

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2010.03.09	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2009.03.12 EP 09154991	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2012.01.18	(72) Inventor(es):	
(45) Data e BPI da concessão: 2013.05.15 105/2013	HANS-WERNER SCHMIDT	DE
	HARM WIESE	DE
	ARNO TUCHBREITER	DE
	ROELOF BALK	DE
	ALEXANDRE TERRENOIRE	DE
	(74) Mandatário:	
	MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA	
	RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **LIGANTES PARA REVESTIMENTOS COM UMA GRANDE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO É RELATIVA A LIGANTES À BASE DE DISPERSÕES POLIMÉRICAS E DE BISAMIDAS DO ÁCIDO TEREFTÁLICO COM UMA GRANDE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA, E A SUA UTILIZAÇÃO EM FORMULAÇÕES, EM PARTICULAR NO CASO DOS REVESTIMENTOS DA MADEIRA.

RESUMO

"LIGANTES PARA REVESTIMENTOS COM UMA GRANDE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA"

A presente invenção é relativa a ligantes à base de dispersões poliméricas e de bisamidas do ácido tereftálico com uma grande permeabilidade ao vapor de água, e a sua utilização em formulações, em particular no caso dos revestimentos da madeira.

DESCRIÇÃO

"LIGANTES PARA REVESTIMENTOS COM UMA GRANDE PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA"

A presente invenção é relativa a ligantes à base de dispersões poliméricas e de bisamidas do ácido tereftálico com uma grande permeabilidade ao vapor de água, e a sua utilização em formulações, em particular no caso dos revestimentos da madeira.

Os requisitos importantes dos sistemas de revestimento são, por um lado, uma boa resistência à água e, por outro, uma suficiente permeabilidade ao vapor de água. A resistência à água significa aumentar a resistência do revestimento à absorção de água, pois a água leva a um amolecimento do revestimento e a uma perda da aderência no substrato, e faz com que este fique assim sujeito à penetração da água. No entanto, uma boa resistência à água deverá impedir que isto aconteça. Se mesmo assim aparecer humidade no substrato, uma suficiente permeabilidade do revestimento ao vapor de água deverá garantir uma ressecagem rápida do substrato. Portanto, a absorção de água e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) deverão estar numa relação equilibrada (ver H. Künzel, *Beurteilung des Regenschutzes von Aussenbeschichtungen*, Institut für Bauphysik der Fraunhofer-Gesellschaft, Mitteilung 18, 1978). Se os revestimentos tiverem por base ligantes aquosos, como dispersões poliméricas, então é muito significativa a PVA da película de dispersão em interação com a sua resistência à água.

De modo a atingir uma boa resistência à água e assim uma boa resistência às intempéries por parte do revestimento,

desenvolve-se geralmente os ligantes aquosos de modo a basearem-se preferencialmente em monómeros hidrófobos e a conterem baixos teores de componentes hidrófilos. No entanto, muitas vezes verifica-se que os sistemas hidrófilos mostram numa comparação direta uma maior PVA do que os hidrófobos. A absorção de água dos sistemas hidrófilos é em todo o caso superior. No caso dos revestimentos da madeira, emprega-se por isso preferencialmente sistemas hidrófobos, por em particular este material apresentar, devido à composição química - consoante o tipo - uma elevada sensibilidade à água e ser suscetível ao ataque por microrganismos, em particular no caso de um teor de humidade na madeira > 20%.

Será assim desejável ligantes com uma resistência à água muito boa e ao mesmo tempo com uma elevada PVA, de modo a garantir uma ressecagem rápida do substrato após o revestimento e impedindo-se a retenção de humidade sob o revestimento (J. Heinz, *Holzschutz*, ROTO Fachbibliothek, Vol. 2, 1998, Wegra Verlag e J. Sell et al., *Werkstoff Holz*, Spektrum der Wissenschaft, N.º 4 (1997) 86 - 89).

A PVA nos esmaltes de madeira pode ser primeiramente ajustada pela escolha do ligante e pela espessura da camada seca. Quanto maior for a espessura da camada, menor será a PVA. É feita a distinção entre esmaltes de camada fina e esmaltes de camada espessa. No caso de esmaltes de camada fina, são característicos uma baixa viscosidade e um baixo teor de sólidos (< 30%). Com este tipo de materiais, ajusta-se espessuras da camada seca até 25 µm com três aplicações. Esmaltes de camada espessa são esmaltes com um grande teor de ligantes e de grande viscosidade. Procura-se espessuras de camada seca de até 120 µm. Os dois tipos de esmalte têm em comum o teor muito elevado de ligantes. A

escolha dos ligantes tem por isso uma influência decisiva na PVA. Quanto mais polar for o ligante, maior será a PVA.

Os emulsionantes, pigmentos e aditivos influenciam a PVA apenas ligeiramente em comparação com o ligante. Também neste caso se aplica que quanto mais polar maior a PVA.

O DE 44 39 457 revela dispersões poliméricas aquosas como meios de revestimento, contendo um polímero A disperso, que pode ser obtido pela polimerização em emulsão aquosa por radicais em duas etapas consecutivas com diferente composição monomérica e apresentando grupos ureido e contendo um composto de polialdeído.

O EP 0 655 481 revela dispersões poliméricas aquosas como ligantes para revestimentos, contendo dispersões aquosas autorreticulantes, contendo pelo menos um polímero de látex macio contendo grupos carbonilo e um polímero de látex duro, bem como pelo menos uma hidrazida do ácido carboxílico polifuncional.

O EP 0 697 423 revela um polímero aquoso como meio de revestimento da madeira, contendo uma di-hidrazida de um ácido carboxílico.

A presente invenção teve por objetivo disponibilizar ligantes à base de dispersões poliméricas aquosas com uma resistência à água muito boa e, ao mesmo tempo, com uma permeabilidade ao vapor de água melhorada.

Descobriu-se de forma surpreendente que as dispersões poliméricas, que contêm as bisamidas do ácido tereftálico com a fórmula geral I como aditivos, distinguem-se, relativamente aos ligantes do estado da técnica, com uma estabilidade coloidal equiparável nas dispersões nas

formulações como tintas de dispersão, por uma maior permeabilidade ao vapor de água.

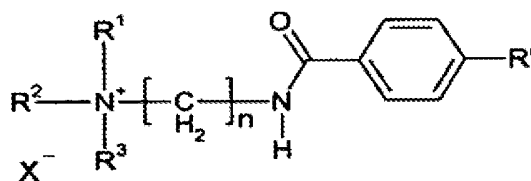
Há muito que se sabe que os compostos aromáticos e alifáticos com unidades de amida e/ou de ureia são capazes de se agrupar num solvente através de interações intermoleculares não covalentes, na forma de agregados supramoleculares anisotrópicos, como, por exemplo, na forma de estruturas em faixa, em bastonete, em fibra [Weiss, R. G.; Terech, P. *Molecular Gels: Materials with self-assembled fibrillar networks*; Springer: Dordrecht, Neth.; 2006]. Uma grande parte dos sistemas descritos na literatura mostra este comportamento apenas no caso de solventes orgânicos e sobretudo apolares [a) Terech, P; Weiss, R. G. *Low molecular mass gelators of organic liquids and the properties of their gels. Chem Rev.* 1997, 97, 3133.; b) Sangeetha, N. M.; Maitra, U. *Supramolecular gels: functions and uses. Chem Soc. Rev.* 2005, 34, 821; c) Hanabusa, K. *Development of organogelators based on supramolecular chemistry. Springer Series in Materials Science (Macromolecular Nanostructured Materials)* 2004, 78, 118-137; d) van Esch, J. H.; Feringa, B. L. *New functional materials based on self-assembling organogels: from serendipity towards design. Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 2263]. Nos últimos anos, foram contudo feitos grandes esforços no sentido de desenvolver classes de substâncias estruturalmente aparentadas adequadas a solventes aquosos. Os hidrogelificantes com isso descobertos também têm normalmente uma ou mais unidades de amida e/ou de ureia [a) Estroff, L. A.; Hamilton, A. D. *Water Gelation by Small Organic Molecules, Chem. Rev.* 2004, 104, 1201; b) de Loos, M.; Feringa, B. L.; van Esch, J. H. *Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels. Eur. J. Org. Chem.* 2005, 3615].

Sabe-se que as besamidas podem ser empregues como dispersor de pigmentos (JP 9272811-A), como desmulsificador em emulsões de água em óleo (US 5,117,058) e como reguladores do comprimento de cadeia em reações poliméricas (DE-A 4040468, DE-A 4040469).

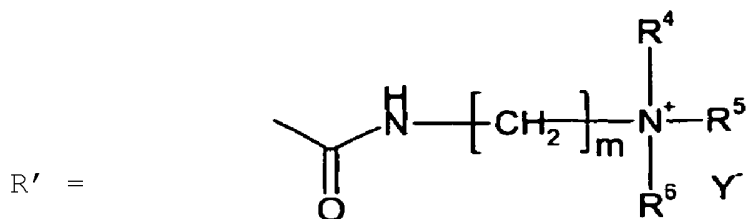
O emprego dos compostos conhecidos até à data em dispersões poliméricas aquosas leva em todo o caso a instabilidade e à formação de coágulos - o que se deve à incompatibilidade destes compostos anfifílicos com o sistema de estabilização das dispersões poliméricas.

No entanto, descobriu-se agora de forma surpreendente que as bisamidas referidas no início não só são compatíveis com as dispersões poliméricas aquosas, como também levam à melhoria referida da PVA.

Um primeiro objeto da presente invenção consiste em dispersões poliméricas aquosas P contendo 0,1 a 10% em peso, de preferência 1 a 5% em peso, dos aditivos com a Fórmula geral I



em que R^1 a $\text{R}^6 = \text{H}$, $\text{C}_1\text{-C}_n\text{-alquilo}$, podendo R^1 a R^6 ser por sua vez iguais ou diferentes



X, Y = Cl, Br, I

e n, m = 1 - 8

podendo obter-se a dispersão polimérica aquosa através da polimerização em emulsão aquosa por radicais de uma mistura monomérica, contendo

- a) 45 a 70 partes de peso de pelo menos um monómero, cujo homopolímero apresenta uma temperatura de transição vítrea $T_g < 20^\circ\text{C}$,
- b) 30 a 55 partes de peso de pelo menos um monómero, cujo polímero apresenta uma temperatura de transição vítrea $T_g > 50^\circ\text{C}$, e
- c) 0 a 30 partes de peso de outros monómeros.

As dispersões poliméricas aquosas de acordo com a invenção adequam-se como composições ligantes à formulação de tintas de dispersão com elevada permeabilidade ao vapor de água.

Por conseguinte, outro objeto da presente invenção diz respeito à utilização de uma dispersão polimérica aquosa, como anteriormente definido, como composição ligante em tintas e vernizes, em particular no caso dos revestimentos da madeira, bem como tintas e vernizes contendo a composição ligante de acordo com a invenção. Outro objeto da invenção é um meio de revestimento da madeira contendo a dispersão polimérica de acordo com a invenção.

Preferencialmente, o ligante apresenta uma temperatura filmógena mínima inferior a 10°C .

A temperatura de transição vítrea T_g significa o valor limite da temperatura de transição vítrea de acordo com G. Kanig (*Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere*, Vol. 190, pág. 1, fórmula 1) com peso molecular crescente; a mesma é determinada pelo processo de DSC (*Differential Scanning Colorimetry*, 20 k/min, *midpoint*). Os valores T_g para os homopolímeros da maior parte dos monómeros são

conhecidos e encontram-se apresentados, por exemplo, em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Weinheim, 1991, Vol. 5, Vol. A21, Pág. 169; outras fontes de temperaturas de transição vítrea de homopolímeros são, por exemplo, J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 1.^a Ed., J. Wiley, Nova Iorque 1966, 2.^a Ed. J. Wiley, Nova Iorque 1975, e 3.^a edição J. Wiley Nova Iorque 1989.

Os polímeros contidos nos ligantes são compostos por 45 a 70 partes de peso, de preferência 50 a 65 partes de peso, dos monómeros a). Os monómeros apropriados a) são, por exemplo, C₃-C₁₀-olefinas ramificadas e não ramificadas insaturadas de forma etilénica, acrilatos de C₁-C₁₀-alquilo, metacrilatos de C₅-C₁₀-alquilo, (met)acrilatos de C₅-C₁₀-cicloalquilo, maleinatos de C₁-C₁₀-dialquilo e/ou fumaratos de C₁-C₁₀-dialquilo. Prefere-se a utilização dos monómeros a), cujos homopolímeros apresentam temperaturas de transição vítrea inferiores a 0°C. Particularmente preferidos como monómeros a) são acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de sec.-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, ou acrilato de 2-propil-heptilo. Os mesmos são empregues individualmente ou na forma de misturas.

Os homopolímeros dos monómeros b) têm uma temperatura de transição vítrea > 50° e preferencialmente > 80°, como, por exemplo, estireno, α-metilestireno, o-viniltolueno ou p-viniltolueno, cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, bem como ésteres de (C₁-C₄)-alquilo ou ésteres de (C₁-C₄)-cicloalquilo do ácido metacrílico, como, por exemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de ciclo-hexilo, metacrilato de isobornilo e metacrilato de terc.-butilo. São empregues individualmente

ou em misturas em quantidades de 30 a 55 partes de peso, e preferencialmente de 35 a 50 partes de peso.

Os polímeros ligantes de acordo com a invenção podem ainda conter, como monómeros c), monómeros insaturados de forma etilénica, que podem formar grupos aniónicos. Estes grupos tratam-se preferencialmente de grupos carboxilato, fosfonato ou sulfonato. Os monómeros c) preferidos são ácidos alquilsulfónicos ou arilsulfónicos insaturados de forma monoetilénica, tais como ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido vinilbenzenossulfónico, ácido acrilamidoetanossulfónico, ácido acrilamidopropanossulfónico, (met)acrilato de 2-sulfoetilo, (met)acrilato de sulfopropilo, bem como ácidos C₃-C₈-carboxílicos α,β -insaturados, ácidos C₄-C₈-dicarboxílicos α,β -insaturados ou os seus anidridos, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido fumárico, ácido maleico, anidrido do ácido maleico, ácido itacónico e anidrido do ácido itacónico, bem como sais de metais alcalinos ou sais de amónio dos referidos monómeros, em particular os seus sais de sódio.

Além disso, será possível empregar como monómeros c) as amidas e os ésteres de hidroxialquilo dos ácidos C₃-C₆-carboxílicos α,β -insaturados, com particular preferência acrilamida, metacrilamida, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo ou monoacrilato de 1,4-butanodiol.

Outros monómeros c) apropriados são N-vinilpirrolidona, N-(2-metacriloiloxietil)-etilenourea, N-(2-acriloiloxietil)-etilenourea, acrilato de 2-acetoacetoxietilo, metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, diacetonoacrilamida.

É possível empregar os monómeros c) individualmente ou também em combinações de, por exemplo, ácidos e amidas.

A par dos referidos monómeros a), b) e c), os polímeros ligantes de acordo com a invenção também podem conter outros monómeros, de modo a conferir às respectivas massas de revestimento uma maior resistência. Estes monómeros apresentam normalmente pelo menos um grupo epóxi ou pelo menos duas ligações duplas insaturadas de forma etilénica não conjugadas. Os exemplos disto são monómeros apresentando dois radicais vinilo, monómeros apresentando dois radicais vinilideno, bem como monómeros apresentando dois radicais alcenilo. Neste caso, são particularmente vantajosos os diésteres de álcoois bivalentes com ácidos monocarboxílicos insaturados de forma α,β -monoetilénica, dentre os quais se prefere o ácido acrílico e o ácido metacrílico. Os exemplos destes monómeros apresentando duas ligações duplas insaturadas de forma etilénica não conjugadas são diacrilatos e dimetacrilatos de alquilenoglicol, tais como diacrilato de etilenoglicol, diacrilato de 1,2-propilenoglicol, diacrilato de 1,3-propilenoglicol, diacrilato de 1,3-butilenoglicol, diacrilatos de 1,4-butilenoglicol, diacrilato de 1,6-hexanoglicol e dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de 1,2-propilenoglicol, dimetacrilato de 1,3-propilenoglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenoglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenoglicol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiglicol, bem como divinilbenzeno, metacrilato de vinilo, acrilato de vinilo, metacrilato de alilo, acrilato de alilo, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, acrilato de ciclopentadienilo, cianurato de trialilo ou isocianurato de trialilo. Outros exemplos destes monómeros são os monómeros também contendo grupos siloxano, como os viniltrialcoxissilanos, como, por exemplo, viniltrimetoxissilano, viniltriethoxissilano,

alquilvinildialcoxissilanos ou
(met)acriloxialquiltrialcoxissilanos, por exemplo,
(met)acriloxietiltrimetoxissilano,
(met)acriloxipropiltrimetoxissilano. Os referidos monómeros
podem ser empregues em quantidades de 0,05 a 1,
preferencialmente de 0,05 a 0,5 partes de peso, em relação
a 100 partes de peso de monómeros a) mais b).

Produz-se as bisamidas do ácido tereftálico empregues como
aditivos através da transformação de halogenetos do ácido
tereftálico com (N,N-dialquilamino)-alquilaminas na relação
molar de 1:2, preferencialmente em tetra-hidrofurano (THF)
ou misturas de THF e de outros solventes orgânicos, como o
diclorometano, à temperatura ambiente. No entanto, também é
possível realizar a reação em substância ou noutros
solventes ou misturas de solventes sem teor de THF, por
exemplo, em tolueno, acetona, diclorometano ou clorofórmio.
Preferencialmente, emprega-se os aditivos em quantidades de
0,1 a 10% em peso, com particular preferência de 1 a 5% em
peso.

Preferencialmente, adiciona-se pelo menos um aditivo com a
Fórmula geral I antes, durante ou após a polimerização.

As dispersões poliméricas aquosas empregues como ligantes
de acordo com a invenção são realizadas através da
polimerização em emulsão por radicais dos referidos
monómeros a) a c) na presença de 0,1 a 0,5% em peso,
preferencialmente de 0,1 a 0,4% em peso e, em particular,
0,1 a 0,3% em peso, por sua vez em relação à quantidade dos
monómeros a) e b), de pelo menos um iniciador de
polimerização radical.

Como iniciadores de polimerização radicais entram em linha
de conta todos os que são capazes de desencadear uma

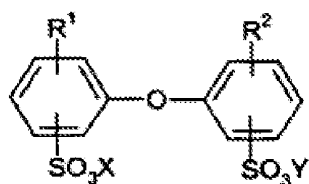
polimerização em emulsão aquosa radical. Pode tratar-se tanto de peróxidos, hidroperóxidos, por exemplo, peroxidissulfatos de metais alcalinos, como também de azocompostos. Também se emprega sistemas combinados, compostos por pelo menos um redutor orgânico e pelo menos um peróxido e/ou hidroperóxido, como, por exemplo, hidroperóxido de terc.-butilo com o sal de sódio do ácido hidroximetanossulfônico, peróxido de hidrogénio com ácido ascórbico ou peroxidissulfato de sódio com dissulfito de sódio. Os sistemas combinados preferidos contêm ainda uma reduzida quantidade de um composto metálico solúvel no meio de polimerização, cujo componente metálico pode aparecer em vários níveis de valência, como, por exemplo, ácido ascórbico/sulfato ferroso/peróxido de hidrogénio, onde se emprega em vez do ácido ascórbico também com frequência o sal de sódio do ácido hidroximetanossulfínico, sulfito de sódio, hydrogenossulfito de sódio ou bissulfito de sódio e, em vez de peróxido de hidrogénio, hidroperóxido de terc.-butilo ou peroxidissulfatos alcalinos e/ou peroxidissulfato de amónio. Em vez de um sal ferroso hidrossolúvel, emprega-se com frequência uma combinação de sais de ferro e de vanádio hidrossolúveis. Os iniciadores preferidos são os sais de amónio ou de metais alcalinos de peroxossulfatos ou de peroxidissulfatos, em particular peroxidissulfato de sódio ou de potássio.

Na produção dos polímeros ligantes de acordo com a invenção, emprega-se eventualmente, a par das substâncias de atividade superficial usuais para uma polimerização em emulsão, pelo menos um emulsionante não iónico em quantidades preferencialmente de 0,5 a 10% em peso, em particular de 1 a 8% em peso, e, com particular preferência, de 2 a 4% em peso, por sua vez em relação à quantidade monomérica total. Os emulsionantes não iónicos que podem ser empregues são emulsionantes aromáticos ou

alifáticos não iônicos, como, por exemplo, monoalquilfenóis, dialquilfenóis e trialquilfenóis etoxilados (grau de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), etoxilatos de álcoois de cadeia longa (grau de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₈-C₃₆), bem como copolímeros em bloco de óxido de polietileno/óxido de polipropileno. Preferencialmente, emprega-se etoxilatos de alcanóis de cadeia longa (radical alquilo C₁₀-C₂₂), de grau de etoxilação médio 10 a 50) e dentre estes com particular preferência aqueles com um radical C₁₂-C₁₈-alquilo linear e com um grau de etoxilação médio de 10 a 50 como emulsionantes únicos não iônicos.

Outros emulsionantes que podem ser empregues são preferencialmente de natureza aniônica. A estes pertencem os sais alcalinos e os sais de amónio de sulfatos de alquilo (radical alquilo: C₈-C₁₂), de semiésteres do ácido sulfúrico de alcanóis etoxilados (grau de EO: 2 a 50, radical alquilo: C₁₂ a C₁₈) e de alquilfenóis etoxilados (grau de EO: 3 a 50, radical alquilo: C₄-C₉), de ácidos alquilsulfônicos (radical alquilo: C₁₂-C₁₈) e de ácidos alquilarilsulfônicos (radical alquilo: C₉ a C₁₈). Outros emulsionantes apropriados encontram-se em Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, volume XIV/1, *Makromolekulare Stoffe*, Georg-Thieme Verlag, Estugarda, 1961, páginas 192-208).

As substâncias de atividade superficial aniônicas preferidas são também os compostos com a seguinte fórmula geral



em que R^1 e R^2 significam hidrogénio ou C_4 - C_{24} -alquilo e não são ao mesmo tempo hidrogénio, e X e Y podem ser iões de metais alcalinos e/ou iões de amónio. Na Fórmula I, R^1 e R^2 significam preferencialmente radicais alquilo lineares ou ramificados com 6 a 18 átomos de C ou hidrogénio, e em particular com 6, 12 e 16 átomos de C, em que R^1 e R^2 não são os dois ao mesmo tempo hidrogénio. X e Y são preferencialmente sódio, potássio ou amónio, sendo dada particular preferência a sódio. Particularmente vantajosos são os compostos I, em que X e Y são sódio, R^1 é um radical alquilo ramificado com 12 átomos de C e R^2 é hidrogénio ou é igual a R^1 . Com frequência, emprega-se misturas técnicas, que apresentam um teor de 50 a 90% em peso do produto monoalquilado, como, por exemplo, Dowfax® 2A1 (nome de marca da Dow Chemical Company). Os compostos são em geral conhecidos, por exemplo, do US-A 4,269,749 e podem ser obtidos no mercado.

Outros emulsionantes apropriados encontram-se, por exemplo, em Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Volume 14/1, *Makromolekulare Stoffe*, Georg Thieme Verlag, Estugarda, 1961, pág. 192 a 208.

Os emulsionantes apropriados podem ser obtidos no mercado, por exemplo, com os nomes de marca Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten® I-SC, Lumiten® E 3065, Disponil® FES 77, Lutensol® AT 18, Steinapol® VSL, Emulphor® NPS 25.

Além disso, é possível empregar coloides protetores adequados, como, por exemplo, copolímeros contendo álcoois polivinílicos, derivados de celulose ou vinilpirrolidona. Uma descrição expressa de outros coloides protetores apropriados encontra-se em Houben-Weyl, *Methoden der*

Organischen Chemie, Vol. 14/1, *Makromolekulare Stoffe*, Georg-Thieme-Verlag, Estugarda, 1961, pág. 411-420. A quantidade total de substâncias de atividade superficial perfaz usualmente até 30% em peso, preferencialmente 0,5 a 10% em peso e, com particular preferência, 2 a 6% em peso, em relação aos monómeros a polimerizar.

É possível ajustar o peso molecular dos polímeros através da adição de baixas quantidades, normalmente até 2% em peso, em relação aos monómeros a polimerizar, de uma ou mais substâncias reguladoras do peso molecular, como, por exemplo, tiocompostos orgânicos ou álcoois alílicos. Prefere-se contudo os polímeros produzidos na ausência desses compostos.

A polimerização em emulsão pode ser realizada tanto em contínuo como também pelo processo descontínuo, preferencialmente por um processo semicontínuo. Neste caso, é possível juntar os monómeros a polimerizar em contínuo, inclusive por etapas ou gradientes, à preparação de polimerização. Prefere-se um processo de alimentação com tempos de alimentação curtos, ou seja, os monómeros são doseados, preferencialmente na forma de emulsão aquosa, à preparação de reação num período de 1 a 4 horas, preferencialmente de 1,5 a 3 horas.

A par do modo de produção sem saturação, é possível, para o ajuste da granulometria das partículas poliméricas, que a polimerização em emulsão tenha lugar pelo processo de látex saturado ou na presença de um látex saturado produzido *in situ*. Os processos para este fim são conhecidos e podem ser retirados do estado da técnica (ver o EP-B 40 419 e *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., Nova Iorque, 1966, pág. 847).

Assim, o estado da técnica recomenda, no processo de alimentação, deitar uma dispersão polimérica saturada de partículas finas definida no recipiente de polimerização e em seguida polimerizar os monómeros na presença da saturação. Neste caso, as partículas poliméricas de saturação atuam como "germes de polimerização" e separam a formação de partículas poliméricas e o crescimento das partículas poliméricas. Durante a polimerização em emulsão é possível adicionar mais dispersão de saturação. Deste modo, atinge-se grandes distribuições granulométricas das partículas poliméricas, com frequência desejáveis em particular nas dispersões poliméricas com um elevado teor de sólidos (ver o DE-A 42 13 965). Em vez da adição de um látex de saturação definido, este também pode ser gerado *in situ*. Para isso, sujeita-se por exemplo uma parte dos monómeros e do iniciador em conjunto com o emulsionante e aquece-se para a temperatura de reação, originando-se um látex de partículas relativamente finas. Em seguida, realiza-se no mesmo recipiente de polimerização a polimerização propriamente dita pelo processo de alimentação (ver também o DE-A 42 13 965).

O modo como se doseia o iniciador da polimerização em emulsão não é crítico. É possível deitar o iniciador tanto na totalidade no recipiente de polimerização como também, em função do seu consumo, no decorrer da polimerização em emulsão em contínuo ou gradualmente. O procedimento depende tanto da natureza química do iniciador como da temperatura de polimerização e pode ser selecionado pelo especialista em função do necessário. Prefere-se uma dosagem contínua ou por etapas na preparação de reação.

A pressão de polimerização e a temperatura de polimerização são também secundárias. Normalmente trabalha-se a temperaturas entre a temperatura ambiente e os 120°C,

preferencialmente a temperaturas de 50 a 95°C e, com particular preferência, entre 70 e 90°C.

A seguir à reação de polimerização propriamente dita, é normalmente necessário produzir as dispersões poliméricas aquosas de acordo com a invenção em grande medida isentas de portadores odoríferos, tais como monómeros residuais e outros componentes voláteis orgânicos. Isto pode ser conseguido de modo de si conhecido a nível físico através da remoção por destilação (em particular através da destilação de vapor de água) ou através de remoção com um gás inerte.

A redução dos monómeros residuais pode ainda ter lugar a nível químico através da pós-polimerização por radicais, em particular com a atuação de sistemas de iniciadores redox, como apresentados nos DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 e DE-A 44 35 422. Como oxidantes para a pós-polimerização de iniciação redox adequam-se em particular peróxido de hidrogénio, hidroperóxido de terc.-butilo, hidroperóxido de cumeno ou sulfatos de peróxido alcalino. Os redutores adequados são dissulfito de sódio, hidrogenossulfito de sódio, ditionito de sódio, hidroximetanossulfinato de sódio, ácido formamidinossulfínico, bissulfito de acetona (= o produto de adição de hidrogenossulfito de sódio a acetona), ácido ascórbico ou compostos de açúcar redutores, ou mercaptanos hidrossolúveis, como mercaptoetanol. Realiza-se a pós-polimerização com o sistema de iniciadores redox numa gama de temperaturas de 10 a 100°C, preferencialmente 20 a 90°C. É possível adicionar os parceiros redox à dispersão de forma independente uns dos outros na totalidade, por porções ou de modo contínuo durante um período de tempo de 10 minutos a 4 horas. De modo a melhorar a ação de pós-polimerização dos sistemas de iniciadores redox, também é possível adicionar à dispersão

sais solúveis de metais de valência variável, como os sais de ferro, de cobre ou de vanádio. Com frequência, também se adiciona formadores de complexos que mantêm os sais metálicos sob as condições de reação em solução.

A dispersão polimérica é ao fim neutralizada com uma base, como hidróxidos de metais alcalinos ou de metais alcalinoterrosos, óxidos de metais alcalinoterrosos ou aminas voláteis ou não voláteis. Às aminas não voláteis pertencem em particular as diaminas ou poliaminas etoxiladas, como, por exemplo, as disponíveis no mercado com os nomes Jeffamine[®] (Texaco Chemical Co.).

É possível adicionar os aditivos de acordo com a invenção com a Fórmula geral I antes, durante ou após a polimerização, seja na forma de substância pura ou na forma de solução aquosa. Preferencialmente são adicionados após a polimerização propriamente dita.

Os polímeros ligantes de acordo com a invenção apresentam normalmente temperaturas filmógenas mínimas abaixo dos 10°C, preferencialmente abaixo dos 5°C e, com particular preferência, < 3°C. As granulometrias médias determinadas por difusão da luz das partículas poliméricas contidas nas dispersões ligantes encontram-se preferencialmente entre 50 e 300 nm, com particular preferência entre 50 e 200 nm.

A transmissão da luz (ver abaixo) das dispersões encontra-se normalmente entre 40 e 95%, preferencialmente entre 50 e 95%. Está relacionada dentro de valores amplos com a granulometria das partículas dispersas, ou seja, quanto maior for o valor TD (transmissão da luz de uma amostra a 0,01% em peso), menor será o diâmetro das partículas dispersas.

As formulações de tintas e vernizes podem conter, a par das composições ligantes, outros aditivos, como usuais em tintas e vernizes à base de dispersões poliméricas aquosas. A estes pertencem pigmentos, substâncias de carga, outras substâncias auxiliares e eventualmente polímeros filmógenos adicionais.

Os pigmentos apropriados são, por exemplo, pigmentos brancos inorgânicos, como dióxido de titânio, preferencialmente na forma rutilo, sulfato de bário, óxido de zinco, sulfureto de zinco, carbonato de chumbo básico, trióxido de antimónio, litozona (sulfureto de zinco + sulfato de bário) ou pigmentos de cor, por exemplo, óxidos de ferro, negro de carbono, grafite, amarelo de zinco, verde de zinco, azul ultramarino, preto de manganês, preto de antimónio, violeta de manganês, azul parisiense ou acetoarsenito de cobre. A par dos pigmentos inorgânicos, as tintas de dispersão de acordo com a invenção podem ainda conter pigmentos de cor orgânicos, como, por exemplo, sépia, goma-guta, castanho de Cassel, vermelho de toluidina, vermelho para, amarelo Hansa, índigo, azocorantes, antraquinoides e corantes indigoides, bem como dioxazina, pigmentos de quinacridona, de ftalocianina, de isoindolinona e de complexos metálicos. Também são adequados os pigmentos brancos sintéticos com inclusões de ar para aumentar a difusão da luz, como as dispersões Rhopaque®.

As substâncias de carga apropriadas são, por exemplo, alumossilicatos, como feldspatos, silicatos, como caulina, talco, mica, magnesita, carbonatos alcalinoterrosos, como carbonato de cálcio, por exemplo, na forma de calcita ou greda, carbonato de magnésio, dolomita, sulfatos alcalinoterrosos, como sulfato de cálcio, e dióxido de silício. Nas tintas e vernizes prefere-se naturalmente

substâncias de carga de partículas finas. É possível empregar as substâncias de carga como componentes individuais. Na prática, deram provas contudo em particular as misturas de substâncias de carga, como, por exemplo, carbonato de cálcio, caulina, carbonato de cálcio/talco. As tintas e os vernizes brilhantes apresentam normalmente apenas baixas quantidades de substâncias de carga muito finas ou não contêm substâncias de carga.

Também é possível empregar as substâncias de carga de partículas finas para aumentar a força de cobertura e/ou para economizar pigmentos brancos. Para ajustar a força de cobertura da matiz e da profundidade de cor, emprega-se preferencialmente misturas de pigmentos de cor e substâncias de carga.

Às substâncias auxiliares usuais também pertencem, a par dos emulsionantes empregues na polimerização, reticulantes ou dispersores, tais como polifosfatos de sódio, de potássio ou de amónio, sais de metais alcalinos e sais de amónio de copolímeros de anidrido do ácido acrílico ou do ácido maleico, polifosfonatos, como sódio do ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico, e sais do ácido naftalinossulfónico, em particular os respetivos sais de sódio.

Outras substâncias auxiliares apropriadas são agentes de controlo da fluidez, antiespumantes, biocidas e espessantes. Os espessantes apropriados são, por exemplo, espessantes associativos, como os espessantes de poliuretano. A quantidade do espessante é preferencialmente inferior a 1% em peso, com particular preferência inferior a 0,6% em peso, em relação ao teor de sólidos da tinta/do verniz.

O teor dos pigmentos pode ser descrito pela concentração de volume de pigmentos (CVP). A CVP descreve a relação do volume de pigmentos (V_P) e de substâncias de carga (V_F) para o volume total, composto pelos volumes de ligantes (V_B), pigmentos e substâncias de carga de uma película de revestimento seca em percentagem: $CVP = (V_P + V_F) \times 100 / (V_P + V_F + V_B)$ (ver Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4.^a edição, volume 15, pág. 667). É possível classificar as tintas e os vernizes com base na CVP por exemplo da seguinte forma:

Tinta interior de grande enchimento, resistente à lavagem, branco/mate

cerca ≥ 85

Tinta interior, resistente à abrasão, branco/mate

cerca 60-85

Tinta semibrilhante, mate sedoso

cerca 30-60

Tinta semibrilhante, brilhante sedoso

cerca 25-35

Tinta muito brilhante

cerca 15-25

Tinta para fachadas exteriores, branco

cerca 45-55

Laca transparente

0

As tintas e os vernizes de acordo com a invenção podem encontrar-se, por exemplo, na forma de um sistema não pigmentado (laca transparente) ou de um sistema pigmentado.

As tintas e os vernizes produzidos a partir dos meios de pintura de acordo com a invenção distinguem-se por uma elevada resistência à água e, ao mesmo tempo, por uma boa PVA com uma boa aderência. Os referidos tintas e vernizes

apresentam ainda em geral uma elevada flexibilidade e uma reduzida rotura que lhes permite, por exemplo, a adaptação a um substrato de trabalho.

Os exemplos seguidamente indicados deverão descrever a invenção sem a limitarem.

Exemplos

Análise

A granulometria (valor médio Z) das partículas poliméricas foi determinada através de difusão da luz dinâmica numa dispersão a 0,01% em peso nos 23°C através de um Autosizer IIC da Malvern Instruments, Inglaterra. É indicado o diâmetro médio da avaliação cumulativa (média z cumulativa) da função de autocorrelação medida.

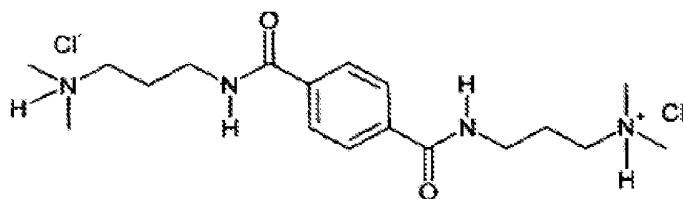
A transmissão da luz (valor TL) foi determinada numa dispersão a 0,01% em peso com uma espessura de camada de 25 mm com luz branca num fotómetro corrente. É realizada a medição em relação à água, a que se atribui um valor TL de 100%.

A determinação da temperatura filmógena mínima (MFT) foi realizada de acordo com *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4.^a edição, Vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim (1980), pág. 17. Como equipamento de medição, empregou-se um Filmbildebank (placa metálica a que se aplica um gradiente de temperatura). A formação de película ocorreu com uma espessura de camada a húmido de 1 mm. Como temperatura filmógena mínima, indica-se a temperatura em que a película começa a escamar.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das películas de dispersão livres foi medida nos 23°C e com 85% de humidade relativa do ar com um equipamento de medição MOCON PERMATRAN-W@3/33, com base no método de gás de suporte de acordo com a ASTM F-1249. As taxas de transmissão medidas foram em seguida convertidas após 98% de humidade relativa do ar, partindo-se do princípio que esta taxa aumenta de forma linear com o aumento da humidade do ar. A PVA das películas foi medida de acordo com a ASTM E 96 / E 96M - 05 com uma estufa climatizada (marca Vötsch VC 7060) nos 23°C e com uma humidade relativa do ar de 98%. Mediu-se por sua vez 3 corpos de teste por amostra. Como sicativo, empregou-se anidrido de cloreto de cálcio e, como vedante, cera parafínica.

A PVA das formulações de revestimento foi testada de acordo com prEN 1062-2 e a ISO DIS 7783. O método descreve o denominado processo Cup, com o qual se determina a PVA por gravimetria. As medições foram realizadas com um caso de humidade de 50% a 93% de humidade relativa do ar e nos 23°C. De cada revestimento testou-se pelo menos 3 amostras paralelas e um valor em branco do substrato também em 3 amostras paralelas. Como substrato, empregou-se cartolina bristol HF branca lisa, tipo A 21717, que pode ser obtida junto da CIT Büro Schule, Hamburgo.

1. Instruções gerais para a produção do composto com a Fórmula geral I



A produção deste grupo de compostos é realizada em analogia com as instruções para o aditivo 1.

Aditivo 1

Dicloreto do ácido tereftálico (13,98 g; 1,0 equivalente) foi dissolvido numa mistura de diclorometano/tetra-hidrofurano (200 mL/50 mL). Sob arrefecimento em banho gélido, juntou-se depois lentamente por gotas 3-N,N-dimetilaminopropilamina (14,07; 2,0 equivalentes). Agitou-se durante 30 min nos 0°C e 2 h à TA. Precipitou-se o composto com hexano (cerca de 400 mL), depois separou-se por filtração com filtro de vidro e secou-se no evaporador rotativo (50-80 mbar, 65°C, 30-45 min). Seguiu-se uma pós-secagem durante a noite sob elevado vácuo à temperatura ambiente.

O composto foi caracterizado por ¹H-NMR (espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica) em sulfóxido de dimetilo-d₆ e com técnicas de análise térmicas (calorimetria diferencial e termogravimetria).

Rendimento: 27,8 g de pó branco fino (99%), ligeiramente higroscópico.

2. Instruções para a produção dos polímeros ligantes

Exemplo 1

Num recipiente de polimerização com agitador e arrefecedor de refluxo deitou-se

201,0 g de água desionizada, e

3,3 g de uma solução a 20% em peso de sulfonato de dodecilbenzil-sódio

e aqueceu-se sob agitação para os 95°C. Depois, adicionou-se 32,8 g da alimentação 1 e 10 min mais tarde 10,9 g da alimentação 2, e agitou-se durante 5 min a esta temperatura. Mantendo-se esta temperatura, doseou-se, com início ao mesmo tempo, o resto da alimentação 1 e o resto da alimentação 2 em 150 min à preparação de polimerização em contínuo. Após terminada a alimentação 1 e a 2, lavou-se com 7,2 g de água desionizada e deixou-se a preparação pós-polimerizar durante 15 min. Durante esse tempo, ajustou-se a temperatura para os 90°C. Depois, doseou-se 6,8 g de uma solução a 9,5% em peso de amoníaco em 15 min. Depois, doseou-se numa hora em paralelo 9,8 g de uma solução de hidroperóxido de t-butilo aquosa a 4% em peso e 14,3 g de uma solução aquosa a 4,6% em peso de bissulfito de acetona. Em seguida, agitou-se a preparação de reação durante mais 15 min, adicionou-se 38 g de água desionizada, arrefeceu-se para a temperatura ambiente, ajustou-se, com 22,6 g de uma lixívia de soda cáustica aquosa a 5% em peso, um valor de pH de 8,5 e filtrou-se através de um filtro com uma largura de malha de 125 µm.

Obteve-se 1276,7 g de uma dispersão a 51,2% em peso com um valor de pH de 8,4, um valor TL de 81% e uma granulometria das partículas de 166 nm. A MFT era de 1°C.

Alimentação 1

8,7 g Dowfax® 2A1 na forma de uma solução aquosa a 45% em peso

26,0 g Lutensol® TO 82 na forma de uma solução aquosa a 20% em peso

8,5 g ácido acrílico (monómero c)

19,5 g de uma solução aquosa a 50% em peso de acrilamida
(monómero c)
357,5 g acrilato de n-butilo (monómero a)
274,3 g metacrilato de metilo (monómero b)
248 g água

Alimentação 2

0,8 g peroxodissulfato de sódio
30,4 g água

Exemplo 2

Num recipiente de polimerização com agitador e arrefecedor de refluxo, deitou-se

241,6 g de água desionizada e
3,4 g de uma solução a 31% em peso de Emulphor[®] NPS 25
30,0 g de uma solução a 20% em peso do Emulgator[®] 825

e aqueceu-se sob agitação para os 95°C. Depois, iniciou-se ao mesmo tempo a alimentação 1 e a 2. Doseou-se a alimentação 1 em 240 min e a alimentação 2 em 270 min na preparação de polimerização em contínuo. Após terminada a alimentação 2, deixou-se pós-polimerizar a preparação durante mais 30 min. Em seguida, doseou-se 19,4 g de uma solução a 6,9% em peso de amoníaco em 10 min. Depois, doseou-se durante uma hora em paralelo 4,6 g de uma solução de hidroperóxido de t-butilo aquosa a 10% em peso e 17,0 g de uma solução aquosa a 2,1% em peso do ácido ascórbico. Depois, adicionou-se ainda 3,7 g de uma solução aquosa a 3,4% em peso de peróxido de hidrogénio e agitou-se a preparação de reação durante mais 30 min. Depois, arrefeceu-se a preparação para a temperatura ambiente e

filtrou-se a mesma através de um filtro com uma largura de malha de 125 μm .

Obteve-se 1185,1 g de uma dispersão a 51,3% em peso com um valor de pH de 8,1, um valor TL de 91% e uma granulometria das partículas de 100 nm. A MFT era de 5°C.

Alimentação 1

8,6 g Emulphor[®] NPS na forma de uma solução aquosa a 31% em peso

14,0 g sulfato de lauril-sódio na forma de uma solução aquosa a 15% em peso

6,0 g ácido acrílico (monómero c)

20,2 g de uma solução aquosa a 50% em peso de acrilamida (monómero c)

319,9 g acrilato de n-butilo (monómero a)

264,0 g metacrilato de metilo (monómero b)

195,2 g água

Alimentação 2

1,9 g peroxodissulfato de sódio

35,6 g água

Exemplo 3

Num recipiente de polimerização com agitador e arrefecedor de refluxo, deitou-se

156,0 g de água desionizada e

26,0 g de uma dispersão de saturação de poliestireno a 33% em peso com uma granulometria das partículas de 30 nm

e aqueceu-se sob agitação para os 82°C. Depois, adicionou-se 4,3 g da alimentação 2 e agitou-se durante 5 min a esta temperatura. Mantendo a temperatura, doseou-se com início ao mesmo tempo a alimentação 1 e o resto da alimentação 2 em 180 min na preparação de polimerização em contínuo. Após terminada a alimentação 1 e a 2, deixou-se a preparação pós-polimerizar durante 15 min. Depois, adicionou-se 22,2 g de uma solução a 4,9% em peso de amoníaco. Doseou-se durante uma hora em paralelo 6,0 g de uma solução de hidroperóxido de t-butilo aquosa a 10% em peso e 18,4 g de uma solução aquosa a 2,0% em peso de ácido ascórbico. Depois, juntou-se 5,2 g de uma solução de peróxido de hidrogénio a 5% em peso, ajustou-se, com 10,7 g de uma solução de amoníaco a 17% em peso, o valor de pH final nos 80°C para 7,8 - 8,5, arrefeceu-se a preparação para a temperatura ambiente e filtrou-se através de um filtro com uma largura da malha de 125 µm. Obteve-se 1242,6 g de uma dispersão a 50,3% em peso com um valor de pH de 7,8, um valor TL de 77% e uma granulometria das partículas de 156 nm. A MFT era de 8°C.

Alimentação 1

30,0 g Emulan[®] OG na forma de uma solução aquosa a 20% em peso
40,0 g Disponil[®] FES 77 na forma de uma solução aquosa a 30% em peso
17,9 g ácido acrílico (monómero c)
20,4 g de uma solução aquosa a 50% em peso de acrilamida (monómero c)
333,1 g acrilato de n-butilo (monómero a)
238,8 g estireno (monómero b)
300,8 g água

Alimentação 2

1,2 g peroxodissulfato de sódio
15,9 g água

Exemplo 4

Num recipiente de polimerização com agitador e arrefecedor de refluxo, deitou-se

217,6 g de água desionizada, e
11,6 g de uma dispersão de saturação de poliestireno a
33% em peso com uma granulometria das partículas de 30 nm

e aqueceu-se sob agitação para os 85°C. Depois, adicionou-se 4,8 g da alimentação 2 e agitou-se durante 5 min a esta temperatura. Mantendo a temperatura, doseou-se em contínuo com início ao mesmo tempo a alimentação 1 e o resto da alimentação 2 em 180 min na preparação de polimerização em contínuo. Após terminada a alimentação 1 e a 2, deixou-se a preparação pós-polimerizar durante 30 min. Depois, doseou-se durante uma hora em paralelo 12,0 g de uma solução aquosa a 10% em peso de hidroperóxido de t-butilo e 15,6 g de uma solução aquosa a 8,1% em peso de bissulfito de acetona. Depois, arrefeceu-se a preparação para os 60°C e doseou-se 12,0 g de uma solução a 10% em peso de lixívia de soda cáustica em 60 min. Após arrefecimento para a temperatura ambiente, adicionou-se em seguida 2 g de uma solução aquosa a 12% em peso de di-hidrazida do ácido adípico e 2,4 g de uma solução a 5% em peso de peróxido de hidrogénio e filtrou-se a preparação através de um filtro com uma largura da malha de 125 µm.

Obteve-se 1265,9 g de uma dispersão a 50,1% em peso com um valor de pH de 8,3, um valor TL de 56% e uma granulometria das partículas de 140 nm. A MFT era de 3°C.

Alimentação 1

31,6 g sulfato de lauril-sódio na forma de uma solução aquosa a 15% em peso
10,5 g Dowfax[®] 2A1 na forma de uma solução aquosa a 45% em peso
82,5 g Lutensol[®] T0 82 na forma de uma solução aquosa a 20% em peso
1,7 g ácido acrílico (monómero c)
17,6 g de uma solução aquosa a 50% em peso de acrilamida (monómero c)
353,6 g acrilato de n-butilo (monómero a)
235,8 g estireno (monómero b)
211,4 g água

Alimentação 2

1,2 g peroxodissulfato de sódio
46,8 g água

3. Produção das películas modificadas de látex

Introduziu-se o aditivo 1 nas quantidades pretendidas nas dispersões não diluídas por agitação até à dissolução completa. As películas foram aplicadas com uma espátula de película BYK-Gardner[®] em folha de polietileno, secou-se durante 24 horas sob condições laboratoriais e armazenou-se depois durante 2 dias nos 60°C.

Tabela 1: Valores da PVA para películas de dispersão livres

Dispersão	Quantidade empregue do aditivo 1	PVA de acordo com ASTM E 96 / E 96M - 05	PVA de acordo com ASTM F - 1249
	% em peso	g.m/(m ² .d.bar)	g.m/(m ² .d.bar)
Exemplo 1	0	0,405 (± 0,026)	0,355 (± 0,019)
	1,0	0,412 (± 0,050)	-
	1,7	-	0,345 (± 0,018)
	2,5	0,455 (± 0,003)	-
Exemplo 3	0	0,316 (± 0,027)	0,272 (± 0,007)
	1,0	0,326 (± 0,029)	0,354 (± 0,008)
	1,7	0,353 (± 0,011)	-
	2,5	0,436 (± 0,015)	0,521 (± 0,151)

Os resultados mostram em particular uma melhoria da PVA para a dispersão algo hidrófoba de estireno/acrilato (Exemplo 3) e um efeito significativo no caso da utilização de 2,5% em peso do aditivo 1.

4. Produção das formulações para revestimentos

Produziu-se formulações com e sem o aditivo 1. Para isso, empregou-se um ligante aquoso de acrilato puro e um de acrilato de estireno. Produziu-se revestimentos nos substratos referidos através da aplicação de 300 µm a húmido e mediu-se a PVA após secagem e armazenamento de 28 dias sob condições climatéricas normais (23°C, 50% de humidade relativa do ar) como acima descrito. Com a utilização de 3% em peso do aditivo 1 na formulação, foi possível melhorar a PVA nos dois casos.

Tabela 2: Formulações (todas as indicações em g)

	Concentração % em peso	Exemplo 2		Exemplo 4	
			com aditivo 1		com aditivo 1
Água desionizada	-	75	75	75	75
AMP [®] 90	90	1,2	1,2	1,2	1,2
Byk [®] 346	45	0,6	0,6	0,6	0,6
Tego Airex [®] 901	100	1,5	1,5	1,5	1,5
Dow Corning [®] 51	80	0,9	0,9	0,9	0,9
Solvenon [®] DPM	-	10,5	10,5	10,5	10,5
Tinuvin [®] 1130	100	3	3	3	3
Exemplo 2	51,3	105	105	-	-
Exemplo 4	50,1	-	-	105	105
Acematt [®] TS 100	100	4,5	4,5	4,5	4,5
Aditivo 1	99	-	8,8	-	8,8
Collacral [®] PU 75	24 - 28	3,5	3,5	7	7
Exemplo 2	51,3	70,5	70,5	-	-
Exemplo 4	50,1	-	-	70,5	70,5
Viscoatex [®] 730	30	0,2	0,2	1,2	1,4
Tego Foamex [®] 810	100	1,5	1,5	1,5	1,5
Água desionizada	-	22,1	13,3	17,6	8,6

Tabela 3: Valores de PVA dos revestimentos

Revestimento à base de	Quantidade empregue do aditivo 1	PVA de acordo com prEN 1062-2 e ISO DIS 7783
	% em peso	g/(m ² .d)
Exemplo 2	0	124 (± 12)
	2,5	138 (± 5)
Exemplo 4	0	117 (± 28)
	2,5	144 (± 21)

Os resultados mostram que o revestimento à base de acrilato não modificado tem uma PVA maior do que aquele à base de estireno/acrilato algo mais hidrófobo, e que este melhora com a adição do aditivo 1. Este efeito é particularmente mais pronunciado no caso do revestimento mais hidrófobo à base do Exemplo 4.

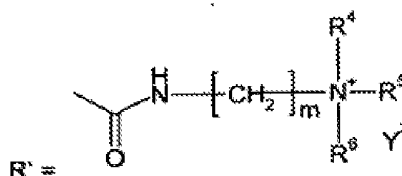
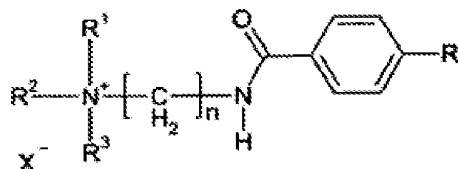
Tabela 4: Definição das matérias-primas empregues

AMP [®] 90	neutralizante da Angus Chemie GmbH
Byk [®] 346	reticulante da Byk Chemie GmbH
Tego Airex [®] 901	evacuador de ar da Degussa
Tego Foamex [®] 810	antiespumante da Degussa
Dow Corning [®] 51	humectante da Dow Corning Corporation
Solvenon [®] DPM	solvente da BASF SE
Tinuvin [®] 1130	fotoprotetor da Ciba Specialty Chemicals
Acematt [®] TS 100	matificante da Degussa
Collacral [®] PU 75	espessante da BASF SE
Viscoatex [®] 730	espessante da Coatex GmbH
Emulphor [®] NPS 25	emulsionante da BASF SE
Dowfax [®] 2A1	emulsionante da Dow Chemical Company
Lutensol [®] TO 82	emulsionante da BASF SE
Emulgator [®] 825	emulsionante da BASF SE
Emulan [®] OG	emulsionante da BASF SE
Disponil [®] FES 77	emulsionante da Cognis GmbH

Lisboa, 28 de Maio de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Dispersão polimérica aquosa P contendo 0,1 a 10% em peso de aditivos com a Fórmula geral I



em que $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6 = H, C_1-C_n$ -alquilo, podendo R^1 a R^6 ser iguais ou diferentes

$X, Y = Cl, Br, I$

e $n, m = 1 - 8$

podendo a dispersão polimérica aquosa ser obtida através da polimerização em emulsão aquosa por radicais de uma mistura monomérica, contendo

- a) 45 a 70 partes de peso de pelo menos um monómero, cujo homopolímero apresenta uma temperatura de transição vítrea $T_g < 20^\circ C$,
- b) 30 a 55 partes de peso de pelo menos um monómero, cujo homopolímero apresenta uma temperatura de transição vítrea $T_g > 50^\circ C$, e
- c) 0 a 30 partes de peso de outros monómeros.

2. Dispersão polimérica aquosa de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por os monómeros a) serem selecionados do grupo de C_3 - C_{10} -olefinas insaturadas de forma etilénica ramificadas e não ramificadas, acrilatos de C_1 - C_{10} -alquilo, metacrilatos de C_5 - C_{10} -alquilo, (met)acrilatos de C_5 - C_{10} -cicloalquilo, maleinatos de C_1 - C_{10} -dialquilo e/ou fumaratos de C_1 - C_{10} -dialquilo.
3. Dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada por os monómeros b) serem selecionados do grupo estireno, α -metilestireno, o-viniltolueno ou p-viniltolueno, cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, acrilnitrilo, metacrilnitrilo, e éster de (C_1 - C_4)-alquilo ou éster de (C_1 - C_4)-cicloalquilo do ácido metacrílico, ou das suas misturas.
4. Dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada por os monómeros c) serem selecionados do grupo de ácidos alquilsulfónicos ou arilsulfónicos insaturados de forma monoetilénica, bem como de ácidos C_3 - C_6 -carboxílicos α,β -insaturados, ácidos C_4 - C_8 -dicarboxílicos α,β -insaturados ou dos seus anidridos, e dos sais de metais alcalinos ou de amónio dos referidos monómeros.
5. Processo para a produção de uma dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por se adicionar pelo menos um aditivo com a fórmula geral I antes, durante ou após a polimerização.

6. Utilização da dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 como ligante para tintas e vernizes.
7. Utilização da dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 5 como ligante para revestimentos da madeira.
8. Utilização de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizada por o ligante de acordo com a invenção apresentar uma temperatura filmógena mínima inferior a 10°C.
9. Tintas e vernizes contendo uma dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 como ligante.
10. Revestimento para madeira contendo uma dispersão polimérica aquosa de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 como ligante.

Lisboa, 28 de Maio de 2013