



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 89638 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

C09D005/02 A

C09D123/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.02.03	(73) <i>Títular(es):</i> HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT BRUNINGSTRASSE, 64 D-6230 FRANKFURT/MAIN 80 DE
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.02.05 DE 3803450	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.10.04	(72) <i>Inventor(es):</i> ERNST NOLKEN DE HELMUT BRAUN DE MICHAEL LONITZ DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 08/93 1993.08.09	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO LUIS LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DE MIGUEL LUPI 16 R/C 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TINTAS DE DISPERSÃO, TINTAS PARA PINTAR E ARGAMASSAS DE DISPERSÕES DE PLÁSTICOS POBRES EM EMISSÕES VOLÁTEIS

(57) *Resumo:*

[Fig.]



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)	
89.638				
Requerente (71): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, industrial, com sede em D-6230 Frankfurt am Main 80, República Federal da Alemanha				
Inventores (72): DR. ERNST NÖLKEN, DR. HELMUT BRAUN e DR. MICHAEL LONITZ				
Reivindicação de prioridade(s) (30)		Figura (para interpretação do resumo)		
Data do pedido	Pais de Origem			N.º de pedido
05.02.1988	DE			P 38 03450.6
Epigrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TINTAS DE DISPERSÃO, TINTAS PARA PINTAR E ARGAMASSAS DE DISPERSÕES DE PLÁSTICOS POBRES EM EMISSÕES VOLÁTEIS"				
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)				
<p>Descreve-se a preparação de tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersões de plásticos, pobres em emissões voláteis, sob a forma de composições aquosas à base de copolímeros de dispersão de plásticos em meio aquoso, a partir de monómeros olefinicamente insaturados com uma concentração em volume de pigmentos (PVK) de, no mínimo, 60%, contendo água, cargas, pigmentos, copolímeros de dispersões de plásticos e agentes auxiliares usuais, em que os copolímeros de dispersões de plásticos têm um teor de 0,05 a 2% em peso de unidades de monómeros de compostos de silício orgânicos hidrolisáveis especiais não saturados</p>				

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

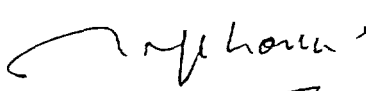


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2/3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
<p>e tendo as dispersões aquosas de copolímeros uma temperatura mínima de formação de película (MFT) menor do que 10°C, de preferência menor do que 5°C, e em especial menor do que 2°C; o teor das composições aquosas de acordo com a invenção em componentes voláteis não aquosos é menor do que 0,1% em peso em relação à proporção total de componentes não voláteis das composições e o valor do pH das composições aquosas está compreendido dentro do intervalo de 5,5 a 10.</p> <p>As composições aquosas pobres em emissões voláteis preparadas de acordo com a presente invenção são especialmente isentas de dissolventes orgânicos voláteis, de agentes auxiliares de formação de película orgânicos voláteis, de agentes plastificantes de baixo peso molecular, de monómeros residuais de preparação de copolímeros de dispersão, de outros componentes não aquosos facilmente voláteis e de produtos secundários que prejudicam o aroma.</p> <p>As tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersões de plástico preparadas de acordo com a presente invenção são utilizáveis como agentes de protecção de construções ou como materiais de construção, especialmente em espaços insuficientemente arejados e habitados.</p>			
<p style="text-align: right;">O Agente Oficial da Propriedade Industrial</p> <p style="text-align: right;"> (Dr. Jorge Garin)</p>			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE TINTAS DE DISPERSÃO, TINTAS PARA PINTAR E ARGAMASSAS DE DISPERSÕES DE PLÁSTICOS POBRES EM EMISSÕES VOLÁTEIS"

Descrição

A presente invenção refere-se a tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersão de plásticos pobres em emissões de produtos voláteis sob a forma de composições aquosas à base de dispersões aquosas de plásticos com uma concentração em volume de pigmentos (PVK) pelo menos igual a 60%, que são isentas de dissolventes orgânicos ou de agentes auxiliares de formação de película orgânicos voláteis e agentes plastificantes de baixa massa molar e que são isentas de componentes não aquosos facilmente voláteis e isentas de produtos secundários que originam cheiros, e ainda ao processo para a sua preparação e à sua utilização como agentes de protecção das construções ou materiais de construção, especialmente em espaços insuficientemente arejados e habitados.

Para reduzir os efeitos de poluição sobre o meio ambiente provocados por substâncias prejudiciais, é frequentemente desejável que as tintas de dispersão, as tintas para pintar e as argamassas de dispersão de plásticos na sua utilização ao ar livre e, em especial, em espaços fechados, não possam libertar componentes orgânicos ou inorgânicos voláteis não aquosos, além da água.

De acordo com o estado actual da técnica, os materiais de protecção usados na construção como, por exemplo, tintas de dispersão, argamassas, massas de aplicação à espátula e adesivos

escoáveis contêm, no entanto, quantidades maiores ou menores de dissolventes. Os aditivos utilizados neste caso como agentes dissolventes ou como agentes de consolidação da película ou também como agentes auxiliares de formação de película ou ainda como agentes plastificantes facilmente voláteis ou mediantemente até dificilmente voláteis são geralmente imprescindíveis para se obterem as propriedades necessárias à utilização técnica. Para se atingir uma boa resistência à abrasão em húmido, resistência mecânica, pequena tendência para o sujamento e pequena tendência para a formação de blocos dos meios utilizados, não foi possível até agora empregar polímeros de dispersão com temperatura de congelação ou de transição vítrea (T_g) ou com uma temperatura mínima de formação de película (MFT) a partir das suas dispersões aquosas igual a cerca de 0°C . Estas propriedades de utilização, portanto, só se puderem atingir por utilização de dispersões de polímeros com uma T_g ou uma MFT nitidamente superiores a 0°C com co-utilização de agentes auxiliares de formação de película que baixam a T_g ou a MFT de modo que é possível uma utilização também a 5°C e eventualmente inferior. Os agentes auxiliares de formação de película e os agentes plastificantes temporários passam, no entanto, para o ar que os rodeia ao secar o agente, o que pode ser criticamente toxicológico, especialmente no caso de tintas para interiores, por exemplo por perturbarem o cheiro ou por serem inspiradas por pessoas sensíveis.

No passado, também se utilizaram agentes plastificantes permanentes. Neste caso, podem aparecer inconvenientes provocados pelo aumento da pegajosidade, alteração do plastificante e também por eventual volatilidade.

Também se realizaram ensaios empregando copolímeros de dispersão de acetato de vinilo, em especial dispersões de copolí

meros de acetato de vinilo/etileno, que possuem uma Tg ou uma MFT próxima de 0°C.

No entanto, verificou-se que o poder de ligação dos pigmentos dessas dispersões é limitado em comparação com os sistemas com agentes ligantes de copolímeros de dispersão mais duros com adição de agentes de consolidação da película.

A presente invenção tem como objectivo, portanto, proporcionar tintas de dispersão aquosas, tintas para pintar e argamassas que, além da água, não contêm componentes de compostos voláteis não aquosos dignos de menção e, como agentes ligantes, contêm dispersões de plásticos que são isentas de agentes auxiliares de formação de película e que, em si, possuem um elevado poder de ligação a pigmentos e cujas películas, além disso, possuem uma pequena tendência para se sujarem e pequena tendência para formar blocos mesmo a valores baixos de Tg ou a valores baixos de MFT da dispersão.

Surpreendentemente, a requerente descobriu agora que é possível evitar os inconvenientes mencionados antes se se utilizarem dispersões de copolímeros de dispersão de plásticos cujas macromoléculas copoliméricas contêm pequenas quantidades de unidades de monómeros de compostos de silício orgânicos hidrolisáveis não saturados e que possuem os valores necessários de Tg ou de MFT e as dispersões são, além disso, praticamente isentas de componentes orgânicos e/ou inorgânicos não aquosos voláteis.

Por consequência, são objecto da presente invenção tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersão de plásticos pobres em emissões voláteis sob a forma de composições aquosas à base de polímeros de dispersão de plásticos de monómeros olefinicamente insaturados com uma concentração em volu-

me de pigmentos (PVK) pelo menos igual a 60%, que contêm água, cargas, pigmentos, polímeros de dispersão de plásticos e agentes auxiliares do grupo dos agentes molhantes, agentes dispersantes, agentes emulsionantes, colóides protectores, agentes espessantes, agentes anti-espuma, agentes corantes e agentes conservantes, caracterizadas pelo facto de a proporção não volátil das composições aquosas relativamente à parte total não volátil conter

- 35 a 94% em peso de carga,
- 2 a 30% em peso de pigmento,
- 0,1 a 10% em peso de agentes auxiliares e
- 4 a 35% em peso de copolímero de dispersão de plástico,

cuja dispersão aquosa possui uma temperatura mínima de formação de película (MFT) menor do que 10° C, de preferência menor do que 5° C e, em especial, menor do que 2° C e de o polímero de dispersão de plástico ter um teor compreendido entre 0,05 e 2% em peso, de preferência entre 0,1 e 0,4% em peso e em especial entre 0,05 e 0,2% em peso, calculados em relação ao copolímero de dispersão de plástico, de unidades monoméricas de compostos de silício orgânicos insaturados hidrolisáveis de fórmula geral

I



na qual o símbolo R representa um radical olefinicamente insaturado na posição ômega, e os símbolos R₁, R₂ e R₃, que podem ser iguais ou diferentes, representam, cada um deles, um átomo de halogénico, de preferência

cloro, ou um grupo de fórmula geral $-OZ$, na qual o símbolo Z representa um radical alquilo ou acilo primário ou secundário, eventualmente substituído por alcoxi ou um átomo de hidrogênio, sendo o teor de componentes voláteis não aquosos nas composições aquosas menor do que 0,1% em peso, de preferência menor do que 0,05% em peso, calculado em relação à quantidade total dos componentes não voláteis e de o valor do pH das composições aquosas estar compreendido dentro do intervalo de 5,5 a 10, de preferência de 7 a 9 e, em especial, de 8 a 9.

Uma forma de realização preferida da presente invenção caracteriza-se pelo facto de o copolímero da dispersão de plástico utilizado juntamente com unidades monoméricas de compostos de fórmula geral I conter unidades monoméricas escolhidas de entre o grupo formado por ésteres de vinilo, ésteres de vinilo/etileno, ésteres de vinilo/cloreto de vinilo/etileno, ésteres de vinilo/éster de vinilo do ácido versático, ésteres de vinilo/ésteres de acrílo, ésteres de acrílo/ésteres de vinilo do ácido versático/etileno.

Os compostos de fórmula geral I preferidos são, por exemplo, gama-acriloxi-propil-trimetoxi-silano, gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil,trimetilglicol-silano, vinil-triacetoxi-silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano e gama-metacriloxi-propil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano.

Uma variante especial da presente invenção caracteriza-se pelo facto de o copolímero de dispersão de plástico utilizado consistir em misturas de copolímeros de dispersão uma parte dos quais não contém nenhuma unidades de monômero de fórmula geral I e uma outra parte contém unidades de monômero de fórmula ge

ral I numa quantidade tal que o teor médio de unidades de monômero de fórmula geral I na mistura de copolímeros de dispersão total esteja compreendido entre 0,05 e 2% em peso, de preferência entre 0,1 e 0,4% em peso e, em especial, entre 0,05 e 0,2% em peso, calculados em relação à mistura total de copolímeros de dispersão de plásticos.

Uma característica especial de acordo com a presente invenção reside no facto de as composições aquosas de acordo com a presente invenção serem isentas de monómeros residuais facilmente voláteis, de álcoois inferiores assim como de amoníaco e/ou de aminas voláteis ou de componentes que eventualmente libertem H_2S ou mercaptanos e o teor das composições aquosas em componentes não aquosos voláteis ser no total menor do que 0,05% em peso, calculado em relação ao peso total de componentes não voláteis.

A preparação de dispersões de copolímeros de plástico em que os monómeros são copolimerizados com compostos de silício de fórmula geral I orgânicos hidrolisáveis insaturados é bem conhecida.

Por meio da memória descritiva da patente de invenção norte-americana número 3 729 438, são conhecidas dispersões de plástico à base de acetato de vinilo com 0,5 a 1% em peso, calculado em relação à quantidade total de monómeros, de um silano copolimerizável, como, por exemplo, vinil-trimetoxi-silano, gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano e vinil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano. Durante a secagem, o polímero reticula-se e obtém-se uma película transparente de elevado brilho.

Na memória descritiva da patente de invenção norte-americana número 3 814 716, descrevem-se dispersões de plásticos à base de acetato de vinilo, ésteres acrílicos, ésteres de ácido

maleico e de ácido fumárico com 0,5 a 5% em peso de um silano co polimerizável. Por secagem das dispersões de plásticos, obtêm-se películas transparentes, de elevado brilho e reticuladas, com uma resistência excelente em relação à água e a dissolventes.

Por meio da memória descritiva da patente de invenção alemã DE-21 48 457, é conhecido o emprego de agentes ligantes po liméricos sob a forma de dispersão aquosa para a preparação de materiais de construção para revestimentos em que as dispersões de plásticos contêm polímeros de éster de vinilo, ésteres de acrílo ou copolímeros de butadieno/estireno, em que são incorporados e polimerizados grupos de silanol.

Por meio da memória descritiva da patente de invenção alemã DE-21 48 458, é conhecida a preparação de dispersões de plásticos aquosas à base de ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos com dois a dezoito átomos de carbono e de etileno, eventualmente até 25% em peso de outros monômeros olefinicamente insaturados e 0,3 a 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monômeros e de um composto de silício orgânico hidrolisável insaturado. As películas das dispersões de plásticos descritas caracterizam-se, no caso de se tratar de copolímeros com o teor de 1 a 2% em peso dos compostos de Si mencionados antes em relação a vidro e cimento de amianto, por elevadas resistências ao descasque em seco e em húmido. A dispersão de plásticos preparada de acordo com o Exemplo 1 da memória descritiva da patente de invenção mencionada antes possui, no entanto, um teor de acetato de vinilo monomérico que não reagiu igual a 0,2% em peso e as dispersões de plásticos preparadas de acordo com os Exemplos 6 e 10 contêm respectivamente 3,8 e 4,8% em peso de metanol, respectivamente cada uma em relação ao componente polimérico.

A partir do presente estado da técnica mencionada antes,

não se sabe directamente nem se pode concluir que dispersões de plásticos que contêm grupos silanol, além de uma elevada capacidade de ligação de pigmentos nas tintas de dispersão, também possam originar uma melhoria do seu não rasgamento e, além disso, a despeito de valores pequenos de Tg ou de valores pequenos de MFT também possuam pequena tendência para a sujidade e uma pequena tendência para a formação de blocos nas películas ou tintas preparadas a partir delas.

Foi por consequência surpreendente que com os agentes ligantes à base de dispersões de plásticos com um pequeno valor de MFT na ausência de agentes auxiliares de formação de película orgânicos voláteis especialmente se tenha atingido uma melhoria particularmente importante das propriedades dos agentes ligantes se os copolímeros de dispersão contivessem apenas quantidades muito pequenas de unidades de monómeros com grupos silanol derivados de compostos de fórmula geral I, em que se preferem quantidades compreendidas entre 0,1 e 0,4% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros.

Uma forma de realização preferida da presente invenção reside ainda no facto de o copolímero de dispersões de plástico contidas nas composições aquosas e que têm restos de silício nas unidades monoméricas da fórmula geral I, por copolimerização iniciada por radicais livres dos monómeros finamente divididos com a proporção de 0,05 a 2% em peso, de preferência 0,1 a 0,4% em peso, e em especial 0,05 a 0,2% em peso, calculados em relação à quantidade total de monómeros, em monómeros de fórmula geral I em meio aquoso, ter sido preparado com co-utilização de hidroxietil-celulose, agentes emulsionantes não iónicos e sal de sódio de vinil-sulfonato monomérico como sistema de agente emulsionante/co-

lôide protector e os componentes alcoólicos voláteis obtidos por hidrólise a partir das unidades de monômero de fórmula geral I eventualmente existentes na dispersão aquosa, assim como proporções residuais de monômeros voláteis eventualmente existentes de pois de terminada a polimerização serem eliminados por métodos físicos, de preferência por destilação sob pressão reduzida.

Na preparação dos copolímeros de dispersão de plásticos, por exemplo por polimerização em emulsão, os radicais alcoxi, aciloxi e halogéneo dos compostos de silício de fórmula geral I empregados hidrolisam-se pelo menos parcialmente, com obtenção de compostos de silício que contêm grupos hidroxil (grupos silanol), que estão então contidos no copolímero e podem originar a reticulação entre as macromoléculas.

Como compostos de silício orgânicos insaturados hidrolisáveis de fórmula geral I, interessam, de preferência, os compostos da fórmula geral I em que o símbolo R representa um radical alcenilo insaturado na posição ômega com dois a dez átomos de carbono, em especial com dois a quatro átomos de carbono, ou um éster de ácido carboxílico insaturado na posição ômega obtido a partir de ácidos carboxílicos insaturados com até quatro átomos de carbono e os álcoois que possuem o grupo Si com até seis átomos de carbono. Como radicais representados pelos símbolos R_1 , R_2 e R_3 , interessam, de preferência, átomos de halogéneo, em especial de cloro, e o grupo de fórmula geral -OZ, na qual o símbolo Z representa um radical alquilo primário e/ou secundário com até dez átomos de carbono, de preferência com até quatro átomos de carbono ou radicais alquilo substituídos por grupos alcoxi, de preferência com até três átomos de carbono ou radicais acilo com até seis átomos de carbono, de preferência com até três áto-

mos de carbono ou átomos de hidrogênio.

São exemplos desses compostos de fórmula geral I vinil-triclouro-silano, vinil-metil-dicloro-silano, gama-metacriloxi-propil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano, vinil-metoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-dietoxi-silano, vinil-etoxi-silano, diol, alil-trietoxi-silano, vinil-tripropoxi-silano, vinil-tri-isopropoxi-silano, vinil-tributoxi-silano, vinil-triacetoxi-silano, tri-metilglicol-vinil-silano, gama-metacriloxi-propil-trimetilglicol-silano, gama-acriloxi-propil-trietoxi-silano, gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano.

A eliminação dos monômeros residuais das dispersões de copolímeros de plásticos utilizados de acordo com a presente invenção pode também realizar-se por utilização de processos químicos conhecidos, como, por exemplo, por polimerização posterior iniciada por radicais livres, de preferência iniciada por catalisadores redox. Se, em seguida, ainda existirem vestígios de componentes monoméricos voláteis na dispersão, então estes podem ser eliminados sem dificuldades por outros processos, de preferência por processos físicos, em especial por destilação, de preferência sob pressão reduzida e eventualmente com passagem de uma corrente de gases inertes de arrastamento, como, por exemplo, ar, azoto, CO₂ ou hidrogênio.

Uma característica especial da presente invenção reside no facto de as dispersões de copolímeros de plásticos utilizadas de acordo com a presente invenção não só serem isentas de componentes monoméricos residuais voláteis mas igualmente serem eliminados por meio do tratamento posterior mencionado antes por métodos químicos e/ou físicos também os álcoois voláteis eventualmente obtidos por hidrólise dos comonômeros de fórmula geral I utili

zados, como, por exemplo, metanol, metoxi-etanol ou isopropanol. Isto pode realizar-se, por exemplo, por utilização de vinil-tri-metoxi-silano como comonômero de importância extraordinária, porque o teor de metanol obtido por hidrólise na dispersão resultante pode contrariar a utilização da dispersão por razões de ordem toxicológica se o teor de metanol não tiver sido previamente eliminado.

As composições aquosas de acordo com a presente invenção contêm na sua composição definitiva para utilização como material protector de construção ou como material de construção adicionalmente aos componentes da dispersão de copolímero de plásticos como outros agentes auxiliares eventualmente, de preferência, ainda os seguintes componentes:

- 0,1 a 0,6% em peso de um agente molhante ou dispersante para a carga e o pigmento,
- 0,1 a 1% em peso de um agente espessante,
- 0,01 a 2% em peso de um agente conservante e
- 0,001 a 0,5% em peso de um agente anti-espuma,

cada um deles calculado em relação ao peso total das composições aquosas.

As composições aquosas de acordo com a presente invenção com a forma de tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersão de plásticos com utilização de látices de copolimerização de dispersão de plásticos de acordo com a presente invenção, que são isentas de monômeros residuais e de outros componentes voláteis, podem preparar-se por utilização de técnicas conhecidas, como, por exemplo, se utilizam na preparação de produtos usuais deste tipo, com utilização de látices poliméricos sintéticos correntes. No entanto, neste caso, é importante que,

ao proceder-se à escolha dos outros materiais de partida, se tenha em atenção expressamente de maneira especial a sua ausência de amoníaco, amina, amônio, alquilamônio, dissolventes, H_2S , SO_2 e aldeído fórmico, assim como a não existência de outras substâncias orgânicas voláteis.

Como cargas, empregam-se, de preferência, por exemplo, carbonato de cálcio, magnesite, dolomite, caulino, mica, talco, dióxido de silício, sulfato de cálcio, feldspato, sulfato de bário e pérolas de plástico.

Como pigmentos brancos, utilizam-se, por exemplo, óxido de zinco, sulfureto de zinco, carbonato de chumbo básico, trióxido de antimônio, litopônio (sulfureto de zinco + sulfato de bário) e, de preferência, dióxido de titânio.

Como pigmentos corados inorgânicos, podem utilizar-se, de preferência, por exemplo, óxidos de ferro, negro-de-fumo, grafite, pigmentos luminescentes, amarelo-de-zinco, verde-de-zinco, azul-de-Paris, azul-ultramarino, negro-de-manganês, negro-de-antimônio, violeta-de-manganês ou verde de alimentação de suínos.

Como pigmentos corados orgânicos, preferem-se, por exemplo, sépia, guta-percha, castanho-de-Kassel, vermelho-de-toluidina, vermelho-do-Pará, amarelo-de-Hansa, anil, corantes azóicos, corantes antraquinóides e indigóides, assim como pigmentos de dióxazina, quinacridona, ftalocianina, iso-indolinona e complexos metálicos da série das azometinas.

As substâncias das cargas podem adicionar-se como componentes individuais. Na prática, têm dado resultados especialmente bons as misturas de cargas, como, por exemplo, carbonato de cálcio/caulino e carbonato de cálcio/caulino/talco, para aumentar o poder de cobertura e para a economia de dióxido de titânio.

nio, utilizam-se frequentemente cargas finamente divididas, como, por exemplo, carbonato de cálcio finamente pulverizado e misturas de diferentes carbonatos de cálcio com diferentes distribuições de tamanho de partículas.

Para se regular o poder de cobertura, a tonalidade da cor e a profundidade da cor, as cargas são misturadas com quantidades correspondentes de pigmento branco e de pigmentos corados inorgânicos e/ou orgânicos.

Para a dispersão das cargas e dos pigmentos na água, pode adicionar-se 0,1 a 0,6% em peso, calculados em relação ao peso total da composição aquosa, de substâncias auxiliares à base de agentes molhantes aniônicos ou não iônicos, como, por exemplo, de preferência, pirofosfato de sódio, polifosfato de sódio, naftaleno-sulfonatos, poliacrilato de sódio, polimaleato de sódio e polifosfonatos, como sal de sódio do ácido 1-hidroxi-etano-1,1-difosfônico e sal de sódio de ácido nitrilo-tris-(metileno-fosfônico).

Os agentes espessantes que podem ser utilizados são, entre outros, de preferência, derivados de celulose, como metilcelulose, hidroxietil-celulose e carboximetil-celulose. Podem ainda empregar-se caseína, goma-arábica, goma de tragacanta, amido, alginato de sódio, álcool polivinílico, polivinil-pirrolidona, poliacrilato de sódio e copolímeros solúveis em água à base de ácido acrílico e de ácido metacrílico, como copolímeros de ácido acrílico/acrilamida e copolímeros de ácido metacrílico/ésteres acrílicos.

Podem ainda empregar-se agentes espessantes inorgânicos, como, por exemplo, bentonite ou hectorite.

Esses agentes espessantes são em geral empregados em

quantidades compreendidas entre 0,1 e 3% em peso, de preferência entre 0,1 e 1% em peso, calculados em relação ao peso total das composições aquosas.

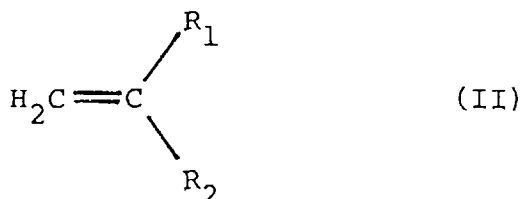
O agente espessante pode já ser incorporado durante a dispersão da carga e dos pigmentos em água com adição de um agente dispersante e eventualmente de um agente anti-espuma, por exemplo no dissolvedor; no entanto, também se pode adicionar à composição pronta sempre que o balanço da água do agente protector de construção pronto o permita,

A dispersão dos copolímeros de plástico utilizados como agentes ligantes de acordo com a presente invenção pode já estar presente durante a dispersão do pigmento e da carga mas, na maior parte dos casos, é no entanto vantajoso que seja adicionada à pasta de carga/pigmento ainda quente ou também arrefecida mediante agitação com um elevado número de rotações ou também durante longos intervalos de tempo. Mantendo uma concentração em volume de pigmento maior do que 60%, utilizam-se, por 65 a 95,9 partes em peso de carga + pigmento, 4 a 35 partes em peso de copolímero de dispersão de plástico.

A preparação das dispersões de copolímeros para as composições de agentes protectores da construção aquosos com pequenas emissões de substâncias prejudiciais de acordo com a presente invenção realiza-se de maneira conhecida e, de preferência, por polimerização em emulsão, na presença de um catalisador de iniciação por radicais livres e pelo menos de um agente emulsificante a um valor do pH compreendido entre 2 e 6. Como catalisadores, podem utilizar-se os diferentes catalisadores conhecidos que formam radicais livres ou podem utilizar-se também sistemas redox. O intervalo de concentrações da quantidade total de agen-

tes emulsionantes está compreendido, de preferência, entre 0,5 e 5% em peso, calculados em relação à quantidade total de monômeros, tratando-se de agentes emulsionantes aniônicos, não iônicos ou eventualmente catiônicos. Também podem utilizar-se agentes estabilizadores de látex, como, por exemplo, polímeros solúveis em água escolhidos de entre o grupo formado por carboximetil-celulose, hidroxietil-celulose, polivinil-pirrolidona, poli-N-vinil-acetamida, álcool polivinílico, assim como combinações de agentes emulsionantes e de agentes estabilizadores do látex, e ainda os comonômeros conhecidos como agentes estabilizantes à base de ácidos monocarboxílicos e de ácidos dicarboxílicos e os seus semi-ésteres e amidas, bem como ácido vinil-sulfônico e os seus sais.

Como monômeros apropriados para a preparação das dispersões de plásticos, são apropriados, por exemplo, ésteres de vinilo, em especial ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos com um a doze átomos de carbono, por exemplo ésteres de vinilo de ácidos (C₁-C₆)-carboxílicos, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, caproato de vinilo e ainda laurato de vinilo, decanoato de vinilo e éster de vinilo do ácido versático e, além disso, por exemplo, compostos olefinicamente insaturados de fórmula geral II



na qual o símbolo R₁ representa um átomo de hidrogênio, um radical alquilo com um a quatro átomos de carbono,

um radical alcoxi com um a quatro átomos de carbono, um grupo nitrilo, um átomo de halogênio, de preferência cloro, ou um radical alcoxi-carbonilo com dois a doze átomos de carbono, de preferência dois a nove átomos de carbono; e

o símbolo R_2 representa um átomo de hidrogênio, um grupo metilo ou um grupo vinilo.

Os monômeros apropriados de fórmula geral II são, por exemplo, especialmente olefinas, por exemplo etileno e isobutileno, éteres de vinilo, por exemplo éter vinil-metílico, éter vinil-etílico e éter vinil-n-butílico e ainda acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloreto de vinilo, ésteres de ácido acrílico de álcoois monofuncionais, por exemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo e acrilato de 2-etil-hexilo, bem como ésteres de ácido metacrílico de alcanóis monofuncionais, por exemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo e metacrilato de 2-etil-hexilo. São igualmente apropriados diésteres de ácido maleico, especialmente de álcoois alifáticos monofuncionais com dois a dez, de preferência com três a oito átomos de carbono, por exemplo maleato de dibutilo, maleato de di-hexilo e maleato de dioctilo.

Os monômeros ou as misturas de monômeros são escolhidos de tal maneira que as dispersões de plástico sejam à base de homopolímeros, copolímeros ou terpolímeros com uma MFT inferior a 10° C, de preferência inferior a 5° C e, especialmente, inferior a 0° C. Os especialistas na matéria sabem o que se entende por T_g do polímero e o que se entende por parâmetro de polimerização e quais os monômeros ou as misturas de monômeros que devem ser

utilizadas para esse efeito. Como a MFT inferior a 0° C não se pode medir, só se pode indicar o limite inferior da MFT por meio da Tg. O valor da Tg não deve ser inferior a -20° C, de preferência inferior a -10° C. Os copolímeros apropriados são, por exemplo, acetato de vinilo/etileno na proporção compreendida entre 86/14 e 75/25, tal como se podem preparar a uma pressão de etileno compreendida entre 25 e 60 bar. Além disso, pode ainda obter-se terpolímeros de acetato de vinilo/cloreto de vinilo/etileno na proporção de 58,8/25,2/16, à pressão de etileno de 40 bar com um valor de MFT igual a 10° C ou 60,8/15,2/24 e 45,6/30,4/24 podendo-se preparar a uma pressão de etileno de 50 bar e com um valor de MFT menor do que 0° C e um valor de Tg compreendido entre $-0,5$ e $+5,5^{\circ}$ C. Nas dispersões de copolímeros de acetato de vinilo/acrilato de butilo, obtém-se o intervalo apropriado de MFT por utilização dos monómeros na proporção compreendida entre 80/20 e 50/50.

Os monómeros principais são copolimerizados com pequenas quantidades especialmente compreendidas, de preferência, entre 0,05 e 0,3% em peso, calculado em relação à quantidade total de monómeros, de compostos de silício de fórmula geral I que contêm grupos olefinicamente insaturados e hidrolisáveis, em que, na fórmula geral I, o símbolo R representa, de preferência, os radicais vinilo, alilo, gama-acriloxi-propilo e gama-metacrolxi-propilo e os símbolos R_1 , R_2 e R_3 representam, de preferência, grupos alcoxi com um a oito átomos de carbono ou grupos alcoxi-alcoxi com dois a dez átomos de carbono, acetoxi ou átomos de halogéneo, em especial cloro.

São compostos de fórmula geral I especialmente preferidos, por exemplo, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano,

vinil-trimetilglicol-silano, vinil-triacetoxi-silano, gama-acri-
loxi-propil-trimetoxi-silano, gama-metacriloxi-propil-trimetoxi-
silano, gama-metacriloxi-propil-tris-(2-metoxi-etoxi)-silano,
vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano e alil-trimeto
xi-silano.

Os silanos de fórmula geral I podem ser misturados com os monômeros principais ou ser adicionados separadamente durante a copolimerização em emulsão. Podem ser doseados simultaneamente com os outros monômeros no decurso da polimerização ou podem tam
bém ser doseados com a primeira ou com a segunda metade da quan-
tidade dos monômeros. Para a melhoria das propriedades de disper
são de plástico de acordo com a presente invenção são necessárias
quantidades relativamente pequenas dos silanos mencionados, de
preferência até um máximo de 2% em peso, calculado em relação à
quantidade total de monômeros, de preferência entre 0,1 e 0,4% em
peso e, em especial, entre 0,05 e 0,2% em peso.

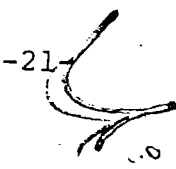
Para a eliminação da dispersão de plásticos dos monôme-
ros que não reagiram, estes podem ser removidos quimicamente, is-
to é, por exemplo, por polimerização. Para o efeito, utilizam-se
catalisadores que formam radicais livres. Estes catalisadores in-
cluem, por exemplo, os compostos de peróxido ou os compostos azói-
cos, como, por exemplo, cloridrato de azo-bis-(isobutiramidina).
São especialmente apropriados tipos combinados de catalisadores
em que se utilizam não só agentes redutores, mas também agentes
oxidantes. No caso da utilização deste tipo de catalisadores com-
binados, o agente redutor designa-se em geral por activador e o
agente oxidante por agente iniciador. São agentes activadores apro-
priados, por exemplo, bissulfitos, sulfoxilatos ou compostos com
propriedades redutoras, como, por exemplo, ácido ascórbico e sais

de Fe-II. Neste caso, os agentes iniciadores são, entre outros, por exemplo, peróxido de hidrogênio, persulfatos, como persulfato de sódio e persulfato de potássio, perboratos e também outros compostos per. Catalisadores de combinação ou sistemas de redox especiais que podem ser utilizados para eliminação de monômeros residuais por polimerização são, entre outros, por exemplo, peróxido de hidrogênio e formaldeído/sulfoxilato de zinco, peróxido de hidrogênio e metabissulfito de sódio, persulfato de sódio e metabissulfito de sódio, peróxido de hidrogênio e sulfito de sódio, peróxido de hidrogênio e rongalite, persulfato de sódio ou persulfato de potássio e sulfito de sódio, persulfato de sódio ou persulfato de potássio e rongalite, peróxido de hidrogênio e ácido ascórbico, hidroperóxido de tércio butilo e sulfito de sódio, hidroperóxido de tércio butilo e rongalite e persulfato de sódio e tiosulfato de sódio. Sais metálicos empregados como vestígios, por exemplo, 1 a 100 ppm por equivalente de monômero de sais de ferro ou de cobre, como, por exemplo, sal de Mohr, podem também activar o sistema redox. Os exemplos são hidroperóxido de tércio butilo/sal de Mohr/rongalite ou persulfato de sódio/sulfito de sódio/tiosulfato de sódio/sulfato de cobre.

O catalisador de redox é tipicamente utilizado em quantidades compreendidas entre cerca de 0,1 e cerca de 2% em peso, de preferência entre cerca de 0,25 e cerca de 0,75% em peso, calculado em relação à quantidade de monômeros. O agente activador é adicionado normalmente sob a forma de solução aquosa e a quantidade de activador está compreendida em geral entre 0,25 e 1 vez a quantidade de agente iniciador. Para a eliminação dos monômeros residuais a partir da dispersão de plásticos, podem também utilizar-se processos físicos, como, por exemplo, destilação. Podem

ainda combinar-se processos químicos com processos físicos. A destilação para a eliminação dos monômeros residuais pode realizar-se sob pressão elevada, mas também, de preferência, sob pressão reduzida. Na destilação dos monômeros residuais a 760 torr ou a pressões inferiores, para acelerar a eliminação do monômero, pode introduzir-se uma corrente de vapor de água ou de um gás de arrastamento, por exemplo, ar, azoto ou dióxido de carbono, sobre a superfície da dispersão de plástico. Vantajosamente, no entanto, introduz-se um gás portador no aparelho de eliminação do monômero junto ao fundo e que passa através da dispersão de plástico. O monômero residual eliminado por processos físicos a partir da dispersão de plástico é condensado num refrigerante para a sua recuperação. No caso de se utilizar gás de arrastamento na eliminação do monômero, empregam-se no arrefecedor eventualmente agentes refrigerantes que originam temperaturas muito baixas menores do que 0 a 30°C em relação à água, por exemplo soles de arrefecimento ou acetona/neve carbônica. Os monômeros residuais podem ainda ser eliminados sob vácuo e recuperação do monômero a partir da dispersão de plástico por utilização de bombas de disco rotativo. O teor de monômeros residuais e de substâncias orgânicas voláteis eventualmente formadas na mistura de saída ou os componentes orgânicos voláteis obtidos na polimerização e do álcool que se obtém por hidrólise do composto de silício de fórmula geral I copolimerizável, a utilizar na dispersão de copolímero de plástico de acordo com a presente invenção é em geral menor do que 0,1% em peso, de preferência 0,05 a 0,001% em peso, calculado em relação ao copolímero em dispersão.

Surpreendentemente, a copolimerização com vestígios de silano copolimerizáveis de fórmula geral I já origina agentes li-



gantes com valores de MFT menores com obtenção de copolímeros em dispersão com uma força de ligação aos pigmentos tão intensa como se consegue obter usualmente apenas com (co)polímeros de dispersão de maiores valores de MFT, como, por exemplo, estireno/ /acrilato, com adição de maiores quantidades de dissolvente à dispersão de plástico cu com uma tinta de dispersão preparada com ela.

Além de água, cargas, pigmentos, agente dispersante, agente espessante, agente anti-espuma e agente conservante, para as composições de agentes protectores de construção aquosos pobres em emissões voláteis de produtos prejudiciais e que originam cheiros de acordo com a presente invenção, utilizam-se, de preferência, dispersões de copolímeros de plásticos à base de acetato de vinilo/etileno e acetato de vinilo/cloreto de vinilo/ /etileno. No caso dos últimos compostos, deve escolher-se uma pressão de etileno de maneira a atingir-se um valor de MFT inferior comparativamente ao acetato de vinilo/etileno com base na elevada temperatura de congelamento do cloreto de polivinilo. Os copolímeros de dispersão resultantes e as suas dispersões aquosas têm a vantagem de poderem colocar à disposição dispersões de copolímeros que possuem os valores de MFT baixos necessários de acordo com a presente invenção.

As dispersões de plásticos preparadas desta forma possuem por causa do baixo ponto de ebulição dos monómeros empregados, além disso, grandes vantagens em comparação com os copolímeros de estireno/acrilato e de estireno/butadieno com as suas substâncias acompanhantes desagradáveis que se podem formar, por exemplo, por meio da reacção de Diels-Alder.

Os copolímeros de dispersão de acetato de vinilo/etile-

no, bem como os correspondentes terpolímeros com cloreto de vinilo podem vantajosamente ser preparados por copolimerização em água com o auxílio de agentes emulsionantes aniônicos, não iônicos ou catiônicos. Neste caso, podem empregar-se polímeros estabilizantes solúveis em água, como carboximetil-celulose, hidroxietil-celulose, polivinil-pirrolidona, poli-N-vinil-metil-acetamida e álcool polivinílico e ainda os conhecidos comonômeros estabilizantes à base de ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos, assim como os seus semi-ésteres e amidas. Podem ainda empregar-se com vantagem sistemas de iniciadores conhecidos, como, por exemplo, persulfatos, persulfato de sódio/sulfito, assim como hidroperóxido de tércio butilo/ Fe^{2+} /rongalite para a polimerização.

Por falta de correspondentes autoclaves como as que são necessárias para a copolimerização com etileno e/ou cloreto de vinilo correntemente, os copolímeros de dispersão de acordo com a presente invenção podem obter-se com o valor de MFT necessário também por copolimerização de monômeros usuais com monômeros que podem baixar fortemente o valor de MFT, como, por exemplo, acrilato de 2-etil-hexilo, maleato de dioctilo, éster de vinilo do ácido versático ou butadieno. No entanto, no caso de copolímeros e terpolímeros à base de acetato de vinilo/etileno e de acetato de vinilo/cloreto de vinilo/etileno, obtém-se a vantagem muito especial de estes, por causa do baixo ponto de ebulição dos monômeros de partida, poderem libertar-se facilmente das proporções residuais de monômeros que não reagiram durante a polimerização.

Na escolha das correspondentes medidas técnicas, podem, além disso, empregar-se os monômeros residuais recuperados para outras polimerizações realizadas posteriormente.

Os mencionados copolímeros de dispersão à base de acetato

to de vinilo/etileno e de acetato de vinilo/cloreto de vinilo/etileno com comonômeros de fórmula geral I são especialmente preferidos de acordo com a presente invenção.

Pela combinação do processo redox e de arrastamento ou pelo processo de arrastamento sozinho para a eliminação dos monômeros residuais possibilita-se neste caso, em ligação com a preparação de composições de protecção dos produtos de construção pobres em emissões de acordo com a presente invenção e a utilização de silanos hidrolisáveis e copolimerizáveis de fórmula geral I, primeiramente a prescrição para a eliminação dos álcoois na maior parte das vezes muito voláteis provenientes da hidrólise de silanos. Uma forma de realização especial e preferida da presente invenção de um grande interesse técnico inesperado baseia-se na seguinte maneira de proceder. Preparam-se dispersões de copolímeros de plástico que contêm, como colóides protectores, por exemplo, hidroxietil-celulose ou poli-N-vinil-metil-acetamida, e que, juntamente com estes colóides protectores, contêm, de preferência, agentes emulsionantes não iônicos ou, juntamente com os agentes emulsionantes não iônicos, ainda pequenas quantidades de agentes emulsionantes iônicos tais como agentes emulsionantes aniônicos ou catiônicos. Neste caso, é vantajoso, para se conseguir uma melhor estabilização da dispersão de copolímero, a co-utilização de comonômeros hidrófilos insaturados e copolimerizáveis, como, por exemplo, ácidos monocarboxílicos e dicarboxílicos insaturados ou os seus semi-ésteres e amidas, assim como sal de sódio do ácido metacrilamido-2-metil-2-propano-sulfônico ou vinil-sulfonato de sódio. Obtêm-se neste caso dispersões de copolímeros de plástico com granulometrias não muito pequenas, como, por exemplo, menores do que 0,1 micrômetro, mas sim com granulometrias médias de pelo

menos 0,1 micrômetro, de preferência maior do que 0,15 micrômetro, em especial maior do que 0,2 micrômetro. Estas caracterizam-se por propriedades de utilização excelentes, como, por exemplo, o facto de as dispersões se poderem misturar sem problemas com cargas e pigmentos secos e pelo facto de os agentes protectores de materiais de construção preparados com eles serem muito resistentes durante longos intervalos de tempo de armazenagem.

Foi investigado já pelos especialistas na matéria desde há muitos anos sem resultados que podem preparar-se dispersões com propriedades técnicas de aplicação tão vantajosas como as que são à base de acetato de vinilo/etileno e de acetato de vinilo/cloreto de vinilo/etileno também como elevada capacidade de ligação a pigmentos. Este objectivo pode ser conseguido pela presente invenção com utilização de copolímeros de dispersão que possuem quantidades pequenas de unidades de comónómeros que possuem silício hidrolisáveis ou que formam grupos Si(OH)_x ($x = 1$ a 3), a partir de compostos de silício de fórmula geral I cujas dispersões aquosas possuem uma MFT menor do que 10°C , de maneira inesperadamente vantajosa. Surpreendentemente, no caso de se utilizarem estes copolímeros de dispersão como agente ligante nas composições de agentes protectores de construções aquosas, não obstante a não utilização de agentes de consolidação da película nem de agentes dissolventes na avaliação da resistência à lavagem e ao esfregamento de tintas de acordo com a Norma DIN 53778, a assim chamada ruptura da película de tinta seca ou do revestimento seco já não se verifica ao fim de um curto período de secagem da composição, isto é, a tinta ou o revestimento não têm, como se observa frequentemente nas tintas de dispersões de polímero depois de curtos intervalos de secagem, propriedades de resistência mecânica insuficientes.

São especialmente apropriadas e preferidas as composições de agentes protectores de construção aquosos de acordo com a presente invenção que, como agente ligante, contém dispersões de copolímeros de plástico isentas de dissolventes com pequenos valores de MFT e os seus copolímeros em conjunto com apenas pequenas quantidades de unidades de monômeros copolimerizáveis e hidrolisáveis que contém radicais de silício ou formam grupos $\text{Si}(\text{OH})_x$ ($x = 1$ a 3) a partir de compostos de silício de fórmula geral I e que, na realidade, de preferência, contém entre 0,05 e 2% em peso, em especial entre 0,1 e 0,4 e de maneira especialmente preferida entre 0,05 e 0,2% em peso calculado em relação ao copolímero e possibilita principalmente os copolímeros obtidos por polimerização em emulsão a partir de combinações de comonômeros que originam valores de MFT necessariamente menores em presença de hidroxietil-celulose, agentes emulsionantes não iônico, pequenas quantidades de sulfato de vinilo monomérico com adição no total de apenas pequenas quantidades de comonômeros de fórmula geral I.

Para se obter a tonalidade de cor das tintas de dispersão e das argamassas de dispersão, empregam-se frequentemente as pastas coradas que podem obter-se no comércio. Estas pastas coradas contém em geral como base da estabilidade ou da sua possibilidade de preparação dissolventes. Também para evitar as dificuldades que se levantam neste caso, de acordo com a presente invenção abre-se uma nova via. Por causa da elevada estabilidade das dispersões de copolímeros de plástico utilizados de acordo com a presente invenção e da sua compatibilidade com pigmentos secos, dispensa-se a preparação ou a utilização de pastas coradas que contém dissolventes porque o componente que origina cor pode ser

misturado eventualmente no estado seco com a dispersão de plástico ou com a cor de dispersão branca ou com a argamassa de dispersão.

A melhoria de propriedades que se consegue obter pelo teor de pequenas quantidades de unidades de monômero de compostos de silício de fórmula geral I nos copolímeros de dispersão com valores de MFT das suas dispersões aquosas menores do que 10°C nas composições de agentes protectores de materiais de construção aquosas que se podem preparar a partir deles de acordo com a presente invenção foi muito surpreendente para os especialistas na matéria porque a utilização de uma série de outras vantagens sob a forma combinada possibilitou, nomeadamente, a preparação de dispersões sem problemas, a grande estabilidade das dispersões de copolímeros de plástico a utilizar de acordo com a presente invenção e a sua inesperadamente grande capacidade de ligação de pigmentos. Só a combinação destas propriedades características inesperadamente vantajosas possibilitou a capacidade de produção de tintas de dispersão, de tintas para pintar e de argamassas de dispersão de plástico isentas de dissolventes, de agentes de conservação da película e de agentes plastificantes de acordo com a presente invenção. Desse facto resulta ainda que na preparação das dispersões de copolímeros de plástico se renunciou à utilização de sais de amónio e de amina, como, por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, geralmente, e em vez dos sais alcalinos, como, por exemplo, persulfato de sódio, para que nas composições de tintas para pintar alcalinas ou dos agentes protectores dos materiais de construção se possam obter composições isentas de cheiro de amoníaco e/cu de amina para o consumidor e para o meio ambiente. De igual forma, evitam-se aminas, como, por exemplo, dietilamina e trietilamina, bem como dietanolami

na e trietanolamina, como componentes das composições de agentes protectores de elementos de construção aquosas. Pelo mesmo motivo, empregam-se também como agentes dispersantes de pigmentos, nomeadamente os sais de sódio de agentes dispersantes aniônicos. O mesmo acontece para os agentes emulsionantes na polimerização. Não se empregam sais de amônio e/ou de alquilamônio de, por exemplo, álcoois e alquil-fenóis sulfatados oxietilados, mas sim sais de sódio.

Na preparação técnica das dispersões de copolímeros de plástico e sobretudo na eliminação dos seus monómeros, bem como na preparação de tintas para pintar e de argamassas, pode ser muito indesejável a formação de espuma. Esta pode evitar-se por utilização de pequenas quantidades, de preferência compreendidas entre 0,001 e 0,5% em peso, calculado em relação à dispersão, de agentes anti-espuma à base de gorduras e óleos naturais, como, por exemplo, óleo de espermacete e óleo de fígado de bacalhau, óleo de parafina, álcoois de cadeia comprida, como álcool cetílico, glicóis de elevado grau de polimerização e misturas destes álcoois com gorduras, bem como ésteres de poliglicol de ácidos gordos, monolaurato de sorbite e silicones.

No caso do emprego de tintas de dispersão e de argamassas, é, na verdade, muito vantajoso que elas possam ser utilizadas igualmente depois da sua preparação. Como mostra a experiência, as misturas prontas são muitas vezes armazenadas durante um tempo mais ou menos longo no fabricante, no comerciante e/ou no consumidor, antes de serem realmente empregadas. Para evitar a diminuição da qualidade, os agentes protectores de artigos de construção são conservados, na maior parte dos casos, pelo fabricante. Para a conservação contra posteriores ataques de fungos ou de bac

térias, não se utilizam, de acordo com as possibilidades, nenhuma ou apenas muito pequenas quantidades de aditivos biocidas. Além disso, por aquecimento da composição pronta durante quinze a cento e vinte minutos a temperaturas de 60 a 120°C, pode conseguir-se a conservação, como, por exemplo, por pasteurização ou tindalização (também designada por esterilização fraccionada) e ainda por arrefecimento, assim como por exclusão do ar durante a armazenagem em embalagens vedadas a gás sob atmosfera de gás inerte. Também se pode utilizar ultra-sons, irradiação com raios ultravioletas e campos de elevada frequência para a conservação. Além disso, são também apropriadas adições de quantidades mínimas de antibióticos, como, por exemplo, de terramicina, de estreptomina e de subtilina e igualmente de quinosol (composto equimolar de sulfato de o-oxiquinolina e sulfato de potássio).

Como agentes activos para a conservação, podem utilizar-se ainda, entre outros, e em quantidades mínimas cloro-acetamida, benzato de sódio, ésteres de metilo, de etilo e de propilo do ácido p-hidroxi-benzóico e os seus compostos de sódio, sal de sódio do ácido sórbico, sal de sódio do ácido fórmico, borato de sódio, assim como bórax, peróxido de hidrogénio, ácido láctico, ácido fórmico, ácido propiônico, nitritos e nitratos, ácidos salicílico, ácido desidro-acético, timol (metil-isopropil-fenol), metaborato de bário, ditiocarbamatos, clorometil-isotiazolinona e benzotiazolinona.

A invenção é esclarecida mais completamente por meio dos seguintes Exemplos.

EXEMPLOS

Exemplo de Comparação 1

Preparação de uma dispersão de copolímeros de acetato de vinilo/
/etileno não utilizável de acordo com a presente invenção com
eliminação subsequente dos monômeros residuais

Num vaso de reação resistente a pressão, com agitador, camisa de aquecimento e bomba de dosagem, introduz-se uma solução aquosa que consiste nos seguintes componentes:

10 700 gramas de água, 142 gramas de acetato de sódio x 3 H₂O, 1760 gramas de uma solução aquosa a 20% em peso de nonil-fenol oxietilado com 30 moles de óxido de etileno, 13 700 gramas de uma solução aquosa a 5% de hidroxietil-celulose (solução de HEC) (viscosidade da solução aquosa a 2% em peso igual a 300 mpa.s), 572 gramas de uma solução aquosa de vinil-sulfonato de sódio a 30% em peso, assim como 34,3 gramas de uma solução aquosa a 1% em peso de Fe-II-(SO₄) x 7 H₂O. O valor do pH da solução é igual a 11,2. Isenta-se o vaso de reação de oxigênio do ar e aplica-se etileno sob pressão. À pressão de etileno de 20 bar, adicionam-se 5900 gramas de acetato de vinilo e, doseadamente, 10% de uma solução do agente redutor constituído por 27,1 gramas de ron galite em 2 litros de água. Aquece-se até à temperatura interior de 60°C e sobe-se a pressão do etileno para 40 bar. Adiciona-se então doseadamente 10% da solução de agente iniciador obtida a partir de 27,1 gramas de hidroperóxido de butilo terciário em 2000 gramas de água à temperatura interior de 60°C e arrefece-se para eliminar o calor da reação. Em seguida, adicionam-se doseadamente 24 600 gramas de acetato de vinilo, os restantes 90% da

solução de agente redutor e os restantes 90% da solução de agente iniciador, condições em que se mantém a pressão do etileno igual a 40 bar. Em seguida, adiciona-se doseadamente uma solução de 34,32 gramas de persulfato de sódio em 800 g de água e faz-se subir a temperatura interior para 80°C e mantém-se a esta temperatura durante uma hora. Sob agitação, desgasifica-se a maior parte do etileno que não reagiu e recolhe-se num gasómetro e adicionam-se 2 litros de água. Em seguida, após a aplicação de vácuo, destilam-se 2,6 litros de água durante duas horas de modo que o teor de acetato de vinilo residual da dispersão seja diminuído para 0,05% em peso relativamente à dispersão. Repetindo o processo de separação, atinge-se um teor residual de acetato de vinilo de 0,012% em peso.

Caracterização da dispersão do copolímero resultante

- Teor de sólidos (percentagem em peso) : 55
- Valor de pH (determinação com eléctrodos) : 4,8
- Viscosidades (pa.s) : 0,5
- Temperatura mínima de formação de película (MFT) (graus Celsius) : menor do que 0
- Temperatura de congelamento do polímero (Tg) (graus Celsius) : 2

.../...

Exemplos 1 a 4

Preparação de dispersões de copolímeros de acetato de vinilo/etileno/vinil-trimetoxi-silano utilizáveis de acordo com a presente invenção, com eliminação subsequente dos monómeros residuais e de outros componentes facilmente voláteis

No vaso de reacção descrito no Exemplo de Comparação 1 e procedendo de acordo com o método aí referido, polimeriza-se, com a alteração de, na quantidade total de 30500 gramas de acetato de vinilo, se terem dissolvido quantidades crescentes de vinil-trimetoxi-silano e se utilizarem as soluções em acetato de vinilo homogêneas resultantes respectivamente na polimerização dos Exemplos 1 a 4. Pormenorizadamente, adicionam-se as seguintes quantidades de vinil-trimetoxi-silano ao acetato de vinilo:

No Exemplo de Comparação 1	:	0 gramas = 0% em peso relativamente ao copolímero
No Exemplo 1	:	34,32 g = 0,1% em peso, calculado em relação ao copolímero
No Exemplo 2	:	68,64 g = 0,2% "
No Exemplo 3	:	171,6 g = 0,5% "
No Exemplo 4	:	343,2 g = 1,0% "

Os parâmetros das dispersões de copolímeros resultantes como o teor de sólidos, o valor de pH e a viscosidade das dispersões praticamente não se alteram nos Exemplos 1 a 4, em comparação com o Exemplo de Comparação 1. Só no Exemplo 4, o teor de sólidos da dispersão resultante diminui para 52,7% em

peso e o diâmetro médio das partículas sobe para 0,9 micrômetro. As características essenciais dos copolímeros de dispersão assim obtidos com quantidades crescentes de silano empregado são o índice de fusão que diminui, a diminuição ou o desaparecimento dos assim chamados vapores libertados pela tinta e a melhoria da resistência ao esfregamento em húmido da película à base de uma cor interna com elevada proporção de carga. Os resultados dos ensaios de comparação para a determinação dos parâmetros característicos estão indicados no Quadro I mais adiante.

Quadro da composição das tintas internas de dispersão preparadas para os ensaios comparativos contendo elevadas proporções de car
gas

	<u>Partes em peso</u>
Água	3110
Metil-hidroxietil-celulose (solução aquosa a 2 por cento em peso) Viscosidade 3000 mPas.	60
Sal de Na de um ácido poliacrílico com a massa molecular igual a 2000 (solução aquosa a 30 por cento em peso)	35
Tripolifosfato de sódio (solução a 10% em peso)	150
Líxivia de hidróxido de sódio (solução a 10 por cento em peso)	20
Agente conservante	15
Agente anti-espuma	20
Talco	600

Caulino	:	400
Dióxido de titânio	:	700
Carbonato de cálcio (granulometria : 90 por cento em peso < 2 µm)	:	2300
Carbonato de cálcio (granulometria : 50 por cento em peso < 2 µm)	:	1500
Dispersão de plástico (a 55 por cento em peso)	:	1090
<hr/>		
Quantidade total da tinta de dispersão		10000

Preparação de tintas internas de dispersão de acordo com a composição indicada antes

Introduz-se a metil-hidroxietyl-celulose sob a forma de pó na água e dissolve-se sob agitação; em seguida, adicionam-se as soluções dos sais de sódio do ácido poliacrílico e do ácido polifosfórico e a lúxivia a 10% em peso de hidróxido de sódio sob agitação. À solução viscosa assim obtida, adiciona-se o agente conservante e o agente anti-espuma. Por agitação por meio de um dissolvedor, dispersa-se, primeiramente à velocidade de agitação de 2000 rotações por minuto, o talco e o caulino e, em seguida, após aumento da velocidade de rotação para 5000 rotações por minuto, o dióxido de titânio e os dois tipos de carbonato de cálcio. Dispersa-se a 5000 rotações por minuto durante mais vinte minutos, condições em que a temperatura do pigmento/pasta do material de carga sobe para 60° C. Deixa-se arrefecer até 30° C. O valor do pH é igual a 9,3.

Para determinar os parâmetros das dispersões do copolímero de plástico descritas, agitam-se respectivamente 891 gra

mas da pasta de pigmento/carga com 109 gramas da dispersão de copolímero de plástico a 55% em peso que se pretende ensaiar (três minutos num agitador de Lenard a 1500 rotações por minuto). Depois de decorrer um dia, aplicam-se as tintas de dispersão assim preparadas com um rasquete de 300 micrômetros sobre folha de Leneta, rompem-se as camadas de tinta depois de cinco dias de secagem a 23^o C e 50% de humidade relativa do ar com um aparelho de Gardner e determina-se o número das passagens duplas de escova (DBS) de acordo com Gardner em que a tinta se mantém em repouso. Nestas condições, números crescentes de DBS significam uma melhor qualidade da tinta. Os resultados estão indicados no quadro 1.

QUADRO 1

Dispersão de copolímero do Exemplo nº	Teor de vinil-trime- toxi-silano no copo- límero (% em peso)	Índice de fusão do Copolímero $i_{21,6/120^{\circ}\text{C}}$	Número de passa- gens duplas da escova (DBS) de acordo com Gardner, às quais a tinta resiste	Pasamento da película de tinta	Repetição dos ensaios depois do tratamento térmico da pe- lícula de tinta (4 horas a 60°C)
					DBS de acor- Rasgamento da do com película de Gardner tinta

1	0,1	11,1	348	médio	275	Ligeiro
2	0,2	4,8	658	não	591	não
3	0,5	2,1	659	não	607	não
4	1	0,3	449	não	296	não
Exemplo de Comparação 1	0	18,4	217	intenso	145	intenso

*) - Com as dispersões de copolímeros de plástico dos Exemplos 1 a 4, preparam-se dispersões de copolímeros sem monômeros de acordo com a presente invenção com um teor residual de acetato de vinilo igual a 0,05% em peso, calculado em relação ao copolímero. O teor de sólidos das cores de dispersão é determinado de acordo com a norma DIN 53 189 e é respectivamente igual a 62,75% em peso. Os componentes voláteis das tintas de dispersão que consistem quase exclusivamente em água são correspondentemente iguais a 37,25% em peso. Os componentes voláteis condos nas tintas de dispersão de acordo com a presente invenção de acordo com a determinação por cromatografia em camada gasosa com uma temperatura de transição de até 250°C contêm, além de água, apenas 0,0017% em peso de produtos voláteis não aguosos.

Como os resultados do quadro 1 mostram, nas tintas internas pobres em emissão de produtos voláteis com quantidades crescentes de vinil-trimetóxi-silano com massa molecular crescente do copolímero (índice de fusão decrescente $i_{21,6}$ a 120° C, corresponde um aumento da viscosidade de fusão do copolímero, $21,6 =$ peso do pilão em quilogramas), a capacidade de ligação do pigmento aumenta, evitando-se desta forma o assim chamado fenômeno de libertação de voláteis.

Exemplos 5 a 8

Repete-se a maneira de proceder que se descreveu no Exemplo 2 nos Exemplos 5 a 8, com a condição de que, na preparação da dispersão de copolímero de acordo com o Exemplo 2, as granulometrias médias do copolímero de dispersão de acetato de vinilo e de etileno enquanto se mantêm um teor de vinil-trimetóxi-silano igual a 0,2% em peso, se altera a modificação conhecida pelos especialistas na matéria do sistema de agente emulsificante/colóide protector. Desta forma, mostra-se que com a diminuição da proporção de partículas a capacidade de ligação de pigmentos da dispersão aumenta. A MFT das dispersões é menor do que 0° C. Utilizando a composição da mistura indicada nos Exemplos 1 a 4 para a preparação de tintas internas de dispersão com elevados valores de carga, preparam-se tintas de dispersão interna comparáveis com utilização das dispersões dos Exemplos 5 a 8 e realiza-se os ensaios de passagem dupla de escova com as tintas preparadas a partir delas de acordo com Gardner. Os resultados destes ensaios assim como os pormenores sobre a composição e as propriedades das dispersões dos copolímeros dos Exemplos 5 a 8 estão indicados no quadro 2.

Exemplo de Comparação 2

Como comparação com as dispersões de copolímeros dos Exemplos 5 a 8, utiliza-se uma dispersão de terpolímero de acetato de vinilo/cloreto de vinilo/etileno existente à venda no comércio com uma MFT igual a 12°C. Com os Exemplos de acordo com a presente invenção renuncia-se à adição de dissolventes à dispersão de plástico ou às tintas de dispersão. Com utilização comparável desta dispersão corrente no comércio, numa série de ensaios de comparação, obtêm-se resultados piores do que com as dispersões dos Exemplos 5 a 8 do que no caso das dispersões de copolímeros de acordo com a presente invenção com menor MFT e menores teores de unidades de comonomeros de silano. Os resultados obtidos estão indicados no quadro 2 seguinte.

QUADRO 2

Exemplo Número	Variação do diâmetro médio das partículas do copolímero de acor do com o Exemplo 2 μm	Ensaio da película de tinta	Repetição dos ensaios depois do tratamento térmico da pelí cula de tinta (4 horas a 60°C)
		Número de passagens duplas da escova (DBS) de acordo com Gardner, às quais a tinta resiste	DBS de acordo com Gardner
		Rasgamento da película de tinta	Rasgamento da película de tinta
5	0,359	570	531
6	0,264	1373	904
7	0,218	1266	946
8	0,176	1034	1210
Exemplo de Comparação 2	0,161	593	573
		médio	médio

Exemplo 9

Num balão de 2 litros de capacidade, com agitador, ter mômometro interno e ligação de distribuição de azoto, introduzem-se 556,7 gramas de água desionizada (água E), 40 gramas de uma solução aquosa a 20% em peso de nonil-fenol oxietilado (grau de oxietilação 30), 8 gramas de lauril-sulfato de sódio, 13,3 gramas de vinil-sulfonato de sódio a 30% em peso e 3,3 gramas de acetato de sódio cristalizado e mistura-se sob agitação. À tempe ratura ambiente, adicionam-se 10% de uma mistura de monômeros constituída por 558,9 gramas de acetato de vinilo, 239,5 gramas de acrilato de butilo e 1,6 gramas de vinil-trimetoxi-silano e aquece-se a mistura. A uma temperatura compreendida entre 35 e 45°C, adicionam-se 1,6 gramas de persulfato de sódio dissolvido em 19,2 gramas de água e aquece-se de novo a mistura até à tempe ratura interior de 70°C. Durante duas horas e meia, adicionam-se doseadamente os restantes 90% da mistura de monômeros. Dez minu- tos depois de terminada a adição doseada dos monômeros, adiciona- se 0,8 grama de persulfato de sódio dissolvido em 19,2 gramas de água e aquece-se a dispersão a 85°C durante duas horas. Duran- te este tempo, destila-se a parte restante do monômero que não reagiu numa instalação de destilação mediante introdução de uma corrente fraca de N₂, depois do que o teor de monômero residual é igual a 0,05% em peso, calculado em relação ao copolímero de dispersão. Arrefece-se a dispersão e filtra-se através de um pe- neiro de 160 micrômetros, obtendo-se como resíduo 0,28 gramas de um coagulado húmido. A dispersão possui um teor de sólidos de co- polímero igual a 55,1% em peso com um diâmetro médio de partícu- las de 137 nm e uma temperatura de formação de película (ponto branco/ruptura da película) menor do que 0/2°C.

Prepara-se uma receita de acordo com as indicações dos Exemplos 1 a 4 para a preparação de tintas interiores de dispersão com elevadas proporções de carga a partir de 891 gramas de pasta de pigmento/cargas e 109 gramas de uma dispersão de copolímero de plástico a 55,1% em peso proveniente do Exemplo 9. Uma camada de tinta preparada a partir dela após secagem a 23°C durante cinco dias, no ensaio de resistência ao esfregamento de acordo com o método de Gardner, mostrou um valor de 500 DBS sem formação de riscos.

Exemplo de Comparação 3

Procede-se como se descreveu no Exemplo 9, muito embora com a alteração de, como mistura de monômeros, se empregar uma mistura de 560 gramas de acetato de vinilo e 240 gramas de acrilato de butilo. A dispersão de copolímero de plástico assim obtida tinha praticamente o mesmo valor de MFT como a dispersão de copolímero preparada de acordo com o Exemplo 9. A tinta interna de dispersão preparada a partir da dispersão de copolímero de plástico obtida neste caso de acordo com a presente invenção com um elevado teor de carga preparada para se poder comparar com o Exemplo 9 originou uma tinta que, após cinco dias de secagem a 23°C, no ensaio de resistência ao esfregamento de acordo com Gardner, apresenta um valor de apenas 300 DBS com riscos de intensidade média. Este resultado é nitidamente pior do que o resultado obtido em comparação com o Exemplo 9 com a dispersão de copolímero que contém unidades de silanol do Exemplo 9 de acordo com a presente invenção.

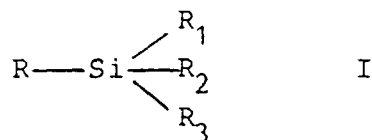


REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de tintas de dispersão, tintas para pintar e argamassas de dispersões de plásticos, pobres em emissões voláteis, sob a forma de composições aquosas à base de polímeros em dispersões aquosas derivadas de monómeros olefinicamente insaturados com uma concentração de pigmentos em volume (PVK) igual a pelo menos 60%, contendo água, cargas, pigmentos, polímeros em dispersões de plásticos e substâncias auxiliares do grupo constituído por agentes molhantes, agentes dispersantes, agentes emulsionantes, colóides protectores, agentes espessantes, agentes anti-espuma, agentes corantes e agentes conservantes, obtidas por mistura intensa dos componentes, caracterizado pelo facto de a proporção dos componentes não voláteis das composições aquosas resultantes, em relação ao total dos componentes não voláteis, ser

35 a 94% em peso de cargas,

2 a 30% em peso de pigmento,
 0,1 a 10% em peso de agentes auxiliares e
 4 a 35% em peso de copolímero de dispersão de plástico, cuja dispersão aquosa possui uma temperatura mínima de formação de película (MFT) menor do que 10°C,
 e de o copolímero de dispersão de plástico possuir um teor de 0,05 até 2% em peso de unidades monoméricas de compostos orgânicos de silício hidrolisáveis de fórmula geral



na qual
 o símbolo R representa um radical olefinicamente insaturado na posição ω e os símbolos R₁, R₂ e R₃, que podem ser iguais ou diferentes, representam, cada um, um átomo de halogéneo ou um grupo de fórmula geral -OZ, na qual o símbolo Z representa radicais alquilo ou acilo primários ou secundários, eventualmente substituídos por grupos alcoxi, ou um átomo de hidrogénio,
 de o teor das composições aquosas em componentes voláteis não aquosos ser menor do que 0,1% em peso, calculado em relação à quantidade total de componentes não voláteis e de o valor do pH das composições aquosas estar compreendido dentro do intervalo de 5,5 a 10.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o copolímero da dispersão de plástico conter unidades monoméricas do grupo de ésteres de vinilo, ésteres de vinilo/etileno, ésteres de vinilo/cloreto de vinilo/etileno, ésteres de vinilo/éster de vinilo do ácido versático, ésteres de vinilo/ésteres acrílicos, ésteres acrílicos/éster de vinilo do ácido versático.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 e/ou 2, caracterizado pelo facto de o copolímero de dispersão de plástico conter, como unidades monoméricas hidrolisáveis de fórmula geral I, compostos do grupo formado por γ -acriloxipropil-trimetoxi-silano, γ -metacriloxipropil-trimetoxi-silano, vinil-trimetoxi-silano, vinil-trietoxi-silano, vinil-trimetilglicol-silano, vinil-triacetoxi-silano, vinil-tricloro-silano, vinil-metil-dicloro-silano e γ -metacriloxipropil-tris-(2-metoxietoxi)-silano.

4.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo facto de o copolímero de dispersão de plástico consistir em misturas de copolímeros de dispersão, uma parte dos quais não contém unidades monoméricas de fórmula geral I e uma outra parte dos quais contém unidades monoméricas de fórmula geral I em uma quantidade tal que o teor médio de unidades monoméricas de fórmula geral I na mistura de copolímeros de dispersão total esteja compreendido entre 0,05 e 2% em peso, calcu-



lado em relação à mistura total de copolímeros de dispersão de plástico.

5.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de o diâmetro médio das partículas de copolímeros da dispersão de plástico ser pelo menos igual a 0,1 μ m ou maior.

6.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de as composições aquosas serem isentas de monómeros residuais, de álcoois inferiores assim como de amoníaco e/ou de animas voláteis ou eventualmente de componentes que libertam H_2S ou mercaptanos e de o teor das composições aquosas em componentes não aquosos voláteis ser no total menor do que 0,05 % em peso, calculado em relação à proporção total de não voláteis.

7.- Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de o copolímero de dispersão de plástico que possui radicais de silício de unidades de monómeros de fórmula geral I e é utilizado para a preparação de composições aquosas ter sido preparado por copolimerização iniciada por radicais livres dos monómeros finamente divididos, com uma proporção de 0,05 a 2%, em peso, em relação à quantidade total de monómeros, de monómeros de fórmula geral I em meio aquoso e com utilização

simultânea de hidroxietil-celulose, agentes emulsionantes não iônicos e vinil-sulfonato de sódio monomérico como sistema emulsionante/colóide protector e de os componentes alcoólicos voláteis eventualmente resultantes da hidrólise das unidades monoméricas de fórmula geral I e existentes na dispersão aquosa assim como as porções monoméricas residuais voláteis eventualmente presentes terem sido eliminados por destilação sob pressão reduzida depois de a reacção de polimerização ter terminado,

© Agente Oficial da Propriedade Industrial