliméricos.

[92] As composições de polímero aquosas da presente invenção podem ser utilizadas em revestimentos arquitetônicos e industriais, revestimentos para telhados, argamassas não cimentícias, membranas de impermeabilização e sistemas de acabamento de isolamento exterior (EIFS). São conhecidos na técnica vários métodos de aplicação, incluindo a pulverização da composição sobre o substrato. Outros métodos incluem a aplicação da composição à mão usando uma espátula, pincel ou um rolo de pintura. Os revestimentos e as composições podem ser aplicados em uma ou mais camadas.

[93] As composições de revestimento aquosas da presente invenção são adequadas para revestir ou formar películas sobre substratos tais como, por exemplo, madeira, metal ou substratos industriais, substratos de construção e estradas; e encontrar uso em sistemas de acabamento de isolamento exterior (EIFS), passarelas, pistas, áreas de estacionamento e pisos internos (como em fábricas ou shoppings). Os substratos de construção típicos incluem, por exemplo, paredes de drywall, madeira, madeira compensada, alvenaria, concreto, cimento, pedra, estuque, ladrilho e combinações dos mesmos; os metais podem incluir alumínio, aço inoxidável ou aço carbono; as estradas incluem, por exemplo, alcatrão, asfalto, alvenaria, concreto; outros substratos podem incluir resinas ou materiais poliméricos. Todos os substratos podem já ter uma ou mais camadas de um revestimento ou pintura existente que podem ser frescas ou envelhecidas.

EXEMPLOS:

[94] Os Exemplos a seguir ilustram a presente invenção.

As abreviações utilizadas nos exemplos incluem: BA = butil acrilato; MMA = metil metacrilato; MAA = ácido metacrílico; nDDM = dodecil metacrilato; EHA = etil-hexil acrilato; STY = estireno; BMA = butil metacrilato; MPG = monopropilenoglicol; DETA = dietileno triamina; DANMDPA = 3,3' diamino-N metil dipropil amina

[95] Também usados nos Exemplos são:

Polímero em emulsão acrílico (50% em peso de sólidos, uma fase, polímero em emulsão de BA/MMA, Tg (DSC) <5 ° C.);

Dispersante de copolímero de ácido acrílico (Tamol TM 165A, 21,50% em peso de sólidos, Dow);

Tensoativo de dioctil sulfosuccinato (Triton TM GR-7M, Dow, 100% em peso de sólidos);

Óleo mineral/antiespumante de sílica (Drewplus TM L-475, Ashland Chemical, Houston, TX, 100% em peso de sólidos);

Adicionou-se bis-2-etilhexanoato de trietilenoglicol (OptifilmTM 400 coalescente, Eastman Chemicals).

[96] Aditivos para tempo de abertura da invenção são caracterizados na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1: Aditivos de poli(alcoxilato) tratados para produzir composições de sais aquosas

Sal de polialcoxilato	Iniciador, I	Funcionalidade, f	% de EO	Mn
1	Sorbitol	6	35,7	6000
2	Di-etileno Triamina	5	25	5000
3	Glicerina	3	32	4500
4	Diol (MPG)	2	40	2500

[97] Os polialcoxilatos listados na Tabela 1, acima, foram tratados com P_2O_5 seco e hidróxido de amônia para neutralizar a mistura de polialcoxilato e P_2O_5 e criar uma mistura de polialcoxilato em uma solução salina.

[98] No Exemplo 1, 102 g do polialcoxilato do Exemplo 1 foram tratados com 7,5 g de P_2O_5 (3,1 mols de P_2O_5 para 1 equivalente molar do polialcoxilato) à temperatura ambiente e neutralizado com hidróxido de amônia para dar um produto com 72% em peso de sólidos como um sal de amônia. As composições de aditivo resultantes são mostrados na Tabela 2, abaixo.

[99] No Exemplo 2, 113 g do polialcoxilato do Exemplo 2 foram tratados com 3,9 g de P_2O_5 (1,8 equivalentes molares do P_2O_5 a 1 equivalente do polialcoxilato) à temperatura ambiente e neutralizado com hidróxido de amônia para dar um produto com 75% em peso de sólidos como um sal de amônia. As composições de aditivo resultantes são mostrados na Tabela 2, abaixo.

[100] No Exemplo 3, 100 g do polialcoxilato do Exemplo 3 foram tratados com 5,75 g de H_3PO_4 (1 equivalente molar de H_3PO_4 ta 1 equivalente molar de polialcoxilato) à temperatura ambiente e foi neutralizado com hidróxido de amônio para dar um produto com 68% em peso de sólidos de sal de amônio. As composições de aditivo resultantes são mostradas na Tabela 2.

[101] No Exemplo 4, 100 g do polialcoxilato do Exemplo 4 foram tratados com 6,9 g de H_3PO_4 (0,67 equivalentes a 1 equivalente de polialcoxilato) à temperatura ambiente e neutralizado com hidróxido de amônia para dar um produto com 68% em peso de sólidos de sal de amônio. As composições de aditivo resultantes são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Composições de sal polialcoxilato

Sal de polialcoxilato	Peso% de sólidos	mmol/g de sal de amônia
1S	72	0,64
2S	75	0,34
3S	68	2,3
4S	68	1,4

[102] Os aditivos nos Exemplos 1S e 2S da Tabela 2, acima, foram adicionados a 2% em peso, como sólidos, da formulação total à composição de revestimento aquosa mostrada na Tabela 3, abaixo. Os aditivos nos Exemplos 3S e 4S da Tabela 2, acima, foram adicionados a 1% em peso da formulação total às composições de revestimento aquosas mostradas na Tabela 3, abaixo. Os aditivos foram incluídos na descida para preparar uma composição de tinta aquosa.

Tabela 3: Composição de revestimento aquoso com um polímero em emulsão acrílico [VSR 2015] a 22% de PVC e volume de sólidos de 36% em peso.%

Nome do material	Partes em peso
Moer	
Suspensão de rutilo TiO ₂ (76,5% em peso de sólidos em água, Ti-Pure™ R-746, Chemours, Wilmington, DE)	1584,45
Dispersante de ácido poliacrílico (25% em peso em água, Tamol™ 731A, Dow)	33,97
Tensoativo de poliéter siloxano (BYK 348, Byk Additives, Inc., Louisville, KY)	4,53

Antiespuma de poliéter siloxano (Tego Foamex™ 810, Evonik Industries, Parsippany, NJ)	2,26
<i>Subtotal de moagem</i>	1625,22
Pré-mistura	
Água	94,67
Polímero em emulsão acrílico A	2374,41
Amônia (28%)	3,17
Tensoativo BYK 348	4,53
Antiespumante Tego Foamex™ 810	2,26
Modificador de reologia de uretano etoxilado hidrofóbicamente modificado (HEUR) Acrysol™ RM-2020 NPR (Dow)	138,15
Acrysol™ RM-8W (HEUR modificador de reologia, Dow)	19,48
Água	549,44
<i>Subtotal da pré-mistura</i>	3186,11
Totais	4811,33
Propriedade	Valor
% de PVC total	21,95
Volume de Sólidos	36,44

[103] As formulações foram testadas, como se segue:

Tempo de abertura: A composição indicada em um recipiente foi rebaixada em um gráfico Leneta (papel B # 4425, Leneta company, Inc., Mahwah, NJ) com uma barra quadrada de 125 microns (5 mil) com 10 cm (4") de largura. Imediatamente após o rebaixamento ter sido concluído, um temporizador foi iniciado em 0 minutos. Com um abaixador de língua, duas (2) linhas paralelas foram desenhadas a partir da borda do gráfico e executando 1/3 do comprimento do gráfico. Uma escova (escova de nylon de 2,54 cm, modelo Wooster

4176, Wooster Brush Company, Wooster, OH) foi mergulhada na composição e escovada em papel de sucata. O recipiente com a composição indicada foi colocado sobre uma balança. Então, começando na marca de tempo de 1 minuto e repetindo a cada minuto, em seguida, a escova foi carregada de modo que de 1 a 2 cm ($\frac{1}{2}$ in. - $\frac{3}{4}$ in.) das cerdas da escova foram mergulhadas na composição no recipiente de modo a manter a quantidade desejada de 0,6-0,7 g da composição sobre a escova, como determinado pesando o recipiente na balança. A escova carregada foi colocada para baixo no lado esquerdo do rebaixamento e escovada para frente e para trás através das duas linhas traçadas do gráfico pintado de Leneta. Cada traço foi contado como 1 (para frente e para trás = 2). Em cada minuto, isto foi repetido até 20 cursos terem terminados; o tempo de escovagem foi de 30 segundos dentro de cada minuto. Isto continuou a cada minuto até que a "falha" fosse observada visualmente. Falha significa que as linhas traçadas não desapareceram após a escovação. O tempo para tal falha foi registrado como o tempo de abertura da composição. Foi tomada uma média de um total de três ensaios desta experiência para cada Exemplo indicado e os resultados foram registrados como o tempo de abertura da composição na Tabela 4, abaixo.

Tabela 4: Desempenho de aditivo em tempo de abertura:

Exemplo a 2 em peso. %	Tempo de abertura, min.
1*	8,3
2*	12,5
1S	15,3
2S	17,3

3S	12,3
4S	6,3
Nenhum*	4

* - Indica Exemplo Comparativo

[104] Conforme ilustrado na Tabela 4, acima, as composições de revestimento aquosas com a composição de aditivo de tempo de abertura (i) da presente invenção melhoraram dramaticamente o tempo de abertura das composições aquosas quando comparadas com nenhum aditivo (Nenhum). O tempo de abertura foi especialmente melhorado quando as (i) composições aditivas incluíam um ou mais sais de ácido de fósforo como nos Exemplos 1S e 2S; comparar o Exemplo 1S com o Exemplo Comparativo 1; e comparar o Exemplo 2S com o Exemplo Comparativo 2.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição aquosa de baixo teor de orgânicos voláteis (VOC), caracterizada pelo fato de que compreende (i) uma composição aditiva de um ou mais sais de ácido de fósforo, de preferência um sal de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilatos com 2 a 15 cadeias de polialcoxilato e um óxido de etileno (EO) de 20 a 70% em peso, com base no peso total de sólidos de polialcoxilato na composição.

2. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a quantidade total da (i) composição de aditivo varia de 30 a 95% em peso, na forma de sólidos.

3. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a concentração de sal de ácido de fósforo na (i) composição de aditivo varia de 0,1 a 2 milimols/g na forma de sólidos, com base nos sólidos totais da composição aditiva.

4. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a (i) composição do aditivo compreende um ou mais polialcoxilatos da fórmula $I-[AO_nH]_f$, em que I é um composto contendo hidrogênio orgânico ativo; em que AO é um óxido de alquilenos que compreende óxido de etileno (EO) ou EO combinado com óxido de propileno (PO) e/ou óxido de butileno (BO) em uma ordem aleatória ou em um oligômero com blocos, em que n é o número total de grupos AO ; e, em que f é o número total de grupos de hidrogênio ativo em I, que varia de 2 a 15.

5. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que f varia de 3 a 10.

6. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que na (i) composição do aditivo, o um ou mais sais ácidos de fósforo é um fosfato ou um polifosfato com

um cátion escolhido de um metal alcalino, um metal alcalino-terroso, uma amônia e um grupo amônia quaternária.

7. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a (i) composição aditiva tem um ou mais polialcoxilatos é um polialcoxilato de um composto de hidrogênio ativo escolhido de polióis com 3 ou mais grupos hidroxil, aminoalcoois difuncionais, diaminas, triaminas, poliaminas e resinas fenólicas possuindo 3 a 8 grupos hidroxil.

8. Composição aquosa, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que na (i) a composição de aditivo, pelo menos um do um ou mais polialcoxilatos tem um peso molecular médio numérico (Mn) de 800 a 10.000.

9. Composição aquosa, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que é uma composição polimérica aquosa que compreende ainda (ii) um ou mais polímeros aquosos escolhidos de polímeros em emulsão, polímeros em dispersão aquosa e misturas dos mesmos e em que a quantidade da (i) composição de aditivo varia de 0,1 a 5% em peso na forma de sólidos, com base no peso total de sólidos na composição.

10. Método para preparar um substrato revestido, caracterizado pelo fato de que compreende a aplicação das composições de polímero aquosas, como definidas na reivindicação 9, e deixando-as secar, para formar um substrato revestido.

RESUMO**COMPOSIÇÕES AQUOSAS COM SAIS DE POLICALOXILATO PARA TEMPO DE ABERTURA MELHORADO**

A presente invenção proporciona composições aquosas que têm um teor orgânico volátil baixo ou nulo (VOC) compreendendo (i) uma composição de aditivo de tempo de abertura de um ou mais sais de ácido de fósforo, de preferência um sal de ácido fosfórico e um ou mais polialcoxilados tendo de 2 a 15 cadeias de polialcoxilato e um teor de óxido de etileno (OE) variando entre 20 e 70% em peso, com base no peso total de sólidos polialcoxilados na composição. As (i) composições aditivas podem ter um teor de sólidos tão elevado quanto 95% em peso.%. Além disso, as composições podem compreender (ii) um ou mais polímeros aquosos, tais como para utilização em revestimentos ou argamassas não cimentícias.