



PI 04133196
PI 04133196

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0413319-6

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0413319-6

(22) Data do Depósito: 21/07/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 17/02/2005

(51) Classificação Internacional: C09D 167/08

(30) Prioridade Unionista: 08/08/2003 GB 0318641.8; 10/09/2003 GB 0321140.6

(54) Título: "COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ARQUITETÔNICA AUTO- OXIDÁVEL"

(73) Titular: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Companhia Britânica. Endereço: 20 Manchester Square, London W1U 3AN, Reino Unido (GB).

(72) Inventor: PHILIP LOUIS TAYLOR

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 23/12/2014, observadas as condições legais.

Expedida em: 23 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ARQUITETÔNICA
AUTO- OXIDÁVEL”

A presente invenção refere-se a uma composição de revestimento arquitetônica auto-oxidável adequada para aplicação por usuários não sofisticados não tendo proteção respiratória especial a superfícies em temperaturas ambientes (isto é de 5 a 40°C) em luz do dia natural, a qual composição contém um polímero aglutinantes auto-oxidável e um sistema de promotor de superfície contendo pouco ou nenhum cobalto para promoção de auto-oxidação de superfície do polímero aglutinante.

10 A auto-oxidação da composição de revestimento arquitetônica ocorre em temperaturas ambientes e em luz de dia natural e então ocorre vagorosamente a não ser que seja acelerada pela presença de um sistema promotor de superfície e de um sistema promotor de passagem. Tais promotores são freqüentemente chamados "secantes" mas nesta
15 descrição eles vão ser chamados "promotores" para evitar confusão com o conceito mais usual de secagem que envolve perda de solvente da composição após ela ser aplicada a uma superfície.

As composições de revestimento arquitetônicas, tais como tintas, lacas e vernizes que auto-oxidam em temperaturas ambientes em luz
20 do dia natural, são comumente usadas em superfícies de revestimento encontradas em ou em torno de edifícios. Com isso, as composições são usualmente chamadas "composições de revestimento arquitetônicas auto-oxidáveis" e elas precisam ser adequadas para a aplicação em temperaturas ambientes em luz do dia natural por usuários não sofisticados não tendo
25 proteção respiratória e que usam ferramentas de aplicação simples tais como pincéis, rolos ou almofadas. Uma vez aplicado a uma superfície, o revestimento seca (no sentido de perda de solvente por evaporação) e se

submete à auto-oxidação promovida por vários íons de metal para formar um revestimento seco coeso sólido ligado à superfície.

As composições de revestimento arquitetônicas auto-oxidáveis podem compreender ou um polímero aglutinante auto-oxidável dissolvido em solvente orgânico tal como aguarrás ou dispersões de polímero aglutinante auto-oxidável em água. Geralmente, as composições vão também conter componentes não formadores de filme tais como pigmentos ou opacificantes inorgânicos e/ou orgânicos particulados (por exemplo, dióxido de titânio particulado, especialmente rutilo ou partículas orgânicas poliméricas contendo vazios) ou extensores (por exemplo, giz, dolomita, argilas ou talco) bem como ingredientes opcionais tais como agentes de aglomeração (por exemplo, sílica), agentes estruturantes (por exemplo, quelatos de titânio ou zircônio ou argilas de laponita ou bentonita), agentes anti-espumação e biocidas. Partículas de rutilo em grau de pigmento são revestidas com outros óxidos tais como sílica de forma a minimizar a degradação do revestimento por luz.

O polímero formador de filme auto-oxidável é um componente essencial de uma composição de revestimento arquitetônica auto-oxidável parcialmente porque ela auto-oxida para formar o revestimento coeso que se liga à superfície à qual ele foi aplicado e parcialmente porque ele junta quaisquer componentes não formadores de filme que podem estar presentes na composição tais como aqueles descritos acima. Durante a auto-oxidação, acredita-se que as partes auto-oxidáveis no polímero aglutinante formem reticulações entre cadeias poliméricas adjacentes em um aumento significativo no peso molecular médio ponderal do polímero aglutinante.

As composições de revestimento arquitetônicas auto-oxidáveis contêm polímeros aglutinantes auto-oxidáveis que são resinas alquídicas. As resinas alquídicas são descritas nas páginas 211 a 218 e 228 e 229 do Volume I da 2a. edição do livre "Outlines of Paint Technology" por W M Morgans e publicado em 1988 por Griffin of London. O conteúdo destas páginas de

Morgans é aqui incorporado como referência. Morgans explica que, essencialmente, resinas alquídicas são condensados de ácidos dicarboxílicos com álcoois poliídricos aos quais são ligadas partes de cadeia longa contendo insaturação etilênica auto-oxidável. Estas partes de cadeia longa são usualmente obtidas a partir de óleos vegetais. As resinas alquídicas contendo 5 de 60 a 85% em peso das partes são freqüentemente chamadas de compostos alquídicos "de óleo longo" enquanto que aquelas contendo de 45 a 60% em peso são chamadas de compostos alquídicos "de óleo médio" e aquelas somente com de 25 a 45% em peso são chamadas de compostos alquídicos 10 "de óleo curto". As resinas alquídicas podem ser vulneráveis a amarelamento com a idade e então elas devem evitar a presença de partes ciclo-alquenila que agravam o problema do amarelamento. As resinas alquídicas devem também evitar partes oxidáveis tais como grupos éter de alila que degradam para dar acroleína que é um lacrimante potente e tóxico doloroso e possivelmente 15 perigoso para os usuários que não têm proteção respiratória. Exemplos de partes auto-oxidáveis que são adequadas incluem aquelas derivadas de óleo de linhaça, óleo de feijão-soja, óleo de cartamo, óleo de semente de algodão, óleo de rícino desidrogenado, talóleo e óleo de tungue.

Exemplos de ácidos dicarboxílicos adequados para uso na 20 fabricação de resinas alquídicas incluem ácidos orto-ftálico, iso-ftálico, tereftálico, maléico, fumárico, adípico e sebácico ou seus anidridos. Álcoois poliídricos adequados incluem etileno glicol, glicerol, pentaeritritol, 1,2-propileno glicol, trimetilol propano e neopentil glicol.

Como mencionado acima, os polímeros aglutinantes auto-oxidáveis não promovidos, tais como resinas alquídicas, auto-oxidam muito 25 vagarosamente em temperaturas ambientes em luz do dia natural para serem de uso prático em tintas arquitetônicas porque elas são aplicadas no local em oposição a serem aplicadas em uma fábrica onde a auto-oxidação pode ser convenientemente acelerada pelo uso de irradiação com alta energia (e.g.,

irradiação actínica) ou por colocação em estufa em temperaturas bem acima da ambiente. Claramente, não é muito praticado se fornecer irradiação com alta energia ou instalações de estufa no local especialmente para uso por usuários não sofisticados e então as composições de revestimento arquitetônicas precisam conter sistemas promotores para acelerar sua auto-oxidação. Os sistemas promotores típicos são descritos (usando o nome alternativo de "secadores") nas páginas 159 e 160 da 3a. edição do livro "Introduction to Paint Chemistry and Principles of Technology" por GPA Turner publicado em 1988 por Chapman and Hall of London. O conteúdo destas páginas 159 e 160 é aqui incorporado como referência.

Como indicado antes, há dois tipos de sistemas promotores comumente empregados em tintas arquitetônicas, isto é, "promotores de superfície" e ou "promotores de passagem" Promotores de superfície aceleram a auto-oxidação nas camadas de superfície de um revestimento aplicado provavelmente pela catálise da captação de oxigênio e pela decomposição de peróxidos para formar radicais livres que causam a reticulação. Em contraste, os promotores de passagem aceleram o aumento em peso molecular médio ponderal do polímero aglutinante nos níveis inferiores do revestimento. Os promotores de superfície convencionais compreendem carboxilatos, preferivelmente octoatos, 2-etil hexanoatos ou naftenatos de cobalto, manganês, vanádio, ferro, cromo, cobre, estanho e cério. Os promotores de passagem convencionais compreendem compostos dos carboxilatos acima com um ou mais carboxilatos de zircônio, cálcio, bário, estrôncio, lítio, sódio, potássio, zinco, neodímio, bismuto, chumbo e alumínio, bem como alcóxidos de alumínio.

Para alcançar taxas suficientemente rápidas de auto-oxidação de superfície, os promotores de superfície convencionais são normalmente usados em quantidades tais que a concentração de seus íons de metal de transição no peso de todo o polímero aglutinante auto-oxidável na

composição é pelo menos 0,001% em peso até 0,1% em peso, com a faixa preferida sendo 0,04 a 0,07% em peso. Para alcançar taxas suficientemente rápidas de auto-oxidação presumida nos níveis inferiores de um revestimento, promotores de passagem convencionais são normalmente usados em
5 quantidades tais que a concentração de todos os íons de metal baseados no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição seja pelo menos 0,2% em peso e geralmente até 2% em peso com a faixa preferida sendo 0,5 a 1,5% em peso.

Vários íons de metal de transição, notavelmente aqueles de
10 cobre, ferro, cromo ou manganês, descolorem composições de revestimento, a não ser que a composição seja altamente pigmentada. A descoloração devida aos íons cobalto é muito menor e então carboxilatos de cobalto têm se estabelecido como os promotores de superfície ubiqüoamente usados em tintas arquitetônicas porque seu uso significa que é mais fácil se fazer
15 sombras de cor clara de pastel populares. Contudo, há agora rumores no sentido de que os íons de cobalto podem ser carcinogênicos, e então eles devem ser usados somente em sistemas onde a concentração de íons cobalto está abaixo de 0,01% em peso baseada no copolímero aglutinante auto-oxidável. Preferivelmente, os sistemas promotores não devem conter íons
20 cobalto, isto é, eles devem ser sistemas sem cobalto.

Os fotoiniciadores são freqüentemente usados juntamente com irradiações de alta energia (freqüentemente chamadas de radiação "actínica") para acelerar a reticulação de tintas aplicadas sob condições de fábrica. As páginas 222 e 223 de Turner, *ibid*, descrevem composições de revestimento
25 industriais contendo fotoiniciadores e ou poliésteres insaturados ou polímeros acrílicos insaturados (incluindo metacrilato). Turner estabelece que os artigos planos revestidos com as composições podem ser transportados sob lâmpadas de ultravioleta poderosas que irradiam os artigos revestidos com luz de ultravioleta artificial de alta energia que decompõe o fotoiniciador gerando

radicais livres que endurecem o revestimento e criam um revestimento seco coeso. Similarmente, O Relatório da Patente U.S. 4.387.190 (publicada em 1983) descreve que uma combinação de fotoiniciadores e radiação actínica pode ser usada como uma alternativa para auto-oxidação, para polimerizar os revestimentos contendo metacrilatos de dicitlopentenila ou metacrilatos de alcóxi. Radiação actínica é radiação de alta energia do tipo convenientemente disponível sob condições de fábrica, enquanto que somente luz do dia ou iluminação de baixa energia é realisticamente disponível no local em um edifício. Isto significa que aqueles revestimentos da Patente U.S. 4.387.190 que contêm fotoiniciadores não são composições de revestimento arquitetônicas.

O Relatório de Patente Européia EP 0 234 641 A (publicada em 1986) descreve composições de revestimento auto-oxidáveis que contêm grupos alil éter de forma a permitir o uso de solventes menos voláteis. Como mencionado acima, as partes de alil éter degradam para dar acroleína que é um potente lacrimante e então as composições de revestimento não são adequadas para uso como composições de revestimento arquitetônicas porque as composições de revestimento arquitetônicas devem ser utilizáveis por pessoas não equipadas com respiradores.

É um objetivo da presente invenção fornecer uma composição de revestimento arquitetônica auto-oxidável adequada para a aplicação a superfícies em temperaturas ambientes e luz do dia natural por usuários não sofisticados não tendo proteção respiratória, a qual composição contém um sistema polímero aglutinante auto-oxidável e promotor contendo concentrações de baixas até zero de íons cobalto para a promoção de auto-oxidação do polímero aglutinante.

Com isso, a presente invenção fornece uma composição de revestimento arquitetônica auto-oxidável adequada para aplicação a superfícies por usuários não sofisticados não tendo proteção respiratória em

temperaturas ambientes e em luz do dia natural, a qual composição contém um polímero aglutinante auto-oxidável e um sistema de promotor para promover a auto-oxidação da superfície do polímero aglutinante auto-oxidável, em que o sistema contém:

5 a) menos que 0,01% em peso (preferivelmente 0% em peso) de íons cobalto com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento,

b) de 0,001 a 0,04% em peso (com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento) de íons de metal diferentes de íons de cobalto, sendo íons de metal que promovem auto-oxidação da superfície,

10 c) pelo menos um fotoiniciador ativável por luz do dia natural preferivelmente presente em quantidades de 0,3 a 2% em peso com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição e mais preferivelmente de 0,5 a 1,5% em peso.

Os revestimentos obtidos não sofrem de amarelamento agravado causado por partes diciclo-pentenil. Eles também têm um odor inferior em relação a tintas arquitetônicas auto-oxidáveis convencionais e eles são certamente não contaminados por acroleína a partir da degradação de grupos alil éter. A composição de revestimento auto-oxidável pode também conter outros componentes convencionais tais como os componentes não formadores de filme mencionados anteriormente. Em particular, eles podem conter pigmento / opacificadores tais como rutilo (e especialmente rutilo em grau de pigmento) mesmo que espere-se que os pigmentos impeçam o acesso de luz ao fotoiniciador.

25 Os íons metálicos diferentes de cobalto que promovem auto-oxidação de superfície são preferivelmente manganês e/ou vanádio porque eles promovem uma taxa mais rápida de auto-oxidação do que outros íons sem cobalto. Destes dois, manganês é o mais rápido. Os íons metálicos podem

ser também ou adicionalmente selecionados de, por exemplo, níquel, ferro, cromo, cobre, estanho e cério. A concentração total preferida de íons de metal de promoção de auto-oxidação de superfície na composição de revestimento é de 0,004 a 0,03% em peso com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento.

Foi verificado que o uso de uma baixa concentração de íons de metal de promoção de auto-oxidação de cobalto em combinação com pelo menos um fotoiniciador alcança taxas de auto-oxidação que são aceitavelmente similares em velocidade para o que pode ser alcançado com sistemas promotores de cobalto convencionais. Uma taxa rápida de auto-oxidação de superfície é indicada por um curto período de tempo necessário para que o revestimento se torne seco para o toque. Este período de tempo é chamado o "tempo de secagem para o toque" e um procedimento para sua medição é descrito mais tarde. Similarmente, uma taxa rápida de auto-oxidação presumida nos níveis mais baixos do revestimento é indicada por um tempo curto necessário para que o revestimento resista à penetração por uma agulha de peso leve. Este período é chamado o "tempo de secagem de passagem" e um procedimento para sua medição é também descrito mais tarde.

Foi verificado que somente baixas concentrações de íons manganês ou vanádio são necessárias para uma performance com sucesso da presente invenção e então o nível de descoloração do revestimento de tina seco é pelo menos tolerável e pode ainda ser mais baixo que os níveis causados por sistemas de cobalto convencionais. A descoloração é inversamente proporcional à percentagem de brancura na cor do revestimento seco e a percentagem de brancura pode ser convenientemente medida por técnicas de espectrofotometria convencionais. Portanto, a percentagem de brancura é uma medida inversa conveniente de descoloração.

Os sistemas promotores de superfície de manganês

fotoiniciador freqüentemente têm uma outra vantagem quando usados em tintas brilhosas em que o revestimento seco de tinta brilhosa usualmente tem um brilho especular mais alto do que as tintas correspondentes contendo um sistema promotor de superfície de cobalto convencional. O brilho especular é medido de acordo com o Padrão Britânico 3900 Parte D5 de 1995 usando um ângulo de incidência ou de 60° ou de 20°, mas 60° é usado para os propósitos da presente descrição.

O fotoiniciador deve ser ativável por luz do dia natural compreendendo luz na faixa de comprimento de onda de 350 a 600 nm (ou mesmo até 650 nm) ou por iluminação de baixa energia similar a partir de fontes de iluminação do tipo encontrado em edifícios, e.g. lâmpadas de filamento de tungstênio ou tubos fluorescentes com de 40 a 250 watts. As fórmulas gráficas de alguns fotoiniciadores juntos com seus espectros de absorbância são mostradas nas Figuras 1 e 2 dos desenhos que acompanham esta descrição. Alguns dos fotoiniciadores são somente absorventes em parte da faixa de comprimento de onda e então é preferido utilizá-los em combinação com aqueles que absorvem em outras partes da faixa. Uma combinação particularmente preferida compreende óxido de dibenzoil fenil fosfina e camforquinona. Outros fotoiniciadores adequados para uso com luz do dia são listados no Relatório da Patente U.S. 6.548.565 B concedida em 2003 (ver as colunas 6 e 7 de ligação dos parágrafos, o conteúdo dos quais é aqui incorporado como referência) ou no Relatório de Patente Européia EP 1 048 706, publicado em 2000 (ver os parágrafos 21 e 22, o conteúdo dos quais é aqui incorporado como referência). Os fotoiniciadores mais preferidos têm absorbâncias significativas de comprimentos de onda não absorvidos pelo rutilo.

Preferivelmente, os sistemas promotores de superfície de metal/fotoiniciador devem ser usados em combinação com pelo menos um dos promotores de passagem convencionais. Os sistemas promotores de

passagem que compreendem combinações de quaisquer 2 ou 3 dentre carboxilatos de zircônio, cálcio e lítio são especialmente preferidos.

A presente invenção também fornece um método para a aplicação de um revestimento seco de uma composição de revestimento arquitetônica a uma superfície em que um revestimento da composição é aplicado à superfície em temperaturas ambientes, em que a composição contém um polímero aglutinante auto-oxidável e um sistema para a promoção de auto-oxidação de superfície do polímero aglutinante auto-oxidável e em que o sistema contém:

10 a) menos que 0,01% (preferivelmente 0% em peso) de íons cobalto com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento,

b) de 0,001 a 0,04% em peso (com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento) de íons de metal diferentes de íons de cobalto sendo íons de metal que promovem auto-oxidação da superfície, e

15 c) pelo menos um fotoiniciador ativável por luz do dia natural preferivelmente presente em quantidades de 0,3 a 2% em peso com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição e mais preferivelmente de 0,5 a 1,5% em peso,

20 em que a composição de revestimento é aplicada à superfície sob iluminação por luz (especialmente luz do dia natural) de comprimento de onda na faixa de 350 a 650 nm. O método pode ser usado no local para superfícies de revestimento encontradas em ou em torno dos edifícios e não requer o uso de irradiação de alta energia e condições cuidadosamente controladas mais adequadas para os métodos realizados nas fábricas.

Esta descrição é acompanhada por desenhos dos quais:

25 As Figuras 1 e 2 mostram fórmulas gráficas de fotoiniciadores juntos com seus espectros de absorção.

A Figura 3 mostra uma representação diagramática em perspectiva em uma escala exagerada de aparelho usado no procedimento "Medição de Tempo de Secagem de Passagem".

5 A Figura 4 mostra, em seção, em uma escala maior um detalhe da Figura 3.

A presente invenção é também ilustrada pelos seguintes Exemplos, dos quais os Exemplos A a G são comparativos. Nos Exemplos, a temperatura ambiente foi cerca de 18°C e o tempo de secagem para o toque e o tempo de secagem de passagem são medidos usando-se os seguintes
10 procedimentos:

Medição de Tempo de Secagem para o Toque:

O tempo gasto para que um revestimento recém aplicado se torne seco para o toque é medido por um procedimento de deposição de areia, como se segue:

15 Uma superfície de vidro plana foi desengraxada com acetona. O revestimento cujo tempo de secagem deve ser medido é aplicado por espalhador de bloco a 20°C e 50% de umidade relativa para uma espessura de 50 a 60 µm. Este revestimento é deixado secar a 20°C e 50% de umidade relativa que foram mantidas por todo o procedimento de medição.

20 Uma tremonha tendo uma pequena saída em sua base é enchida com areia que então goteja através da saída. O revestimento de secagem é passado sob a saída da tremonha em uma velocidade de 25,4 mm/h, enquanto a areia goteja nele. Inicialmente, a areia cola no revestimento, que é então umedecido, mas, conforme o tempo passa, o
25 revestimento seca e auto-oxida, e vem um ponto quando a areia cessa de grudar nele. O tempo levado para alcançar este ponto é considerado como o "tempo de secagem para o toque". O ponto é facilmente detectado pelo sopramento da areia solta do revestimento completamente seco de forma que saia uma trilha de areia grudada de um comprimento a partir do qual o tempo

de secagem para o toque é obtido dividindo-se o comprimento pela velocidade na qual o revestimento passa sob a saída.

Medição de Tempo de Secagem de Passagem: Método de Beck Koller

5 O método de Beck Koller mede o tempo de secagem de passagem pela medição do tempo levado para que um revestimento recém aplicado se torne resistente à penetração por uma agulha de peso leve. O método emprega o aparelho de Beck Koller mostrado diagramaticamente na Figura 3 e em uma escala exagerada na Figura 4. O aparelho de Beck Koller é
10 disponibilizado pela Mickle Laboratory Engineering Company of Gomsall em Surrey, Inglaterra.

A Figura 3 mostra uma agulha 1 portada por um braço 2 ligado a um pino giratório de haste horizontal 3 montado entre transportadores verticais paralelos 4. A agulha 1 penetra para baixo em um revestimento 5 da
15 composição de revestimento que foi aplicada a uma placa de vidro 6 que foi então colocada em uma caixa de metal 7. Parte da caixa 7 é mostrada quebrada para revelar o furo 9 e o parafuso 10. As extremidades inferiores dos transportadores 4 são ligadas pela barra 8 contendo um furo rosqueado através do qual um parafuso de acionamento rosqueado rotativo 10 passa.

20 A rotação do parafuso 10 em uma direção apropriada aciona os transportadores 4 e a agulha 1 na direção da seta A. Quando o revestimento 5 é recém aplicado, ele é ainda um líquido viscoso e então quando a agulha 1 está no ponto 11 (ver Figura 4), ela pode penetrar através do revestimento 5 na placa de vidro 6 e criar uma classificação 13. Conforme a agulha 1
25 continua a se mover na direção A, a secagem e a auto-oxidação do revestimento 5 ocorreu e sua resistência à penetração pela agulha 1 aumenta, e a classificação 13 se torna menos profunda até o ponto 12, a resistência se torna total e nenhuma outra penetração ocorre. A distância do ponto 1 para o ponto 12 é medida e é usada junto o conhecimento da velocidade da agulha

para se calcular o tempo levado para alcançar o ponto 12. Este tempo é considerado ser o "tempo de secagem de passagem".

O revestimento 5 é aplicado à superfície de placa de vidro 6 conforme o Procedimento de Tempo de Secagem para o Toque, com a exceção de que uma espessura de 100 µm foi aplicada. A agulha 1 é cilíndrica tendo um diâmetro de 1 mm e um comprimento de 40 mm e fica no revestimento com uma força de 4 g de peso. A agulha 1 trafega em uma velocidade de 12,25 mm/h. Novamente, uma temperatura de 20°C e uma umidade relativa de 50% foram mantidas por todo o procedimento.

10

EXEMPLO 1

Preparação de uma Tinta de Teste, mas omitindo um Sistema Promotor de Superfície:

15

Primeiramente, uma composição preliminar de bentonita e uma composição preliminar de rutilo foram feitas. A composição de bentonita foi feita por agitação juntamente com 10% em peso de argila de bentonita, 35% em peso de uma resina alquídica de óleo longo auto-oxidável e 55% em peso de um solvente de hidrocarboneto alifático. A composição de rutilo foi feita por agitação juntamente com 68% em peso de partículas de rutilo em grau de pigmento, 21,5% em peso de uma resina alquídica de óleo longo auto-oxidável e 10,5% em peso de um solvente de hidrocarboneto alifático.

20

As composições preliminares juntas com os outros componentes mostrados na Tabela 1 foram adicionadas de uma vez a um vaso de mistura cilíndrico de 5 litros provido com pás de agitação. A agitação foi realizada por rotação das pás em uma velocidade de 400 rpm durante a adição dos componentes e continuada em uma velocidade de 400 rpm por outros 10 minutos. Uma tinta de teste homogênea foi produzida, à qual vários sistemas promotores de superfície puderam então ser adicionados.

25

EXEMPLOS 2 E 3

EXEMPLO COMPARATIVO A

Três quantidades de 300 g da tinta de teste feita no Exemplo 1 foram tiradas e em cada uma foi agitada um dos sistemas promotores de superfície, como mostrado na Tabela 2. As quantidades de cada ingrediente dos sistemas promotores usados são também mostradas na Tabela 2, expressas como uma percentagem em peso com base no peso total do polímero aglutinante alquídico auto-oxidável na

TABELA 1
FORMULAÇÃO DA TINTA DE TESTE ADEQUADA PARA ADIÇÃO
SUBSEQÜENTE DE UM PROMOTOR DE SUPERFÍCIE

| Componentes | % p. usado |
|--|------------|
| * resina alquídica de óleo longo auto-oxidável | 34,0 |
| resina alquídica de óleo curto auto-oxidável | 2,9 |
| Composição preliminar de bentonita | 2,0 |
| solvente de hidrocarboneto alifático | 2,0 |
| composição preliminar de rutilo | 34,25 |
| ** tixótopo alquídico auto-oxidável modificado por poliamida | 16,0 |
| Biocida | 0,4 |
| promotor de secagem de passagem de octoato de zircônio | 1,4 |
| promotor de secagem de passagem de octoato de cálcio | 1,69 |
| promotor de secagem de passagem de octoato de lítio | 0,9 |
| óleo de silicone de dimetila: auxiliar de fluxo | 0,15 |
| solvente de hidrocarboneto alifático | 4,31 |

10 * Um composto alquídico de óleo longo de pentaeritritol, anidrido ftálico e ácido graxo de talóleo.

** Um composto alquídico de óleo médio.

quantidade de 300 g. Cada uma das quantidades de tinta agora contendo sistemas promotores de superfície foi submetida às medições de tempo de secagem da superfície realizadas ou em luz a partir de tubos fluorescentes domésticos de 60 watts convencionais ou na escuridão, e em temperaturas ambientes ou a 8°C como indicado na Tabela 3, que também mostra os tempos de secagem da superfície que foram alcançados. As tintas foram também submetidas a medições de tempo de secagem de passagem em temperaturas ambientes ou a 8°C novamente como indicado na Tabela 3. Os

resultados obtidos são dados na Tabela 3.

TABELA 2
PROMOTORES DE SUPERFÍCIE USADOS

| exemplo | % em peso dos íons de metal | % em peso de "Irgacure" 819 | % em peso de Canforquinona |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 2 | 0,019 % p. *Mn | 0,53 | 0,53 |
| 3 | 0,019 % p. *Mn | 1,06 | 0,27 |
| A | 0,064 % p. *Co | - | - |

"Irgacure" 819 é um óxido de dibenzoil fenil fosfina e é fornecido por CIBA
5 Geigy of Basle, Suíça.

* Da "Dappro" 5005 fornecido por Elementis Plc od Staines, Inglaterra.

Também, os revestimentos de espessura de 100 µm das tintas foram, cada um, aplicados a um painel de vidro conforme no Procedimento de Tempo de Secagem para o Toque e os revestimentos foram deixados secar por
10 24 horas a 20°C e em umidade relativa de 50 %. O brilho especular de cada tinta foi determinado usando-se British Standard 3900: Parte D5 de 1995 e um ângulo de 60°. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Finalmente, os revestimentos secos das tintas aplicadas para as medições de brilho descritas acima foram submetidos a medições de brancura
15 após 1 h e após 24 h da aplicação dos revestimentos. As medições foram feitas por técnicas de espectrofotometria convencionais e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 3.

A Tabela 3 mostra que os tempos de secagem de passagem e de superfície dos sistemas promotores que contêm íons manganês e
20 fotoiniciadores são toleráveis, enquanto que os fatores de brilho obtidos são levemente melhores que aqueles obtidos usando-se um sistema promotore de íon cobalto convencional, e a brancura obtida é significativamente melhor, o que significa que os sistemas de manganês/fotoiniciador causam menos descoloração e, em particular, menos amarelamento.

TABELA 3
RESULTADOS DE TESTE

| exemplo | Tempo de secagem da superfície (h) | | | | tempo de secagem de passagem (h) | | % de brilho | % de brancura | |
|---------|------------------------------------|-----------|--------|-----------|----------------------------------|-------|-------------|---------------|---------------|
| | em temperatura ambiente | | a 8°C | | em ambiente | a 8°C | | após 1 hora | após 24 horas |
| | na luz | no escuro | na luz | no escuro | | | | | |
| 2 | 3,25 | 4,5 | 4,75 | 7,75 | 8,5 | 15,5 | 93 | 81,3 | 81,8 |
| 3 | 2,75 | 4,5 | 4,5 | 7,5 | 5,5 | 11 | 92 | 80,3 | 80,6 |
| A | 2 | 2,25 | 4 | 4,75 | 5,5 | 9 | 89 | 76,5 | 74,5 |

EXEMPLOS COMPARATIVOS B A F

Importância de Manganês ou fotoiniciador:

- 5 Para mostrar a importância dos íons de manganês e do fotoiniciador, os Exemplos Comparativos B, e D a F foram realizados, nos quais o procedimento do Exemplo 3 foi repetido, com a exceção de que os íons de manganês ou fotoiniciadores foram omitidos de uma só vez, como indicado na Tabela 4. No Exemplo Comparativo C, a quantidade de manganês
- 10 usado foi triplicada, enquanto que os fotoiniciadores foram omitidos. Os Tempos de Secagem para o Toque que alcançaram ambos da secagem realizada em luz em temperaturas ambientes e no escuro, como no Exemplo 3, são também mostrados na Tabela 4.

TABELA 4

15 IMPORTÂNCIA DE MANGANÊS E FOTOINICIADORES

| exemplo | Mn | "Irgacure" 819 | Canforquinona | tempo de secagem para o toque | |
|---------|-------|----------------|---------------|-------------------------------|-----------|
| | | | | na luz | no escuro |
| 3 | sim | Sim | sim | 3,5 | 6 |
| B | não | Sim | sim | > 12 | > 12 |
| C | * sim | Não | não | 3,75 | 3,5 |
| D | sim | Não | não | 6,5 | > 8,5 |
| E | sim | Não | sim | 5,75 | 7,5 |
| F | sim | Sim | não | 3,5 | 6 |

* 0,056 % em peso de íons manganês foram usados.

O Exemplo F sugere que a canforquinona não melhora os

tempos de secagem para o toque, então ela é adicionada para o benefício d
tempos de secagem de passagem.

EXEMPLO 4

5 **Preparação de uma Tinta de Teste alternativa novamente omitindo um Promotor de Superfície:**

Primeiramente, uma composição preliminar de rutilo foi composta como no Exemplo 1 e então foi adicionada de uma só vez com os outros componentes mostrados na Tabela 5 a um vaso de mistura de 5 litros do tipo usado no Exemplo 1.

10 A agitação foi realizada como no Exemplo 1 para produzir uma tinta de teste homogênea alternativa à qual vários sistemas promotores de auto-oxidação de superfície puderam ser adicionados.

EXEMPLOS 6 a 8

EXEMPLO COMPARATIVO G

15 Quatro quantidades de 300 g da tinta de teste feita no Exemplo 5 foram tomadas, e, em cada uma, foi agitado um dentre sistemas de promotores de superfície de vanádio ou cobalto, como mostrado na Tabela 6.

TABELA 5

20 FORMULAÇÃO DE UMA TINTA DE TESTE ALTERNATIVA ADEQUADA PARA ADIÇÃO SUBSEQÜENTE DE UM PROMOTOR DE SUPERFÍCIE

| Componente | % em peso usado |
|---|---------------------|
| * resina alquídica de óleo longo auto-oxidável | 40,3 |
| solvente de hidrocarboneto alifático | 3,0 |
| composição preliminar de rutilo | 34,3 |
| ** tixótopo alquídico auto-oxidável modificado por poliamida | 12,2 |
| Biocida | 0,4 |
| promotor de secagem de passagem de octoato de zircônio | 1,2 |
| promotor de secagem de passagem de octoato de cálcio | 1,7 |
| óleo de silicone de dimetila: auxiliar de fluxo | 0,1 |
| solvente de hidrocarboneto alifático com alto ponto de ebulição | <u>6,7</u> 100,0 |

* Um composto alquídico de óleo longo de pentaeritritol, anidrido ftálico e

ácido graxo de talóleo.

** Um composto alquídico de óleo médio.

As quantidades de cada ingrediente dos sistemas promotores usados são também mostradas na Tabela 6, expressadas como uma percentagem em peso com base no peso total de polímero aglutinante alquídico auto-oxidável na quantidade de 300 g. Cada uma das quantidades de tinta agora contendo sistemas promotores de superfície foi submetida às medições de tempo de secagem da superfície e de passagem em temperatura ambiente, como realizado para os Exemplos 2 e 3. Os resultados obtidos são dados na Tabela 7.

Será visto que os Exemplos 7 e 8 referem-se a sistemas promotores contendo somente quantidades traço (entre 0,001 e 0,007% em peso) de cobalto que são não notáveis para risco carcinogênico.

TABELA 6

15

PROMOTORES DE SUPERFÍCIE USADOS

| Exemplo | % em peso dos íons de metal | % em peso de "Irgacure" 819 | % em peso de Canforquinona |
|---------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 6 | 0,006 % p. V | 0,5 | 0,25 |
| 7 | 0,006 % p. Co | 0,5 | 0,25 |
| 8 | 0,003 % p. Co | 0,5 | 0,25 |
| G | 0,06 % p. Co | - | - |

TABELA 7

RESULTADOS DE TESTE

| exemplo | Tempo de secagem da superfície (h) | | tempo de secagem de passagem (h) | |
|---------|------------------------------------|--------|----------------------------------|-----------|
| | na luz | na luz | na luz | no escuro |
| 6 | 7,75 | 12 | 12 | 11 |
| 7 | -- | 7 | 7 | 8 |
| 8 | 5,5 | 9 | 9 | 7,5 |
| G | 3,25 | 5,5 | 5,5 | 4 |

Em uma aplicação mais geral da presente invenção, especialmente quando a descoloração é menos significativa como com tintas de cor escura e/ou alta intensidade, então os fotoiniciadores podem ser usados

20

com maiores concentrações de íons manganês, por exemplo, até 0,1% em peso, com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição. Isto permite que boas taxas de auto-oxidação, mesmo em tintas de cores absorventes de luz forte, e novamente bons níveis de brilho possam ser alcançados. Tipicamente, as tintas de cor escura e/ou de alta intensidade têm um fator de iluminação/escurecimento acima de 60 e um fator de intensidade acima de 70 de acordo com a NCS ou Swedish Standard Colour Atlas identificada como Swedish Standard 01 91 02.

É agora muito desejável que se os íons cobalto forem utilizados como promotores, então eles são usados em concentrações traço abaixo de 0,01% em peso, com base no peso de polímero aglutinante auto-oxidável na composição. Isto, obviamente, resulta em um maior retardamento da promoção da auto-oxidação, mas a Tabela 7 mostra que o retardamento pode ser pelo menos parcialmente deslocado pelo uso dos íons de cobalto em combinação com os fotoiniciadores, preferivelmente a concentração de íons de cobalto deve ser pelo menos 0,001% em peso. Portanto, em uma modificação da presente invenção, o sistema promotor de superfície compreende de 0,01 a 0,01% em peso de íons cobalto e nenhum outro íon metálico.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento arquitetônica auto-oxidável, caracterizada pelo fato de que contém um polímero aglutinante auto-oxidável e:

- 5 a) menos que 0,01% em peso de íons cobalto com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento,
- b) de 0,001 a 0,04% em peso (com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição de revestimento) de íons de metal diferentes de íons de cobalto, sendo íons de metal que promovem auto-
- 10 oxidação da superfície,
- c) pelo menos um fotoiniciador ativável por luz do dia natural preferivelmente presente em quantidades de 0,3 a 2% em peso com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição.

2. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que também não contém íons de

15 cobalto.

3. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que contém promotor de passagem suficiente para que o promotor de passagem forneça à composição

20 de revestimento de 0,5 a 2% em peso de íons de metal com base no peso do polímero aglutinante auto-oxidável na composição.

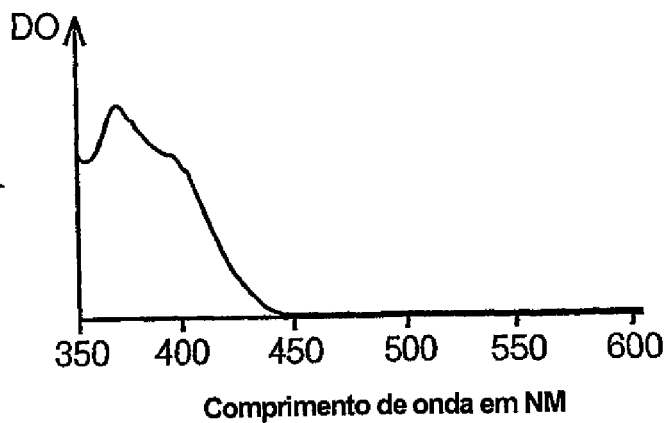
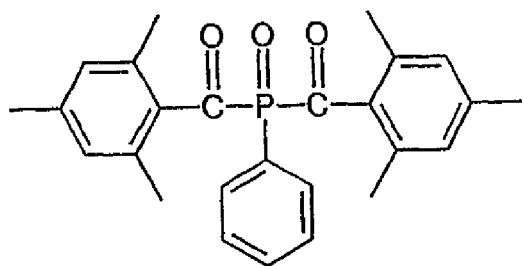
4. Composição de revestimento, de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que uma combinação de dois ou mais fotoiniciadores está presente na composição.

25 5. Composição de revestimento, de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição contém óxido de dibenzoil fenil fosfina como um fotoiniciador.

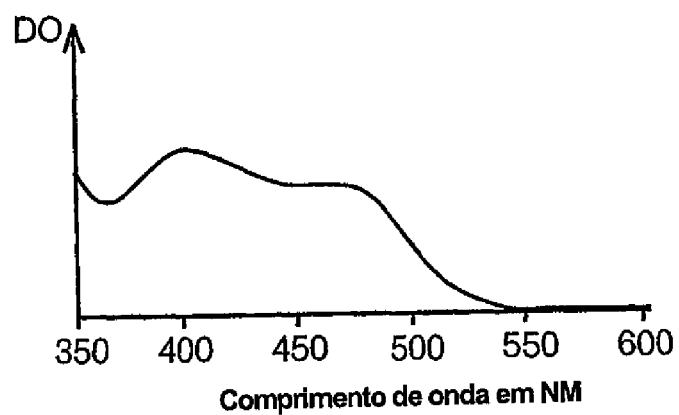
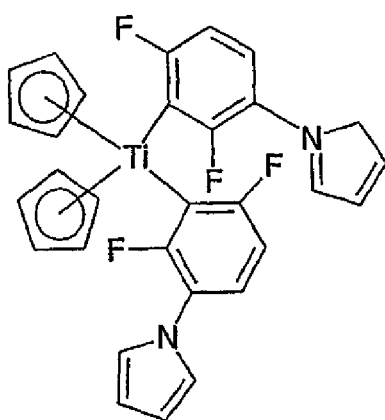
6. Composição de revestimento, de acordo com qualquer das reivindicações precedentes, caracterizada pelo fato de que a composição contém camforquinona como um fotoiniciador.

FIG.1

Irgacure 819



Irgacure 784



2-(4'-metoxi-1'-naftil)-4,6-bis(triclorometil)-1,3,5-triazina

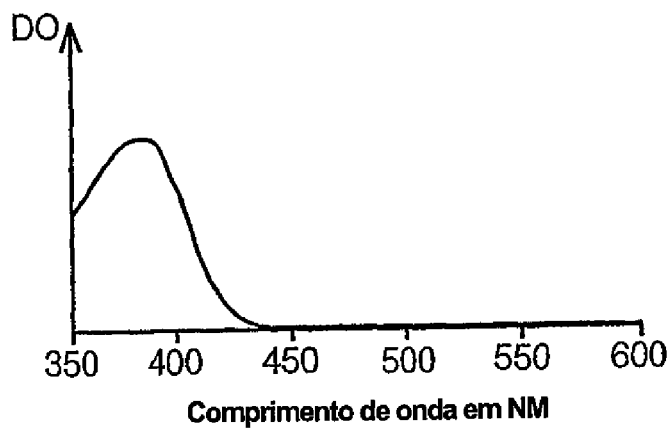
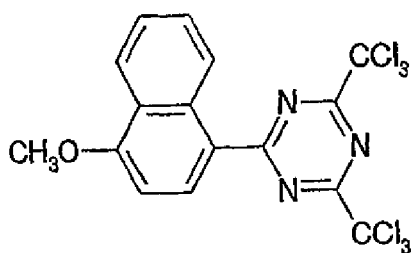
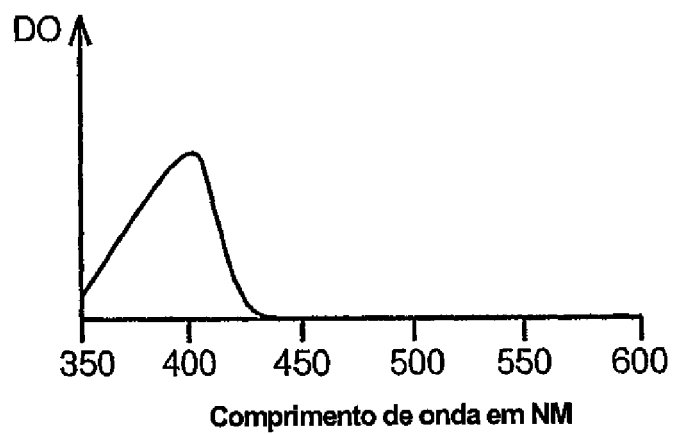
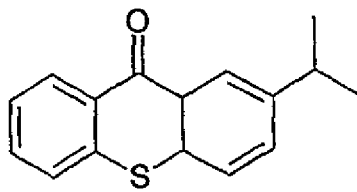


FIG.1(cont .)

Isopropiltioxantona



Laranja de acridina

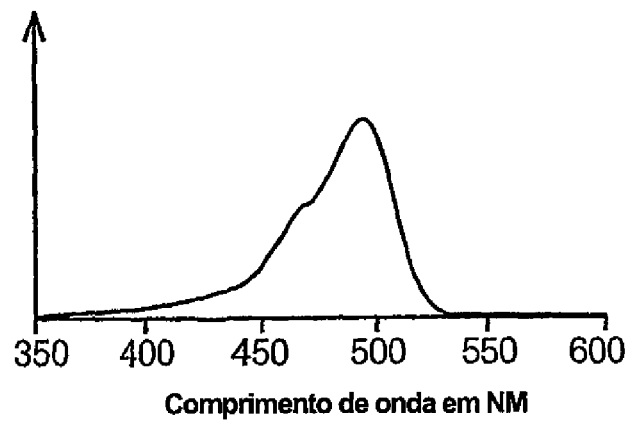
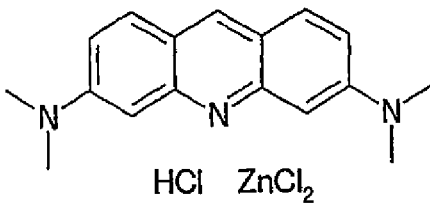
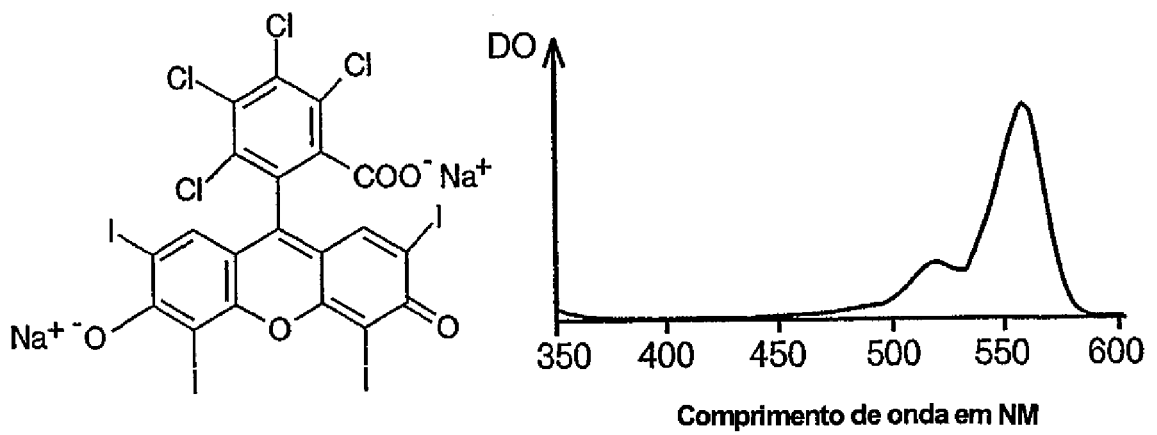


FIG.2

rose bengale



3-butoxi-5,7-diiodo-6-fluoro

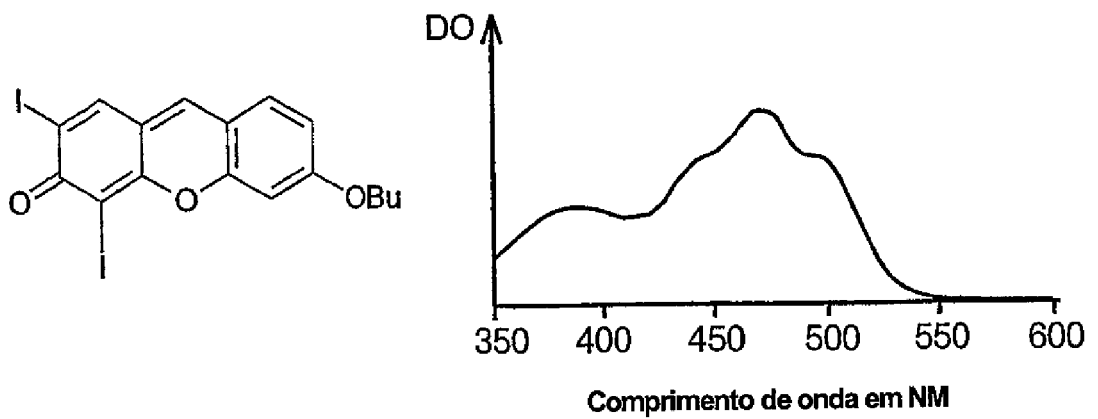
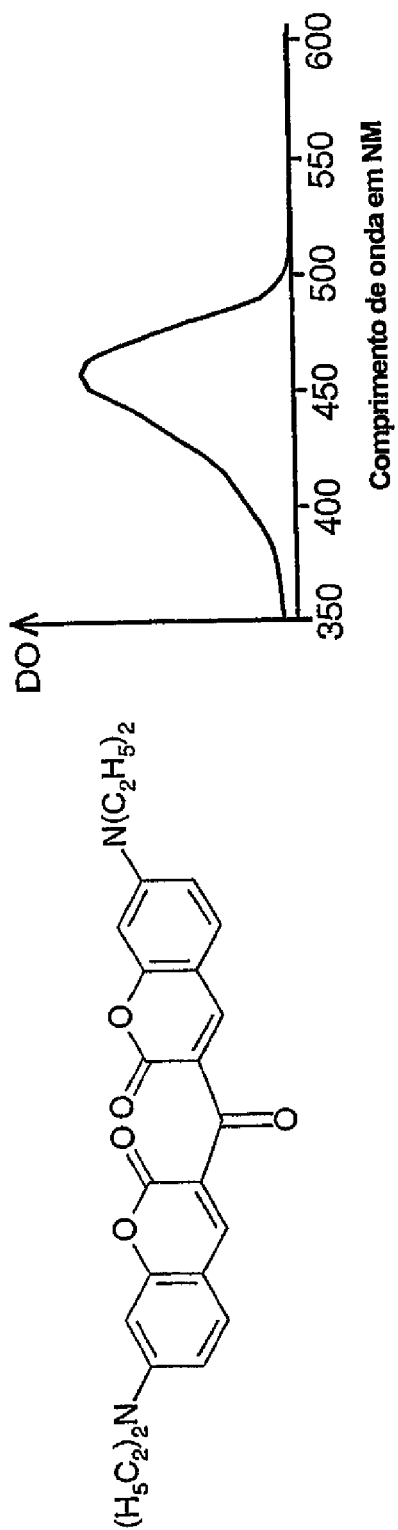


FIG. 2(cont .)

3,3'-carbonyl-bis(7-dietilaminocoumarin)



Canforquinona

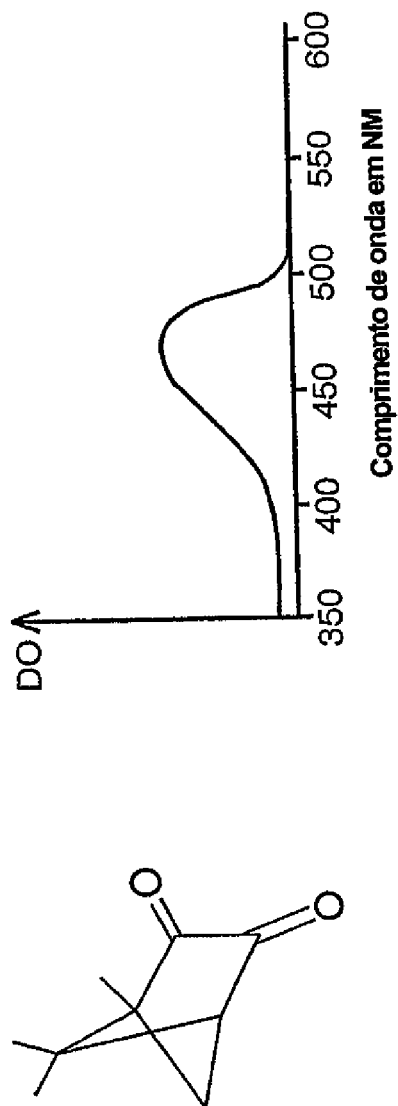


FIG. 3

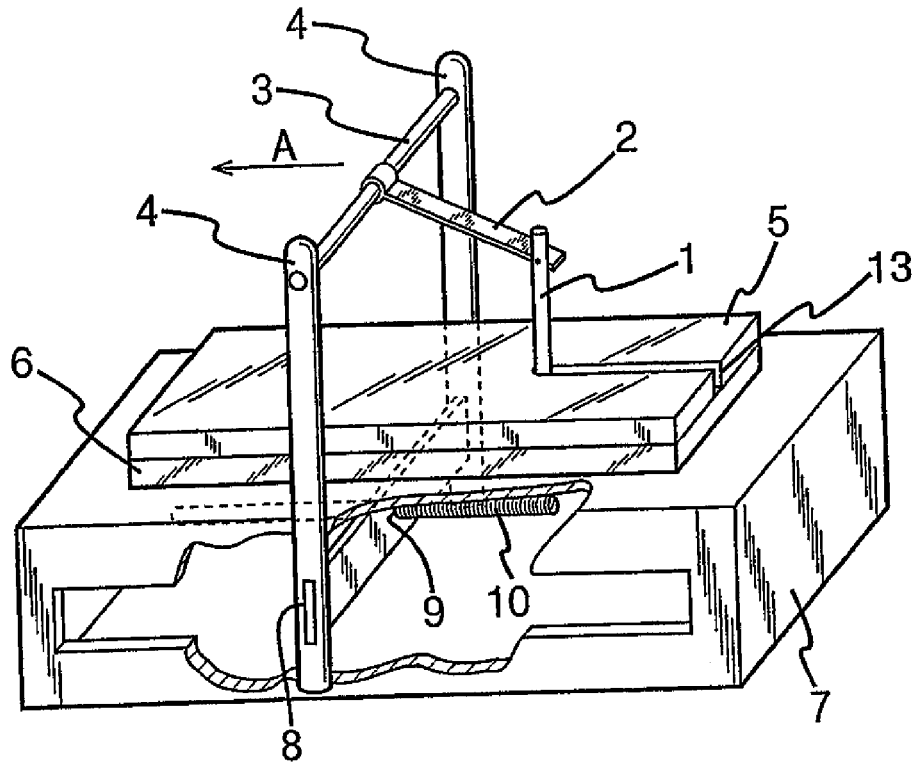
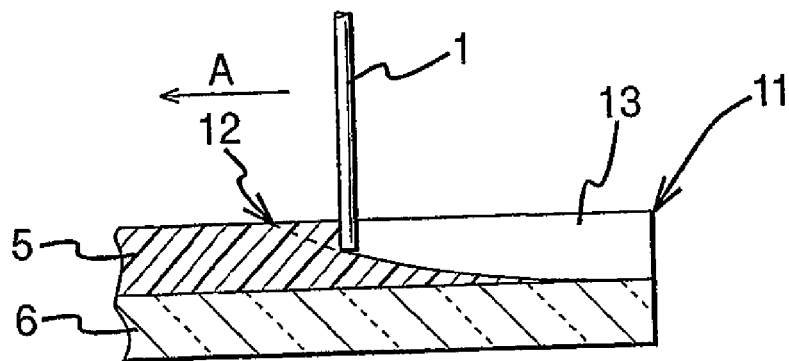


FIG. 4



RESUMO

“COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO ARQUITETÔNICA
AUTO- OXIDÁVEL”

A invenção refere-se a uma composição de revestimento
5 arquitetônica auto-oxidável adequada para aplicação a superfícies encontradas
em ou ao redor de edifícios em temperaturas ambientes e em luz do dia
natural por usuários não sofisticados não tendo proteção respiratória em a
auto-oxidação da superfície da composição é promovida por uma combinação
de concentrações baixas de íons de metal (especialmente manganês ou
10 vanádio) e pelo menos um fotoiniciador. A composição evita a necessidade de
se usar mais que quantidades traço de íons de cobalto que são carcinogênicos
e ainda alcança taxas adequadamente rápidas de auto-oxidação.
Preferivelmente, o uso de cobalto é evitado também. O uso de baixas
concentrações dos outros íons de metal reduz a descoloração das composições
15 freqüentemente para níveis abaixo dos que são alcançados usando-se
promotores de cobalto convencionais. Ela também melhora o brilho.
Também, uma modificação em que a auto-oxidação da superfície é
promovida por uma combinação de um fotoiniciador e quantidades traço de
íons cobalto na ausência de outros íons de metal de promoção de auto-
20 oxidação de superfície. Finalmente, um método para aplicação dos
revestimentos auto-oxidáveis a superfícies sob temperaturas ambientes em
que eles são submetidos a luz do dia natural ou irradiação de baixa energia
similar.