



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

(21) **PI 0716061-5 A2**

(22) Data de Depósito: 14/06/2007
(43) Data da Publicação: 19/02/2013
(RPI 2198)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 20/06
C08F 20/10

(54) **Título:** PLASTISÓIS À BASE DE UM
COPOLÍMERO DE METACRILATO DE METILA

(57) **Resumo:** PLASTISÓIS Á BASE UM COPOLÍMERO DE
METACRILATO DE METILA. A invenção refere-se a sistemas de
plastisol com adesão melhorada com menos absorção de água.

(30) **Prioridade Unionista:** 18/08/2006 DE 10 2006 038 715.5

(73) **Titular(es):** Evonik Röhm GmbH

(72) **Inventor(es):** Gerd Löhden, Jan Hendrik Schattka, Winfried
Belzner

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007055861 de
14/06/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/019899de
21/02/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PLASTISÓIS À BASE DE UM COPOLÍMERO DE METACRILATO DE METILA**".

A presente invenção refere-se a sistemas de plastisol com adesão melhorada e menos absorção de água.

5 O termo plastisóis geralmente significa dispersões de pós de polímero finamente divididos em plastificantes, que gelificam, isto é, endurecem, mediante aquecimento até temperaturas relativamente altas.

Os plastisóis ou organosóis resultantes são usados com uma variedade muito ampla de finalidades, em particular como uma composição vedante e uma composição amortecedora de som, como proteção de subestrutura para veículos motores, como revestimentos anticorrosivos para metais, como revestimento de bobinas, para impregnação e revestimento de substratos compostos de materiais têxteis e papel (também, por exemplo, revestimentos para o avesso de tapetes), como revestimento de pisos, como
10 revestimentos superiores para revestimentos de pisos, para couro sintético, ou como isolantes de cabos etc.

Um campo de aplicação importante para os plastisóis é a proteção de folhas metálicas na lanternagem da subestrutura de veículos motores contra estilhaços de pedra. Esta aplicação tem exigências particularmente rigorosas sobre as pastas de plastisol e sobre os filmes gelificados. Um
20 pré-requisito essencial é naturalmente uma alta resistência mecânica à abrasão causada por estilhaços de pedra. Além disso, um fator igualmente indispensável na indústria automobilística é a vida útil máxima para pastas de plastisol (estabilidade ao armazenamento).

25 Não é permitida qualquer tendência à absorção de água em pastas de plastisol, uma vez que a água absorvida antes da gelificação evapora e leva a um empolamento indesejado às temperaturas elevadas durante o processo de gelificação.

Além disso, os filmes de plastisol precisam ter boa adesão ao substrato (principalmente folhas metálicas eletrorevestidas catodicamente),
30 isto sendo não apenas um pré-requisito importante para as propriedades de abrasão como também vital para proteção contra corrosão.

Em termos quantitativos, folgadoamente o polímero usado como mais frequência para a preparação de plastisóis é cloreto de polivinila (PVC).

Os plastisóis à base de PVC apresentam boas propriedades e também são relativamente baratos, esta sendo a principal razão para seu uso difundido e contínuo.

No entanto, inúmeros problemas surgem com a preparação e o uso de plastisóis à base de PVC. A própria preparação do PVC é um tanto problemática que os empregados nos locais de produção são expostos a um risco para a saúde em virtude do cloreto de vinila monomérico. Os resíduos do cloreto de vinila monomérico no PVC também podem ainda ser prejudiciais à saúde durante o processamento posterior ou nas instalações do usuário final, embora o teor de resíduos geralmente só esteja na região de ppb.

Um fator particularmente difícil com o uso de plastisóis à base de PVC é que o PVC é sensível tanto ao calor quanto à luz e é suscetível à eliminação de cloreto de hidrogênio. Este é um problema sério particularmente quando o plastisol tem que ser aquecido até uma temperatura relativamente alta, visto que o cloreto de hidrogênio liberado nessas condições é corrosivo e ataca substratos metálicos. Isto é particularmente importante quando são usadas temperaturas de aquecimento relativamente altas para encurtar o tempo de gelificação, ou quando ocorrem temperaturas locais altas, por exemplo, na soldagem por pontos.

O maior problema aparece com o descarte dos despejos que compreendem PVC: os compostos produzidos às vezes podem compreender não somente cloreto de hidrogênio mas também dioxinas, que são altamente tóxicas. Resíduos de PVC em conjunto com restos de aço podem levar a um aumento no teor de cloreto do aço fundido, e isto também é uma desvantagem.

Pelos motivos mencionados, há bastante tempo vem ocorrendo uma busca e um desenvolvimento contínuo para alternativas aos plastisóis de PVC que tenham as boas propriedades de processamento dos mesmos porém que não apresentem os problemas associados ao cloro presente.

A título de exemplo uma proposta é substituir os polímeros de cloreto de vinila, ao menos até certo ponto, por polímeros acrílicos (JP 60-258241, JP 61-185518, JP 61-207418). Esta abordagem, no entanto, simplesmente atenuou os problemas causados pelo teor de cloro, mas não os resolveu.

Vários polímeros – contudo geralmente não aqueles exclusivamente preparados via polimerização em emulsão – foram estudados como aglutinantes livres de cloro; entre estes, por exemplo, copolímeros de poliestireno (por exemplo, DE 4034725) e poliolefinas (por exemplo, DE 10048055). No entanto, a processabilidade e/ou as propriedades das pastas ou dos filmes totalmente gelificados associados a esses plastisóis não satisfazem as exigências dos usuários que têm experiência com plastisóis de PVC há muitos anos.

Entretanto, os polimetacrilatos são uma boa alternativa para o PVC e foram descritos ao longo dos anos para a preparação de plastisóis (por exemplo, DE 2543542, DE 3139090, DE 2722752, DE 2454235).

Nos últimos anos, plastisóis à base de metacrilatos de polialquila vêm sendo a matéria de numerosos pedidos para patente contendo aperfeiçoamentos nas várias propriedades demandadas.

Vários relatórios descritivos de patente mencionam a possibilidade de melhorar a adesão via incorporação de monômeros particulares.

Estes podem ser a título de exemplo monômeros contendo nitrogênio, por exemplo como os descritos no documento DE 4030080.

O documento DE 4130834 descreve um sistema de plastisol com adesão melhorada à folha metálica cataforética, à base de (met)acrilatos poliacrílicos, onde o aglutinante compreende um anidrido, em comparação com monômeros tendo um substituinte alquil de 2 a 12 átomos de carbono.

A melhora na adesão via estes monômeros geralmente não é acentuada, e grandes quantidades destes monômeros precisam ser usadas para não obstante obter uma melhora significativa na adesão. Isto resulta em um efeito também sobre outras propriedades do plastisol, exemplos

sendo a estabilidade ao armazenamento ou a capacidade de absorver plastificante.

Quando se altera a constituição do monômero, um dilema frequentemente encontrado é a necessidade de aceitar o prejuízo de uma propriedade para melhorar uma outra propriedade.

Já houveram também diversas tentativas de obter adesão não através do aglutinante propriamente dito mas através de vários promotores de adesão que são adicionados enquanto o plastisol é formulado.

Os mais importantes desses promotores de adesão são isocianatos capeados, que são usados principalmente junto com derivados de amina como endurecedores (como exemplos destes podendo ser mencionados os documentos EP 214495, DE 3442646, DE 3913807).

O uso de isocianatos capeados vem se tornando muito difundido e sem dúvida está dando uma contribuição considerável para a adesão de filmes de plastisol. Contudo, mesmo com esses promotores de adesão o problema de adesão inadequada continua. Além disso, esses aditivos são muito caros, e portanto são de preferência raramente usados.

Também existem inúmeras outras soluções propostas, e podemos mencionar aqui o uso de sacarídeos como promotores de adesão (DE 10130888).

Apesar de todos os esforços e abordagens para uma solução, a obtenção de adesão adequada de filmes de plastisol a vários substratos continua um problema verificado no desenvolvimento de plastisóis para aplicações particulares.

Um objetivo era fornecer plastisóis à base de poli(met)acrilato com boa adesão. A medida usada para obter a melhora na adesão deveria poder ser usada paralelamente com os métodos anteriormente usados, para permitir seu uso vantajoso imediato sem o desenvolvimento de novas formulações. Um outro objetivo era reduzir a absorção de água da pasta de plastisol não gelificada.

O objetivo foi atingido com o uso de plastisóis à base de aglutinante, caracterizado pelo fato de que:

- a) o aglutinante é preparado via polimerização em emulsão,
b) mais de 50% em peso dos monômeros dos quais o aglutinante é composto foram selecionados do grupo de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico e ésteres de ácido metacrílico, e
5 c) o emulsificante usado para a preparação do aglutinante tem pelo menos um grupo sulfato.

Surpreendentemente, foi descoberto que os plastisóis inventivos à base de um aglutinante do tipo PMMA apresentam adesão excelente.

As excelentes propriedades de adesão a superfícies metálicas e
10 a superfícies metálicas eletrorrevestidas catodicamente são de particular importância nesta invenção. A adesão melhorada comparada com aglutinantes equiparáveis da técnica anterior também foi verificada ainda em outras superfícies, tais como poliolefinas.

A boa adesão dos plastisóis inventivos a folhas metálicas ou a
15 superfícies metálicas permite uma redução acentuada na quantidade do promotor de adesão usado. Em função da aplicação, é realmente possível omitir totalmente promotores de adesão adicionais.

Surpreendentemente, foi verificado que a absorção de água destes plastisóis inventivos foi acentuadamente reduzida. Os plastisóis con-
20 vencionais tendem a absorver água durante o armazenamento e quando já foram aplicados mas ainda não gelificaram. Quando mais tarde os plastisóis são aquecidos com a finalidade de gelificar, esta água evapora e leva a um empolamento indesejado no filme de plastisol.

"(Met)acrilato" neste relatório significa não apenas metacrilato,
25 por exemplo metacrilato de metila, metacrilato de etila etc., mas também acrilato, por exemplo acrilato de metila, acrilato de etila etc.

"Látices" neste relatório significam dispersões de partículas de polímero em água, estes sendo obtidos via polimerização em emulsão.

"Partículas primárias" neste relatório significam as partículas
30 presentes depois do processo de polimerização em emulsão na dispersão resultante (látice).

"Partículas secundárias" neste relatório significam as partículas

obtidas via secagem das dispersões (látices) obtidas durante o processo de polimerização em emulsão.

As partículas secundárias muito geralmente compreendem – em função do processo de secagem – muitas partículas primárias aglomeradas.

5 Os aglutinantes que são adequados para formulação dos plásticos inventivos são preparadas via polimerização em emulsão, que pode, se apropriado, ser executada em uma pluralidade de estágios.

Quando se usa a polimerização em emulsão, é vantajosamente possível operar pelo processo de alimentação de emulsão ou de monômero
10 onde uma parte da água, e também a totalidade ou proporções do iniciador e do emulsificante são usadas como carga inicial. O tamanho da partícula pode ser controlado nesses processos a título de exemplo pela quantidade de emulsificante usada como carga inicial ou pela adição de uma quantidade definida de partículas previamente produzidas (que são conhecidas como
15 látice de sementes).

O iniciador usado pode compreender não apenas os compostos convencionais em polimerização em emulsão, por exemplo per-compostos, tais como peróxido de hidrogênio, peroxidissulfato de amônio (APS), mas também sistemas redox, tais como dissulfito de sódio-APS-ferro, ou ainda
20 iniciadores azóicos solúveis em água. A quantidade de iniciador geralmente varia de 0,01 a 0,5% em peso, com base no polímero.

Dentro de certos limites, a temperatura de polimerização depende dos iniciadores. Por exemplo, quando se usa o APS é vantajoso operar na faixa de 60 a 90°C. Quando são usados sistemas redox também é possível
25 realizar a polimerização a temperaturas mais baixas, por exemplo, a 30°C.

As operações também podem ser realizadas pelo processo de polimerização em bateladas, assim como pelo processo de suprimento de polimerização. Na polimerização em bateladas, a totalidade ou uma proporção dos monômeros é usada como carga inicial com todos os auxiliares e a
30 polimerização tem início. A proporção monômero-água aqui precisa coincidir com o calor de reação desprendido. Um método que geralmente pode ser

usado sem dificuldade para produzir uma emulsão a 50% primeiro emulsifica metade dos monômeros e dos auxiliares na quantidade total de água e em seguida inicia a polimerização à temperatura ambiente, e em seguida esfria a batelada depois de ocorrida a reação, e acrescenta a metade restante dos monômeros junto com os auxiliares.

Em uma modalidade típica de polimerização em emulsão semi-contínua, água (e geralmente um emulsificante ou um látice de sementes) é usada como carga inicial no reator e é aquecida até uma temperatura de iniciação particular, que geralmente varia de 50 a 100°C (de preferência de 70 a 95°C).

Um iniciador (ou uma solução de iniciador) é então adicionado, e em seguida uma emulsão de monômeros (preparada com monômeros, água e emulsificantes) ou uma mistura de monômeros (sem água, porém, se apropriado, com emulsificantes) é então alimentada.

Como alternativa, também é possível, antes da adição do iniciador, dosar uma certa quantidade relativamente pequena da emulsão de monômeros ou da mistura de monômeros no reator. Depois da adição do iniciador, a dosificação da emulsão ou mistura de monômeros restante é adiada até que o início da polimerização seja perceptível a partir da temperatura crescente no reator.

No caso de um produto multiestágio, uma outra emulsão ou mistura de monômeros é alimentada depois da adição da primeira emulsão ou mistura de monômeros, se apropriado depois de transcorrido um tempo de reação intermediário e, se apropriado, depois da adição de outro iniciador.

Além disso, é possível construir envoltórios em volta de um núcleo repetindo-se a última etapa.

É preciso tomar cuidado sempre para controlar a temperatura (por exemplo, a temperatura do banho de água) e para coincidir as taxas de dosificação de forma apropriada, para manter a temperatura do processo na faixa de temperatura selecionada. Esta, por sua vez, depende da escolha dos monômeros e do iniciador, e pode diferir nos vários estágios, e geralmente varia de 50 a 100°C; de preferência de 70 a 95°C.

Esses processos, e também numerosas variações do processo com alimentação de emulsão ou monômero ou do processo em bateladas já foram descritos detalhadamente na literatura pertinente.

5 Como sabe o especialista na técnica familiarizado com a tecnologia de polimerização em emulsão, esta tecnologia pode gerar várias estruturas de partículas primárias.

A título de exemplo, a polimerização de uma mistura de monômeros A e subsequente polimerização de uma mistura de monômeros B pode produzir partículas primárias em que os polímeros produzidos na segunda etapa envolvem as partículas de polímero obtidas na primeira etapa. O
10 termo partículas de núcleo-envoltório também é usado neste caso.

Os copolímeros são gerados a partir de um material de núcleo e a partir de um material de envoltório de maneira conhecida *per se* através de um certo procedimento durante a polimerização em emulsão. Neste processo, os monômeros que formam o material de núcleo são polimerizados
15 em emulsão aquosa no primeiro estágio do processo. Quando os monômeros do primeiro estágio foram, em essência, polimerizados até a conclusão, os monômeros constituintes do material de envoltório são adicionados ao polímero em emulsão em condições que evitam a formação de novas partículas. O resultado é que o polímero produzido no segundo estágio é depositado na forma de um envoltório em volta do material de núcleo.
20

Além disso, é possível polimerizar três ou mais misturas de diferentes monômeros A, B, C etc sucessivamente. Neste caso, é possível chegar a estruturas nas quais camadas de vários polímeros envolvem um núcleo em uma estrutura semelhante a uma cebola. Um outro termo então usado é "estrutura multinúcleo".
25

Aqui as camadas adjacentes são vantajosamente compostas de polímeros com diferentes constituições de monômeros. As camadas não = adjacentes, no entanto, certamente também podem ser compostas de polímeros com a mesma constituição de monômeros.
30

Se as operações forem realizadas por um processo de alimentação, a constituição da mistura de monômeros adicionada também pode

ser alterada continuamente. Este método pode resultar em partículas primárias nas quais a constituição de monômeros dos polímeros muda continuamente do centro da partícula para sua superfície. Este tipo de estrutura também é chamado de estrutura de gradientes.

5 Finalmente, também é possível combinar essas estruturas, por exemplo tendo, entre um núcleo no centro da partícula e um envoltório externo, uma região na qual a constituição do polímero muda continuamente da constituição do polímero do núcleo para a constituição do polímero do envoltório. Por conseguinte, o aglutinante pode ser composto de partículas
10 primárias que compreendem regiões de constituição homogênea de monômeros e também regiões com constituição de monômeros que varia na forma de um gradiente.

Os plastisóis à base de aglutinantes cujas partículas primárias têm uma dessas estruturas de partícula primária constituem modalidades
15 preferidas desta invenção – em comparação com os plastisóis à base de aglutinantes com partículas primárias homogêneas simples compostas somente de polímeros com uma única constituição de monômeros.

O amplo uso da polimerização em emulsão levou ao desenvolvimento de um grande número de modalidades específicas, algumas das
20 quais levam a estruturas específicas. Um exemplo de um destes processos é o processo de alimentação de energia, que pode produzir estruturas em gradientes específicas.

Em aplicações particulares, essas estruturas específicas podem ser vantajosas para as propriedades do produto, e uma modalidade particu-
25 lar da invenção é portanto plastisóis compostos de aglutinantes cujas partículas primárias têm uma estrutura que é permitida via uma das modalidades do processo de polimerização em emulsão – e especificamente do processo de polimerização em emulsão semicontínua.

O tamanho médio das partículas primárias obtidas por esses
30 processos varia tipicamente de 200 a 1200 nm, e este pode ser determinado por espalhamento de laser, por exemplo. Dá-se preferência a tamanhos de partículas primárias de 500 a 1000 nm; dá-se preferência particular a tama-

nhos de partículas primárias de 600 a 800 nm.

Os aglutinantes adequados para a preparação dos plastisóis inventivos de preferência contêm de 40 a 98% em peso de metacrilato de metila, de preferência de 50 a 88% em peso de metacrilato de metila; dá-se
5 preferência particular a uma quantidade de 60 a 78% em peso de metacrilato de metila.

Os aglutinantes adequados para a preparação dos plastisóis inventivos contêm ainda de preferência de 0 a 60% em peso, e mais preferivelmente de 15 a 50% em peso, de outros alquil ésteres de ácido metacrílico, por exemplo metacrilato de etila, metacrilato de n-propila, metacrilato de
10 isopropila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de terbutila, metacrilato de pentila, metacrilato de hexila, metacrilato de ciclohexila, ou outros, e também misturas dos mesmos. Dá-se preferência particular a uma quantidade de 25 a 40% em peso.

Os aglutinantes adequados para a preparação dos plastisóis inventivos podem ainda conter de preferência de 0 a 30% em peso, de preferência até 20% em peso, de alquil ésteres de ácido acrílico; exemplos são
15 acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila e outros, e também misturas dos mesmos. Dá-se preferência particular a de 0 a 10% em peso.

Os aglutinantes adequados para a preparação dos plastisóis inventivos podem ainda conter de preferência de 0 a 10% em peso de monômeros contendo ácido e/ou monômeros tendo um grupo amida. Exemplos desses monômeros são ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacônico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido 2-propeno-1-sulfônico, ácido estirenosulfônico, ácido acrilamidododecanossulfônico, acrilamida, metacrilamida, e
25 outros, e também misturas dos mesmos. Dá-se preferência particular a de 0,1 a 5% em peso, e especialmente de preferência de 0,3 a 3% em peso, de monômeros contendo ácido e/ou monômeros tendo um grupo amida. Esses ácidos e/ou amidas são de preferência capazes de copolimerização por radicais livres com os monômeros mencionados nos itens a), b) e c).
30

Os aglutinantes adequados para a preparação dos plastisóis inventivos contêm ainda de 0 a 30% em peso, de preferência de 0,5 a 15%

em peso de outros monômeros capazes de copolimerização com os monômeros mencionados acima. Exemplos desses monômeros são estireno, eteno, propeno, n-buteno, isobuteno, n-penteno, isopenteno, n-hexeno, divinilbenzeno, etileno glicol dimetacrilato, metacrilato de hidroxietila de, 9-
5 vinilcarbazol, vinilimidazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, metacrilato de glicidila, metacrilato de 2-etoxietila, metacrilato de tetrahidrofurfurila, e outros, e também misturas destes. Dá-se preferência particular a de 1 a 8% em peso destes monômeros.

Os dados de % em peso dados são com base no peso total dos
10 monômeros, onde a), b), c), d) e e) juntos totalizam 100% em peso.

As percentagens em peso mencionadas são em cada caso com base na totalidade das partículas primárias do aglutinante. No caso de partículas primárias tendo uma estrutura multi-estágio, as constituições dos envoltórios individuais e do núcleo certamente podem se afastar dos limites
15 mencionados; no entanto, os limites dados, com base na partícula inteira, representam uma modalidade preferida da invenção.

A preparação inventiva dos aglutinantes via polimerização em emulsão requer o uso de um tensoativo; de acordo com a invenção, este tensoativo contém pelo menos um grupo sulfato.

20 O emulsificante usado para a preparação do aglutinante é de preferência composto de (a) um grupo sulfato, (b) um grupo alquil ramificado ou não-ramificado ou cíclico tendo mais de 8 átomos de carbono, e (c) se apropriado, uma unidade etileno glicol, uma unidade dietileno glicol, uma unidade trietileno glicol, ou uma unidade polietileno glicol de peso molecular
25 mais alto.

Em uma modalidade preferida da invenção, são usados sulfatos de alquila.

Os emulsificantes que podem ser usados nesta invenção são em primeiro lugar aqueles que são quimicamente compostos de apenas um
30 tipo de molécula, um exemplo sendo "n-hexadecil sulfato de sódio". Neste caso, o radical alquila é composto apenas de um radical hexadecila não-ramificado.

Outros exemplos são n-octil sulfato de sódio, n-decil sulfato de sódio, n-dodecil sulfato de sódio, n-hexadecil sulfato de sódio, 2-etilhexil sulfato de sódio, n-octadecil sulfato de sódio.

5 Contudo, emulsificantes com misturas de vários radicais alquila são frequentemente encontrados em virtude das matérias-primas usadas na preparação de tensoativos.

 Um exemplo que pode ser mencionado é "C16-C18 sulfatos"; este tensoativo é composto de vários sulfatos de alquila tendo de 16 a 18 átomos de carbono, sua constituição dependendo da matéria-prima usada.
10 Estes tensoativos também podem - dependendo da pureza - ter "contaminação" por alquil sulfatos de cadeia mais curta ou mais comprida.

 Dá-se preferência a radicais alquila tendo mais de 8 átomos de carbono; dá-se preferência particular a emulsificantes cujos radicais alquila são principalmente radicais C12-C14-alquila.

15 Em uma outra modalidade preferida da invenção, os tensoativos usados são aqueles que possuem uma ou mais unidades de óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O-) entre o grupo alquila e o grupo sulfato. Estes também são chamados de sulfatos de polietileno glicol éter de álcool graxo.

 Exemplos destes são:
20 dá-se preferência de 2 a 8 unidades óxido de etileno.

 Outros exemplos de tensoativos adequados para a preparação de aglutinantes que são adequados para a preparação dos plastisóis inventivos são sulfatos de éter de alquilfenol.

 A polimerização em emulsão dá látices que compreendem os aglutinantes como dispersão em água. Os aglutinantes podem ser obtidos na forma sólida de maneira convencional por liofilização, precipitação ou de preferência secagem por aspersão.
25

 As dispersões podem ser secadas por aspersão de maneira conhecida.

30 Na indústria, é usado um equipamento conhecido tal como torres de aspersão, e a dispersão é aspergida nesses fluxos normalmente no sentido descendente através destas simultaneamente com ar quente. A dis-

persão é aspergida através de um ou mais bicos ou de preferência atomizada por meio de uma placa perfurada girando à alta velocidade. A temperatura do ar quente que entra varia de 100 a 250°C, de preferência de 150 a 250°C. A temperatura de saída do ar é decisiva para as propriedades do polímero em emulsão secado por aspersão, e isto significa a temperatura à qual os grãos de pó secos são separados da corrente de ar na base na torre de aspersão ou em um separador do tipo ciclone. A intenção é manter esta temperatura abaixo da temperatura à qual o polímero em emulsão iria sintetizar ou fundir. Uma temperatura de saída de 50 a 95°C tem boa adequabilidade em muitos casos; temperaturas de saída de 70 a 90°C são preferidas.

Dada uma corrente de ar constante, a temperatura de saída pode ser controlada variando-se a quantidade de dispersão continuamente aspergida no sistema por unidade de tempo.

Partículas secundárias geralmente são formadas aqui, estas sendo compostas de partículas primárias aglomeradas. Às vezes pode ser vantajoso fundir as partículas primárias individuais umas com as outras durante a secagem para dar unidades maiores (vitrificação parcial).

Um valor que pode ser adotado como referência para os tamanhos de grão médios das unidades aglomeradas (medidas a título de exemplo pelo método de espalhamento de luz laser) é de 5 a 250 μm . Tamanhos de partícula secundária de 20 a 120 μm são preferidos; tamanhos de partícula secundária de 40 a 80 μm são particularmente preferidos.

As proporções quantitativas nas pastas de plastisol podem variar bastante. Em formulações típicas, as proporções dos plastificantes presentes varia de 50 a 300 partes em peso por 100 partes em peso do aglutinante. Para satisfazer apropriadamente as exigências reológicas - em particular durante o processamento dos plastisóis - também é possível usar solventes (por exemplo, hidrocarbonetos) como diluentes.

As seguintes substâncias são exemplos de plastificantes usados:

- ésteres de ácido ftálico, por exemplo ftalato de diundecila, ftalato de diisodecila, ftalato de diisononila, ftalato de dioctila, ftalato de dieti-

lhexila, ftalato de di-C7-C11-n-alquila, ftalato de dibutila, ftalato de diisobutila, ftalato de dicitclohexila, ftalato de dimetila, ftalato de dietila, ftalato de benziloctila, ftalato de butilbenzila, ftalato de dibenzila e ftalato de dihexildicapila,

5 - ésteres hidroxicarboxílicos, por exemplo ésteres de ácido cítrico (por exemplo, O-acetilcitrate de tributila, O-acetilcitrate de trietila), ésteres de ácido tartático ou ésteres de ácido láctico,

 - ésteres dicarboxílicos alifáticos, por exemplo, ésteres de ácido adípico (por exemplo, adipato de dioctila, adipato de diisodecila), ésteres de
10 ácido sebácico (por exemplo, sebacato de dibutila, sebacato de dioctila, bis(2-etil hexil) sebacato) ou ésteres de ácido azeláico,

 - ésteres de ácido trimelítico, por exemplo, tris(2-etilhexil) trimelitato, ésteres de ácido benzóico, por exemplo, benzoato de benzila,

 - ésteres de ácido fosfórico, por exemplo, de fosfato de tricresila,
15 fosfato de trifenila, fosfato de difenil cresila, fosfato de difenil octila, tris(2-etilhexil) fosfato, tris(2-butoxietil) fosfato,

 - ésteres alquilsulfônico de fenol ou de cresol, dibenziltolueno, éter difenílico.

 Os plastificantes mencionados e outros plastificantes são usa-
20 dos individualmente ou na forma de uma mistura.

 Dá-se preferência ao uso de ftalatos, adipatos, fosfatos ou citratos; aqui se dá preferência particular a ftalatos.

 Os plastisóis normalmente também compreendem quantidades de 0 a 300 partes em peso de cargas inorgânicas. Exemplos que podem ser
25 mencionados são carbonato de cálcio (giz), dióxido de titânio, óxido de cálcio, gizes precipitados e revestidos, estes sendo aditivos com ação reológica, e também, se apropriado, agentes com efeito tixotrópico, por exemplo, sílica defumada.

 Quantidades de 40 a 120 partes em peso de promotores de a-
30 desão são ainda frequentemente adicionadas ao plastisol; exemplos destes são poliaminoamidas ou isocianatos capeados.

 O documento EP 1371674 descreve, a título de exemplo, isocia-

atos capeados autorreticuláveis como promotores de adesão eficazes na aplicação no setor de plastisóis à base de poli(met)acrilato.

Os plastisóis também podem compreender, conforme necessário para a aplicação, outros constituintes (auxiliares) convencionais em plastisóis, por exemplo agentes umectantes, estabilizantes, agentes de fluxo, pigmentos, agentes de sopro.

Estearato de cálcio como agente de fluxo pode ser mencionado a título de exemplo.

Em princípio, os componentes para os plastisóis inventivos podem ser misturados por vários tipos de misturadores. No entanto, como foi verificado com plastisóis à base de PVC e plastisóis à base de poli(met)acrilato, dá-se preferência a misturadores planetários de baixa velocidade, misturadores de alta velocidade e os dissolvedores correspondentes, turbos misturadores horizontais e sistemas de três rolos; aqui a escolha é afetada pela viscosidade dos plastisóis produzidos.

As espessuras de camada em que a composição de plastisol pode ser tipicamente gelificada em um período de menos de 30 minutos variam de 0,05 a 5 mm a temperaturas de 100 a 220°C (de preferência de 120 a 180°C).

O método de aplicação para o revestimento de peças metálicas atualmente é de preferência um processo por aspersão, por exemplo um processo por aspersão de uma pasta. Aqui o plastisol normalmente é processado por meio de pistolas de aspersão sem ar usando pressões elevadas (de cerca de 30 a 40 mPa (300 a 400 bar).

O procedimento usual no setor de aplicação particularmente importante de produção de automóveis/proteção de subestrutura é aquele em que o plastisol é aplicado depois do revestimento por eletrodeposição da lanternagem e secagem. A cura térmica normalmente ocorre em um forno (por exemplo forno de convecção) usando tempos de permanência convencionais - dependendo da temperatura - na faixa de 10 a 30 minutos e temperaturas de 100 a 200°C, de preferência de 120 a 160°C.

Existem muitas descrições (conforme DE-A 27 51 498, DE-A 27

53 861, DE-A 27 32 736, DE-A 27 33 188, DE-A 28 33 786) de revestimento cataforético de substratos metálicos.

Os plastisóis inventivos podem ser usados para cobrir emendas. Além disso, estes plastisóis podem ser usados para proteção da subestrutur-
5 ra de automóveis (por exemplo em relação a estilhaços de pedra). Há também setores de aplicação em amortecimento acústico, por exemplo, na construção de automóveis e em aparelhos domésticos (por exemplo, geladeiras e máquinas de lavar).

Os exemplos dados abaixo são dados para ilustrar melhor a
10 presente invenção mas não pretendem limitar a invenção aos aspectos neles apresentados.

Exemplos

Exemplo da invenção 1:

1100 g de água são usados como carga inicial em uma atmosfera de nitrogênio em um reator de 5 litros cuja temperatura pode ser controlada por meio de um banho de água e que tem um agitador, um condensador de refluxo, um termômetro e uma bomba dosadora. O sistema é preaquecido até uma temperatura de 74°C a 76°C, com agitação.
15

Para começar, 30 ml de uma solução aquosa de peroxodissulfato de sódio a 5% e 30 ml de uma solução aquosa de sulfito de ácido de sódio a 5% são adicionados.
20

Uma emulsão de monômeros composta de 500 g de metacrilato de metila, 250 g de isobutil metacrilato e 250 g de metacrilato de n-butila, e também 8 g de dodecil sulfato de sódio e 450 ml de água desionizada, é
25 então adicionada em gotas no curso de uma hora.

Depois de terminada a alimentação, a mistura é agitada por 30 minutos e em seguida mais 15 ml de uma solução aquosa de peroxodissulfato de sódio a 5% e 15 ml de uma solução aquosa de sulfito de ácido de sódio a 5% são adicionados.

30 Uma segunda emulsão de monômeros composta de 700 g de metacrilato de metila e, 130 g de metacrilato de isobutila, 130 g de metacrilato de n-butila, 40 g de metacrilamida e 8 g de dodecil sulfato de sódio e

450 ml de água desionizada é alimentada em uma hora. Resfriamento com banho de água é usado para evitar qualquer aumento da temperatura reacional acima de 80°C.

Depois da adição da emulsão, a temperatura é mantida em um valor de 75°C a 80°C durante um tempo de pós-reação de 30 minutos, antes da dispersão resultante ser resfriada para a temperatura ambiente.

A dispersão de polímero é convertida em um pó em uma torre de secagem com atomizador centrífugo. A temperatura de saída da torre aqui é de 80°C; a velocidade de rotação da placa atomizadora é de 20 000 rpm.

Exemplo comparativo 1:

Para a preparação do exemplo comparativo 1, o procedimento foi em todos os aspectos o mesmo que aquele usado na preparação do exemplo da invenção 1, com uma exceção. O emulsificante de dodecil sulfato de sódio foi em cada caso simplesmente substituído por uma quantidade idêntica do emulsificante bis-2-etil hexil sulfossuccinato (sal sódico).

Preparação de Plastisóis para Avaliação da Absorção de Água e da Adesão

A pasta de plastisol para avaliação da absorção de água é preparada em um dissolvedor por um método baseado naquele especificado em DIN 11468 para pastas de cloreto de polivinila.

Foram usados os seguintes componentes:

- 100 partes em peso de aglutinante (polímero do núcleo-envoltório)
- 100 partes em peso de plastificante (ftalato de di-isononila)
- 25 partes em peso de isocianato capeado (por exemplo "Desmocap 11")
- 2 partes em peso de agentes de cura para isocianatos (por exemplo "Laromin C 260")
- 100 partes em peso de carbonato de cálcio precipitado (por exemplo "Mikhart MU 12T")
- 10 partes em peso de óxido de cálcio (por exemplo "Omyalite 90")

- 15 partes em peso de solvente (por exemplo "Isopar H")

Avaliação da absorção de água

A pasta de plastisol – preparada da maneira descrita acima – foi aplicada com uma lâmina dourador a uma área de 80 mm × 80 mm com 2 mm de espessura a uma placa metálica fina (espessura de cerca de 1 mm) e pregelificada primeiro por 15 minutos a 110°C e em seguida por 30 minutos a 140°C em um forno.

A placa metálica revestida resultante foi guardada a 30°C por 10 dias em uma atmosfera com 80% de umidade relativa. O plastisol foi então gelificado até o término do processo durante 30 minutos em um forno a 140°C.

A absorção de água foi avaliada qualitativamente com base em uma inspeção visual da superfície do filme; uma alta absorção de água foi evidente de forma irregular e em bolhas, ao passo que amostras boas apresentam uma superfície lisa, sem defeitos.

O aglutinante de acordo com o exemplo da invenção 1 apresentou significativamente menos bolhas neste teste do que o aglutinante preparado de acordo com o exemplo comparativo 1.

A contagem das bolhas em uma área A particular deu 30% a 40% menos bolhas no plastisol composto do aglutinante de acordo com o exemplo da invenção 1; as bolhas eram ainda menores.

Avaliação da adesão do filme de plastisol gelificado

A pasta de plastisol – preparada da maneira descrita acima – foi aplicada na forma de uma cunha por uma lâmina dourador de vão ajustável (largura do vão de 0 a 3,0 mm) a uma folha metálica eletrorevestida catodicamente. O endurecimento levou 20 minutos a 160°C.

Foi feita uma incisão no filme (cunha) de plastisol totalmente gelificado) paralela ao gradiente de espessura da camada, usando uma lâmina afiada, em intervalos de 1 cm, se estendendo até o substrato eletrorevestido catodicamente.

As tiras de plastisol resultantes com largura de 1 cm são removidas do substrato - começando na extremidade fina.

A espessura do filme no ponto de ruptura do filme é tomada como uma medida de adesão, uma baixa espessura de filme sendo aqui correspondente a uma boa adesão.

5 A espessura do filme no ponto de rutura é determinada usando um dispositivo medidor de espessura de camada.

A espessura de rutura determinada no teste acima foi de 210 μm para o plastisol preparado usando o exemplo comparativo 1; o plastisol preparado usando o exemplo da invenção 1 apresentou adesão acentuadamente melhor: a espessura de rutura medida foi de 60 μm .

REIVINDICAÇÕES

1. Plastisol à base de aglutinante, caracterizado pelo fato de que
 - a) o aglutinante é preparado via polimerização em emulsão,
 - b) mais de 50% em peso dos monômeros dos quais o aglutinan-
5 te é composto foram selecionados do grupo de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico e ésteres de ácido metacrílico, e
 - c) o emulsificante usado para a preparação do aglutinante tem pelo menos um grupo sulfato.
2. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação
10 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é composto de partículas primárias que têm uma estrutura do tipo núcleo-envoltório, onde a constituição dos monômeros do núcleo e do envoltório são diferentes.
3. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação
15 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é composto de partículas primárias que têm uma estrutura do tipo multienvoltórios, onde uma pluralidade de envoltórios, cuja constituição dos monômeros pode diferir, foram dispostas concêntricamente em torno de um núcleo localizado no centro.
4. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação
20 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é composto de partículas primárias que têm uma estrutura do tipo gradiente, de modo que a constituição dos monômeros da partícula varie do centro para a superfície da partícula.
5. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação
25 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é composto de partículas primárias que compreendem regiões de constituição homogênea de monômeros e também regiões com constituição de monômeros que varia na forma de um gradiente.
6. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação
30 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é composto de partículas primárias que têm uma estrutura que é permitida via uma das modalidades do processo de polimerização em emulsão – e especificamente do processo de polimerização em emulsão semicontínua.

7. Plastisol à base de aglutinante de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 6, caracterizado pelo fato de que o tamanho médio das partículas primárias é de 200 a 1200 nm.

5 8. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante contém, com base no peso total dos monômeros,

a) de 40 a 98% em peso do éster metílico de ácido metacrílico,

b) de 0 a 60% em peso de outros alquil ésteres de ácido metacrílico,

10 c) de 0 a 30% em peso de alquil ésteres de ácido acrílico,

d) de 0 a 10% em peso de um ácido e/ou de uma amida – que é capaz de copolimerização por radicais livres com os monômeros mencionados nos itens a), b) e c), e

e) de 0 a 30% em peso de outros monômeros capazes de copolimerização por radicais livres com os monômeros mencionados nos itens a), b) e c), onde a), b), c), d) e e) juntos totalizam 100% em peso.

9. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o emulsificante usado para a preparação do aglutinante é composto de

20 a) um grupo sulfato,

b) um grupo alquila ramificado ou não-ramificado ou cíclico tendo mais de 8 átomos de carbono, e

c) se apropriado, uma unidade etileno glicol, uma unidade dietileno glicol, uma unidade trietileno glicol, ou uma unidade polietileno glicol de peso molecular mais alto.

10. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o emulsificante usado para a preparação do aglutinante é um sulfato de alquila.

11. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o emulsificante usado para a preparação do aglutinante é um sulfato de alquila, onde os radicais alquila contêm principalmente de 12 a 14 átomos de carbono.

12. Plastisol à base de aglutinante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o aglutinante é um pó cujo tamanho de partícula médio varia de 5 μm a 250 μm .

13. Processo para a preparação de plastisóis à base de aglutinante como definidos na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que

a) o aglutinante é preparado via polimerização em emulsão, que é, se apropriado, executada em uma pluralidade de estágios,

b) o aglutinante é convertido, via secagem da dispersão resultante, em um pó, com o qual

c) pelo menos um plastificante e, se apropriado, promotores de adesão e/ou cargas e, se apropriado, outros constituintes convencionais em plastisóis são então misturados.

14. Processo para a preparação de plastisóis à base de aglutinante como definidos na reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que, para a preparação do aglutinante, uma solução de iniciador é usada como carga inicial e uma emulsão de monômeros é alimentada, à qual, se apropriado, outras emulsões de monômeros são alimentadas a temperaturas de 50°C a 100°C.

15. Processo para a preparação de plastisóis como definidos na reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que várias emulsões de monômeros são alimentadas.

16. Processo para a preparação de plastisóis como definidos na reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a alimentação da segunda e de toda outra emulsão de monômeros ocorrer a uma temperatura de 70 a 95°C.

17. Processo para a preparação de plastisóis como definidos na reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que de 50 a 300 partes em peso de plastificantes, de 40 a 120 partes em peso de promotores de adesão e/ou de 0 a 300 partes em peso de cargas são misturadas com 100 partes em peso de aglutinantes.

18. Processo para a preparação de plastisóis como definidos na reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que as dispersões são secadas

por meio de secagem por atomização.

19. Plastisóis de acordo com a reivindicação 1, para revestir superfícies metálicas.

20. Superfícies metálicas revestidas, caracterizadas pelo fato de que o revestimento é feito com um plastisol como definido na reivindicação 1, se apropriado depois de revestimento por eletrodeposição prévio.

21. Uso de plastisóis como definidos na reivindicação 1, como proteção de subestrutura.

22. Uso de plastisóis como definidos na reivindicação 1, como cobertura de emenda.

23. Uso de plastisóis como definidos na reivindicação 1, para amortecer vibrações de folhas metálicas.

24. Uso de plastisóis como definidos na reivindicação 1, para revestimento de poliolefinas.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PLASTISÓIS À BASE DE UM COPOLÍMERO DE METACRILATO DE METILA"**.

A presente invenção refere-se a sistemas de plastisol com adesão melhorada com menos absorção de água.