



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0915236-9 B1**



**(22) Data do Depósito: 10/11/2009**

**(45) Data de Concessão: 24/09/2019**

---

**(54) Título:** PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA DISPERSÃO DE POLÍMERO, DISPERSÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO

**(51) Int.Cl.:** C08J 3/11; C08J 3/24; C09D 151/06; C09D 123/14.

**(30) Prioridade Unionista:** 12/11/2008 EP 08019750.2.

**(73) Titular(es):** AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V..

**(72) Inventor(es):** RIAZ AHMAD CHOUDHERY.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2009064868 de 10/11/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/055019 de 20/05/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 10/05/2011

**(57) Resumo:** PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA DISPERSÃO DE POLÍMERO, DISPERSÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO Processo de fabricação de uma dispersão de polímeros que compreende as etapas de i) fornecimento de uma mistura que compreende de 2 a 60 partes em peso de um primeiro polímero de polipropileno que contém grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico suficientes equivalentes a um valor ácido de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero não volátil e de 40 a 98 partes em peso de um segundo polímero que possui excesso molar de grupos funcionais capazes de reagir com os grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno; ii) fusão dos polímeros a uma temperatura selecionada sob condições de alto cisalhamento em um extrusor para formar uma mistura particular dos polímeros; iii) reação de alguns dos grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno com pelo menos alguns dos grupos funcionais do segundo polímero para formar uma mistura de reação, sob condições de alto cisalhamento em um extrusor; iv) resfriamento rápido da mistura de reação fora do extrusor para formar um produto sólido; v) quebra opcional do produto sólido em pedaços menores; vi) colocação (...).

PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA DISPERSÃO DE POLÍMERO,  
DISPERSÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, E COMPOSIÇÃO DE  
REVESTIMENTO

[001] A presente invenção refere-se a dispersões de polímeros que compreendem, particularmente, dispersões de polipropileno modificadas em veículo líquido orgânico, úteis como composições de revestimento, especialmente para uso como recipientes metálicos de bebidas e alimentos e em aplicações de vedação a quente para recipientes. Também é fornecido um processo de elaboração das dispersões.

[002] Recipientes metálicos de alimentos e bebidas, tais como latas e bandejas com tampa, normalmente são revestidos sobre o lado interno para evitar reação entre o conteúdo e o metal do qual é formada a lata. Essa reação gera deterioração indesejada da lata e também efeitos potencialmente prejudiciais sobre o conteúdo, particularmente em termos de alterações da qualidade e do sabor. Sem um revestimento interno, a maior parte das latas de alimentos ou bebidas não permaneceria útil por muito tempo. O revestimento é frequentemente aplicado ao metal plano por meio de rolos de revestimento antes da formação da lata e é seco e/ou curado em seguida em uma operação de forno. Temperaturas de forno tipicamente utilizadas são de cerca de 200°C por seis a doze minutos para folhas metálicas e cerca de 200°C por oito a trinta segundos para bobinas de metal. A lata é formada em seguida com o metal plano por meio de um processo de deposição antes do enchimento com alimento ou bebida e, finalmente, vedada.

[003] Os revestimentos necessitam possuir

flexibilidade, adesão, resistência na esterilização, propriedades de estabilidade e resistência ao rubor muito boas. Flexibilidade e adesão são essenciais se o revestimento deve permanecer intacto durante o processo de formação de latas, quando a folha metálica plana revestida é dobrada na forma da lata.

[004] Quando as latas são cheias com alimento, o conteúdo normalmente é esterilizado por meio de aquecimento da lata vedada a temperaturas de cerca de 120°C a 140°C por dez a noventa minutos (dependendo da natureza do alimento). O revestimento encontra-se então em contato direto com o conteúdo da lata por um período de tempo considerável, que pode ser de muitos anos. Durante a esterilização e a armazenagem subsequente, o revestimento necessita manter a sua integridade, de forma a evitar a corrosão da lata metálica e evitar a migração do metal para o conteúdo da lata. Além disso, o revestimento não deve prejudicar o conteúdo liberando material indesejado ou alterando o sabor ou a aparência. Essas propriedades de resistência apresentam impacto não apenas sobre a vida em armazenagem do produto, mas também sobre a saúde pública e segurança. Desta forma, existem necessidades específicas e particularmente severas de composições de revestimento para o interior de latas que são diferentes de outros revestimentos.

[005] Em algumas aplicações, o revestimento também é utilizado para unir a tampa ao corpo do recipiente. Ração animal, por exemplo, pode ser fornecida em uma bandeja com uma tampa de alumínio fina por todo o comprimento. A tampa é fixada à bandeja por meio de um revestimento, normalmente reticulado, que, mediante a aplicação de calor e

pressão, forma uma união adesiva ou vedação entre a tampa e a bandeja. Os conteúdos são acessados por meio de simples descascamento da tampa de alumínio flexível que, por sua vez, rompe o lacre. A resistência do lacre é muito importante, pois ela deve ser suficientemente forte para sobreviver ao processo de fabricação e enchimento e ainda não ser tão forte a ponto de dificultar o rompimento do lacre.

[006] Em muitas aplicações, os revestimentos são aplicados na forma de filmes muito finos para produzir filmes secos com espessura de não mais de 10 µm. Nessas circunstâncias, os revestimentos devem ser livres de material particulado maior que esse tamanho.

[007] Dispersões de polímeros são frequentemente utilizadas para formular revestimentos. Infelizmente, estes podem conter partículas grandes demais para que sejam apropriadas para uso em aplicações que necessitam de filmes muito finos. Os revestimentos derivados dessas dispersões são irregulares, produzindo não apenas superfícies ásperas, mas também problemas nas propriedades, tais como propriedades de adesão e protetoras.

[008] Existe, portanto, a necessidade de um processo aprimorado de fabricação de dispersões de polímeros com tamanho de partícula pequeno e distribuição estreita de tamanhos de partículas.

[009] Conseqüentemente, em um primeiro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo de fabricação de uma dispersão de polímeros que compreende as etapas de:

- i. fornecimento de uma mistura que compreende de duas a sessenta partes em peso de um primeiro polímero de polipropileno que contém grupos de ácido carboxílico

e/ou anidrido de ácido carboxílico suficientes equivalentes a um valor ácido de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero não volátil e de 40 a 98 partes em peso de um segundo polímero que possui excesso molar de grupos funcionais capazes de reagir com os grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno;

ii. fusão dos polímeros sob temperatura selecionada sob condições de alto cisalhamento em um extrusor para formar uma mistura particular dos polímeros;

iii. reação de alguns dos grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno com pelo menos alguns dos grupos funcionais do segundo polímero para formar uma mistura de reação, sob condições de alto cisalhamento em um extrusor;

iv. resfriamento rápido da mistura de reação fora do extrusor para formar um produto sólido;

v. quebra opcional do produto sólido em pedaços menores;

vi. contato do produto sólido com um líquido orgânico;

em que o líquido orgânico é selecionado para que seja um bom solvente para o segundo polímero e um solvente ruim para o polímero de polipropileno, por meio do quê é formada uma dispersão que compreende partículas de polipropileno em uma solução do segundo polímero dissolvido no líquido orgânico.

[010] A velocidade de resfriamento da mistura

de reação deverá ser a mais alta possível; preferencialmente pelo menos 50°C/minuto, de maior preferência de 50 a 6000°C/minuto, de preferência ainda maior de 75°C/minuto a 6000°C/minuto e, de preferência superior, de 100°C/minuto a 6000°C/minuto.

[011] Preferencialmente, a mistura de reação sai do extrusor a 100 até 230°C, de maior preferência de 130 a 200°C, de preferência ainda maior de 140 a 190°C e, de preferência superior, de 150 a 180°C.

[012] Preferencialmente, na etapa iv, a mistura de reação é extrudada a partir da saída do extrusor em um líquido de resfriamento, preferencialmente a uma temperatura abaixo da temperatura ambiente. Esse líquido de resfriamento não deve dissolver nenhum dos componentes da mistura ou produto de reação.

[013] Preferencialmente, a temperatura inicial, ou seja, antes da entrada do extrudado, do líquido de resfriamento deverá ser a mais baixa possível, a fim de resfriar a mistura de reação o mais rapidamente possível. No caso de água, a temperatura inicial é preferencialmente de 5 a 20°C, de maior preferência de 10 a 17°C, de preferência ainda maior de 12 a 17°C e, de preferência superior, de 13 a 17°C.

[014] Polímeros de polipropileno particularmente úteis incluem polímeros de propileno e anidrido maleico, também conhecidos como polipropileno maleinizado; e polímeros de propileno, etileno e anidrido maleico.

[015] Preferencialmente, o polímero de polipropileno possui peso molecular ponderal médio (PM) de

30.000 Daltons a 200.000 Daltons, de maior preferência de 40.000 a 150.000 Daltons, de preferência ainda maior de 45.000 a 130.000 Daltons e, de preferência superior, de 45.000 a 100.000 Daltons. Abaixo de cerca de 30.000 Daltons, o polímero possui baixa resistência mecânica e a vedação formada é fraca, o que resulta em aumento do risco de ocorrência de falha de vedação. Acima de cerca de 200.000, o polipropileno torna-se de difícil processamento devido à alta viscosidade de fusão, mesmo nas condições de cisalhamento muito alto existentes em um extrusor.

[016] O polímero de polipropileno conduz grupos de ácido carboxílico ou grupos de anidrido de ácido carboxílico suficientes para gerar um valor ácido (AV) de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero não volátil, preferencialmente de 2 a 20 mg de KOH/g e, de preferência superior, de 2 a 9 mg de KOH/g. Abaixo de 2 mg de KOH/g, a qualidade da dispersão é baixa pelo fato de que o tamanho de partícula é grande e a dispersão, instável, formando um sedimento que não pode ser novamente disperso facilmente. Além disso, a adesão ao metal desse AV baixo é ruim.

[017] É provável que, sob valores ácidos de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero, nem todas as cadeias de polímero de polipropileno conduzirão grupos de ácido carboxílico ou grupos de anidrido de ácido carboxílico, especialmente em valores ácidos abaixo de cerca de 20 mg de KOH/g. Compreende-se que esses polímeros possuirão uma mistura estatística de polímeros. Acredita-se que a parte do polímero de polipropileno que é livre de ácido carboxílico e de anidrido de ácido carboxílico, por não reagir ao primeiro polímero e por ser insolúvel no líquido orgânico, formará a parte

central da micropartícula. O produto de reação forma a parte de cobertura, envolvendo o núcleo e agindo como estabilizador/dispersante para a micropartícula.

[018] Preferencialmente, a dispersão é livre de tensoativo adicionado. Por adicionado, indica-se não formado in situ.

[019] Os grupos de anidrido de ácido carboxílico são anidridos de ácido carboxílico preferencialmente insaturados, tais como anidrido maleico. De maior preferência, o polímero de polipropileno contém anidrido maleico na cadeia principal de polímero.

[020] Quando as dispersões, conforme a presente invenção, forem destinadas a usos que as colocam em contato com alimentos e bebidas, é preferível manter o nível de anidrido maleico em 0,8% ou menos, calculado com base no copolímero de polipropileno. Isso equivale a AV de 2 a 8 mg de KOH/g de polímero. Está de acordo com as regulamentações da Administração de Alimentos e Drogas dos Estados Unidos.

[021] O segundo polímero (também denominado no presente polímero 2) pode ser qualquer polímero que conduz grupos funcionais capazes de reagir com os grupos de ácido carboxílico ou grupos de anidrido de ácido carboxílico do polímero de polipropileno. São de maior preferência os polímeros úteis na formação de revestimentos protetores para recipientes metálicos, especialmente latas para alimentos e bebidas. Exemplos apropriados incluem resinas epóxi (ou seja, que contêm grupos oxirano), especialmente resinas diepóxi, preferencialmente derivadas de diglicidil éter de bisfenol A (frequentemente denominadas BADGE); resinas fenóxi, óleos e polímeros epoxidados tais como óleo de soja epoxidado ou

polibutadieno epoxidado; e resinas de poliéster, resinas de alquídicas, resinas acrílicas, especialmente resinas acrílicas que contêm monômero metacrilato de glicidila e resinas de poliuretano. Das resinas epóxi com base em BADGE, as de preferência superior são resinas epóxi de EEW de 450 a 6500. O EEW preferido para as resinas acrílicas que contêm metacrilato de glicidila também é de 450 a 6500.

[022] Quando o polímero 2 for uma resina epóxi, a retícula pode ser efetuada por meio da catálise ácida dos próprios grupos oxirano para produzir um revestimento auto-reticulante. Nessas circunstâncias, não são necessários reticulantes externos.

[023] Preferencialmente, as micropartículas são livres de polímero de buteno.

[024] Exemplos apropriados de grupos funcionais sobre o segundo polímero incluem oxirano, hidroxila, amina e isocianato. Oxirano e hidroxila são preferidos, pois são apropriados para uso em revestimentos em contato com alimentos e bebidas.

[025] Podem ser incluídos polímeros adicionais. Em um segundo aspecto da presente invenção, um terceiro polímero é incluído na mistura da etapa i. Geralmente, esse polímero é selecionado para modificar uma propriedade de revestimento tal como adesão, deslizamento ou dureza, ou para modificar a resistência de vedação de uma composição termorretrátil com base na dispersão resultante.

[026] Os grupos funcionais do segundo polímero encontram-se em excesso molar sobre os grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polímero de propileno, de tal forma que, preferencialmente, pelo menos

alguns dos grupos funcionais do segundo polímero sejam disponíveis para reação com resinas reticulantes. De preferência ainda maior, existe um excesso molar de segundo polímero sobre o polímero de polipropileno. De preferência ainda maior, o excesso de segundo polímero é dissolvido no líquido orgânico.

[027] Resinas reticulantes apropriadas devem ser selecionadas conforme os grupos funcionais sobre o primeiro ou o segundo polímero, ou ambos. Resinas reticulantes apropriadas incluem resinas amino, tais como resinas de formaldeído melamina, resinas de formaldeído ureia, resinas de formaldeído fenol, resinas de benzoguanamina; resinas com funcionalidade ácida, tais como poliésteres, selecionados, por exemplo, a partir da faixa Uralac P disponível por meio da DSM Resins BV, acrílicos com valor ácido de mais de 30 mg de KOH/g, selecionados, por exemplo, a partir da faixa de Elvacite disponível por meio da Lucite International; anidridos, tais como anidrido trimelítico e dianidrido piromelítico; isocianatos bloqueados e não bloqueados, tais como os baseados em di-isocianato de isoferona, di-isocianato de tolueno e difenil di-isocianato de metano, disponíveis por meio da Bayer; polifenóis e poliaminas. Resinas reticulantes preferidas são capazes de reagir com o primeiro polímero. Exemplos apropriados de resinas reticulantes incluem Cymel 303 e Phenodur 285.

[028] Acredita-se que pelo menos alguns dos grupos de ácido carboxílico e/ou grupos de anidrido de ácido carboxílico reajam com os grupos funcionais do segundo polímero para formar, *in situ*, um dispersante capaz de dispersar as micropartículas de copolímeros. Quando o segundo

polímero for uma resina epóxi, por exemplo, os grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polímero de polipropileno reagem com os grupos hidroxila e/ou os grupos oxirano da resina epóxi para formar um éster que age para estabilizar as partículas. Desta forma, podem ser elaboradas dispersões que são livres de dispersante adicionado. Preferencialmente, todos os grupos de ácido carboxílico ou anidrido de ácido carboxílico reagem com os grupos funcionais sobre o segundo polímero.

[029] Acredita-se que as partículas possuam uma estrutura do tipo núcleo e cobertura em que o núcleo é composto predominantemente de polipropileno que não conduz grupos de ácido carboxílico ou anidrido de ácido carboxílico, enquanto a cobertura, que rodeia o núcleo, é predominantemente composta do estabilizante/dispersante formado por meio da reação do segundo polímero com o polipropileno que contém grupos de ácido carboxílico ou anidrido de ácido carboxílico. Acredita-se que a maior parte do segundo polímero seja dissolvida no líquido orgânico, formando a fase contínua da dispersão.

[030] O tamanho médio de partícula das dispersões conforme a presente invenção são de preferencialmente menos de 5  $\mu\text{m}$ , de maior preferência menos de 2  $\mu\text{m}$ . Isso garante que a estabilidade de armazenagem das dispersões seja boa e qualquer perda de filtração durante a fabricação é minimizada.

[031] Podem ser utilizadas outras combinações de polímeros co-reativos na presente invenção.

[032] Alternativas para o primeiro polímero de polipropileno incluem poliamida, poliéster e polímeros de

poliolefina com funcionalidade ácida. Preferencialmente, eles são semicristalinos.

[033] Em um outro aspecto da presente invenção, é fornecida uma dispersão de partículas de polímero produzidas por meio do processo conforme a presente invenção.

[034] Em um aspecto adicional da presente invenção, é fornecida uma composição de revestimento que compreende uma dispersão conforme a presente invenção e, opcionalmente, um reticulante.

[035] Em ainda outro aspecto da presente invenção, é fornecido um artigo revestido com uma composição de revestimento conforme a presente invenção. Preferencialmente, o revestimento é reticulado.

[036] A presente invenção será agora ilustrada pelos exemplos a seguir.

#### **Exemplo 1**

[037] Foi utilizado um extrusor de roscas gêmeas (Leistritz micro 18 GL 40 D disponível por meio da Leistritz Aktiengesellschaft, Nuremberg) que contém duas roscas que giram na mesma direção em velocidade de 200 rpm. O cilindro extrusor foi dividido em três zonas com, nesta ordem, uma zona de alimentação mantida à temperatura ambiente de cerca de 22°C, uma zona de reação e mistura por fusão a 230°C e, abaixo dela no fluxo, encontrava-se uma zona de resfriamento mantida a 170°C.

[038] O perfil de rosca na zona de alimentação consistiu de elementos de rosca de transporte. Na zona de mistura por fusão e reação, o perfil de rosca consistiu de elementos de rosca de amassamento e elementos de rosca de transporte. Na zona de resfriamento, o perfil de rosca

consistiu apenas de elementos de rosca de transporte.

[039] Uma mistura de 80 partes em peso de epóxi (DER 669-20) e vinte partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) foi medida na entrada da zona de alimentação do extrusor em uma velocidade de 5,0 kg/hora. A mistura foi transportada para a zona de mistura de fusão e reação, onde fundiu-se e foi formada em uma mistura particular sob as altas condições de cisalhamento do extrusor. A mistura fundida resultante passou em seguida para a zona de resfriamento e saiu do extrusor. O produto foi recolhido em um recipiente receptor (cinco litros) contendo três litros de água fria a 15°C. O produto foi recolhido ao longo de um período de cinco minutos. Em seguida, o produto foi seco a 60°C por quinze minutos e moído utilizando um moedor de café.

[040] O produto sólido foi disperso em Dowanol DPM a 35% em peso de sólidos teóricos por meio de lenta adição de produto moído a solvente Dowanol DPM aquecido em um recipiente de vidro agitado a 80°C. Todas as dispersões foram filtradas através de musselina. A distribuição de tamanhos de partícula para as dispersões foi determinada utilizando um instrumento Malvern Mastersizer S.

#### **Exemplo Comparativo A**

[041] Para o exemplo comparativo, o procedimento acima utilizando os mesmos ingredientes foi repetido, mas o produto foi recolhido em um recipiente sem nenhuma água e, desta forma, o produto não recebeu o resfriamento forçado rápido do Exemplo 1.

[042] A Tabela 1 exhibe os dados de tamanho de partículas utilizando um instrumento Malvern Mastersizer S.

**Tabela 1**

Referência de dispersão	Tamanho de partículas ( $\mu\text{m}$ )		
	D50	D90	D100
Exemplo 1	1,1	1,6	2,5
Exemplo Comparativo 1	1,1	157,2	443

[043] Fica claro a partir dos dados da Tabela 1 que, embora os dois processos produzam valor de tamanho médio de partícula similar (valor D50) de 1,1  $\mu\text{m}$ , os valores D90 (ou seja, 90% das partículas possuem diâmetro menor que esse) e D100 (ou seja, 100% das partículas possuem diâmetro menor que esse) são consideravelmente diferentes. Valores D90 ou D100 grandes indicam a presença de partículas grandes que necessitariam ser removidas por meio de filtragem (causando questões de processamento e geração de resíduos) e/ou a aparência de revestimento subsequente seria comprometida (revestimentos não uniformes).

**Exemplo 2**

[044] Foi utilizado o mesmo método do Exemplo 1, exceto pelas alterações a seguir:

[045] O extrusor foi um extrusor de roscas gêmeas Leistritz de 40 mm 48L/D.

[046] A velocidade de rosca foi de 500 rpm.

[047] A razão entre epóxi e polipropileno maleinizado foi a mesma, mas a velocidade de alimentação foi de 20 kg/h.

[048] O recipiente de coleta foi um tambor de aço de 205 litros contendo cem litros de água a 15°C e o tempo de recolhimento foi de quinze minutos. A dispersão recolhida foi convertida em uma dispersão utilizando o mesmo método do Exemplo 1.

**Exemplo Comparativo 2**

[049] Foram utilizados o procedimento e os ingredientes a seguir.

[050] Foi utilizado um extrusor de roscas gêmeas (Leistritz 40 GL 48 D disponível por meio da Leistritz Aktiengesellschaft, Nuremberg) que contém duas roscas que giram na mesma direção em uma velocidade de 500 rpm. O cilindro extrusor foi dividido em quatro zonas com, nesta ordem, uma zona de alimentação mantida à temperatura ambiente de cerca de 22°C, uma zona de mistura por fusão e reação a 230°C, uma zona de diluição mantida a 170°C e, abaixo no fluxo dela, encontrava-se uma zona de resfriamento mantida a 150°C.

[051] O perfil de rosca na zona de alimentação consistiu de elementos de rosca de transporte. Na zona de mistura por fusão e reação e na zona de diluição, o perfil de rosca consistiu de elementos de rosca de amassamento e elementos de rosca de transporte. Na zona de resfriamento, o perfil de rosca consistiu apenas de elementos de rosca de transporte.

[052] Uma mistura de 80 partes em peso de epóxi (DER 669-20) e vinte partes de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) foi medida na entrada da zona de alimentação do extrusor em uma velocidade de 20 kg/hora. A mistura foi transportada para a zona de mistura de fusão e reação, onde fundiu-se e foi formada em uma mistura particular sob as condições de alto cisalhamento do extrusor. Abaixo no fluxo da zona de mistura por fusão e reação, na zona de diluição, um líquido orgânico, Dowanol DPM, foi medido em uma velocidade de 35 kg/hora, causando a dissolução da resina epóxi fundida no líquido. A composição resultante

passou em seguida para a zona de resfriamento na qual as partículas de PP formaram-se, após o quê a dispersão final saiu a 120°C e foi recolhida em um recipiente receptor.

[053] As duas dispersões foram filtradas através de musselina, a distribuição de tamanhos de partícula foi determinada e os resultados são fornecidos na Tabela 2.

**Tabela 2**

Referência de dispersão	Tamanho de partículas (µm)		
	D50	D90	D100
Exemplo 2	0,6	1,2	9,8
Exemplo Comparativo 2	2,8	9,8	18,0

[054] A partir dos dados da Tabela 2, fica claro que o método utilizado para preparar a dispersão do Exemplo 2 fornece um tamanho de partícula menor, 0,6 µm em comparação com 2,8 µm, e também uma distribuição de tamanho de partículas muito mais estreita, conseqüentemente com menos partículas muito grandes.

**Exemplos 3 a 12**

[055] Os Exemplos 3 a 10 utilizam o método e os ingredientes descritos abaixo para elaborar o produto sólido e as dispersões derivadas dos produtos.

[056] O método utilizado para preparar o produto sólido foi conforme o Exemplo 1, exceto pela velocidade da rosca, que foi de 200 rpm, e a alimentação de sólido consistiu de uma parte de polipropileno maleinizado (FusaBond M613-05) e duas partes de resina, alimentado em uma velocidade de 1,5 kg/h para o extrusor. Os produtos sólidos foram recolhidos em água a 15°C. Os produtos sólidos foram convertidos em dispersões tomando-se três gramas de produtos sólidos secos e 27 gramas de Dowanol DPM, colocando-os em jarras de vidro tampadas. As jarras de vidro foram colocadas

em seguida em um banho de água ultrassônico a 75°C. A ação de calor e ultrassom causou a dissolução da resina para produzir uma dispersão de PP na solução de resina. A distribuição de tamanhos de partícula foi medida utilizando um instrumento Malvern Mastersizer S conforme anteriormente.

[057] Para os Exemplos 11 e 12, foi utilizado o mesmo método acima, exceto pelas alterações a seguir:

- uma parte de polipropileno maleinizado para quatro partes de resina;
- a zona de mistura de fusão e reação estava a 260°C, em vez de 230°C; e
- o solvente utilizado para elaborar a dispersão foi uma mistura 3:1 de metil éter acetato de propileno glicol e Solvesso 100.

[058] A Tabela 3 resume os ingredientes e as condições de processamento utilizadas e as distribuições de tamanho médio de partícula.

[059] A resina Elvacite 4400 é copolímero de metacrilato com funcionalidade hidroxila fornecido pela Lucite International.

[060] As resinas Elvacite EDP A até E são copolímeros de metacrilato com funcionalidades hidroxila e/ou glicidila (fornecidas na Tabela 3) e possuem temperatura de transição em vidro de cerca de 50°C e peso molecular de cerca de 15.000 Daltons. Esses copolímeros também são disponíveis por meio da Lucite International.

[061] Eastman CAB-551 é uma resina de butirato acetato de celulose fornecida pelas Eastman Chemical Company.

[062] Dynapol L205 e Dynapol L651 são poliésteres saturados disponíveis por meio da Evonik

Industries.

[063] Resina fenólica butilada FRJ 551H é uma resina reativa de aquecimento fornecida pela SI Group Incorporated.

[064] Dowanol DPM e metil éter acetato de propileno glicol são disponíveis por meio da Dow Chemical Company.

[065] Solvesso 100 é disponível por meio da ExxonMobil Chemical Company.

[066] Pode-se observar que, quando o segundo polímero (polímero 2) possuir funcionalidade epóxi, o tamanho de partícula da dispersão cai à medida que o Peso Equivalente em Epóxi (EEW) é reduzido.

[067] Existe pouco efeito da variação dos valores hidroxila entre 50 e 95 mg de KOH/g de polímero 2.

**Tabela 3**

Exemplo	Polímero 2	Valor hidroxila do polímero 2 (mg de KOH/g de polímero 2)	Peso equivalente em epóxi (EEW) do polímero 2'	Temperatura de fusão de extrusão (°C)	Temperatura de mistura de fusão de extrusão (°C)	Temperatura de saída da mistura de reação (°C)	Tamanho médio de partícula da dispersão (µm)
3	Elvacite 4400	95	0	200	170	170	6,0
4	Elvacite EDP Resina A	55	0	200	170	170	6,0
5	Elvacite EDP Resina B	55	5680	200	170	170	1,9
6	Elvacite EDP Resina C	55	2840	200	170	170	1,1
7	Elvacite EDP Resina D	55	2130	200	170	170	1,0
8	Elvacite EDP Resina E	0	2840	200	170	170	1,3
9	Eastman CAB-551	50	0	200	170	170	6,0
10	Resina fenólica FRJ 551H	não determinado	0	165	150	150	3,0
11	Dynapol L205	10	0	260	170	170	6,7
12	Dynapol L651	5	0	260	170	170	3,4

[068] Todos os exemplos foram livres de partículas com diâmetro médio de partícula de mais de 20 µm.

#### EXEMPLOS DE REVESTIMENTO

##### **Exemplos de Revestimento 1 a 5**

[069] Alguns dos produtos sólidos da Tabela 3 foram convertidos em dispersões com alto teor de sólidos e, em seguida, revestimentos conforme o procedimento a seguir.

[070] Dez gramas de produto sólido (ou do próprio polímero 2) e 20 gramas de Dowanol DPM foram colocados em jarras de vidro tampadas e as jarras foram colocadas em seguida em um banho de água ultrassônico a 75°C por uma hora. A dispersão foi resfriada à temperatura ambiente e foram adicionados 7 gramas de solução de resina fenólica FRJ 551 em Dowanol DPM (30% em peso de sólidos) junto com três gotas de ácido fosfórico (SG de 1,75) como

catalisador. As formulações resultantes foram aplicadas utilizando número K-Bar 28 sobre placas de aço ETP e colocadas em fornos a 200°C por dez minutos.

#### **Exemplo de Revestimento 6**

[071] Seguiu-se o mesmo procedimento dos Exemplos 1 a 5 acima, exceto pela não adição de resina reticulante fenólica FRJ 551 e pela adição de 0,4 gramas de ácido fosfórico.

[072] Os revestimentos resultantes foram submetidos a um teste de dobra de cunha e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 4.

**Tabela 4**

Exemplo de revestimento	Polímero 2	% passagem de dobra de cunha apenas para formulação de resina	% passagem de dobra de cunha para formulação de resina e PP
1	Elvacite 4400	70	85
2	Elvacite EDP Resina B	65	85
3	Elvacite EDP Resina C	70	90
4	Elvacite EDP Resina D	70	95
5	Eastman CAB 551	60	85
6*	Elvacite EDP Resina C	0-10	80-90

\* Livre de reticulante.

[073] Todos os Exemplos de Revestimento apresentaram cura aceitável conforme medido por esfregamentos de solvente.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE UMA DISPERSÃO DE POLÍMERO, caracterizado por compreender as etapas de:

i. fornecimento de uma mistura que compreende de 2 a 60 partes em peso de um primeiro polímero de polipropileno que contém grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico suficientes e equivalentes a um valor ácido de 2 a 50 mg de KOH/g de polímero não volátil e de 40 a 98 partes em peso de um segundo polímero que possui excesso molar de grupos funcionais capazes de reagir com os grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno;

ii. fusão dos polímeros sob temperatura selecionada sob condições de alto cisalhamento em um extrusor para formar uma mistura particular dos polímeros;

iii. reação de alguns dos grupos de ácido carboxílico e/ou anidrido de ácido carboxílico do polipropileno com pelo menos alguns dos grupos funcionais do segundo polímero para formar uma mistura de reação, sob condições de alto cisalhamento em um extrusor;

iv. resfriamento da mistura de reação, em uma razão de pelo menos 50°C/minuto, fora do extrusor para formar um produto sólido;

v. quebra opcional do produto sólido em pedaços menores;

vi. contato do produto sólido com um líquido orgânico;

em que o líquido orgânico é selecionado de forma que seja um bom solvente para o segundo polímero e um solvente ruim para o polímero de polipropileno, por meio do

que é formada uma dispersão que compreende partículas de polipropileno em uma solução do segundo polímero dissolvido no líquido orgânico.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo rápido resfriamento da etapa iv) ser realizado por meio de extrusão da mistura de reação a partir da saída do extrusor para um líquido de resfriamento.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo líquido de resfriamento ser água.

4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo peso molecular ponderal médio do polímero de polipropileno é de 30.000 Daltons a 200.000 Daltons.

5. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo segundo polímero ser selecionado a partir do grupo que consiste de resinas epóxi derivadas de diglicidil éter de bisfenol A; resinas fenóxi; resinas que compreendem metacrilato de glicidila.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo peso equivalente em epóxi das resinas ser de 450 a 6500.

7. DISPERSÃO DE PARTÍCULAS DE POLÍMERO, caracterizada por ser produzida por meio do processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

8. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, caracterizada por compreender uma dispersão, conforme definida na reivindicação 7.

9. COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, de acordo com a reivindicação 8, caracterizada por compreender adicionalmente uma resina reticulante.