

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 98 017

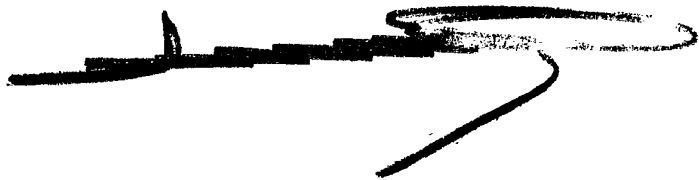
REQUERENTE: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica,
industrial e comercial, com sede em Imperial
Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF,
Inglaterra.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO
CURÁVEL CONSTITUIDA POR UM POLÍMERO CRISTA-
LIZÁVEL"

INVENTORES: Eric Nield, Riaz Ahmed e Riaz Ahmed Choudhery.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha em 19 de Junho de 1990, sob o N.º.9013679.7.



Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventores: Eric Nield, Riaz Ahmed e Riaz Ahmed Choudhery, residentes na Inglaterra), para, "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL COMPREENDENDO UM POLÍMERO CRISTALIZÁVEL SELECIONADO DE ENTRE POLIESTERES, POLIAMIDAS E POLICARBONATOS"

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a uma composição curável que inclui um polímero cristalizável em mistura íntima com um material curável em disposição num líquido inerte. Refere-se também a um processo para o fabrico dessa composição e a uma modificação do processo de forma a obter pós de fluxo livre de partículas de polímero que incorporam um polímero cristalizável em mistura íntima com um material curável. A presente invenção refere-se também a um processo para a formação de um revestimento curado que contém um polímero cristalizável utilizando a



composição ou o pó e a um substrato quando revestido por este processo.

Os polímeros cristalizáveis são bem conhecidos. Incluem poliésteres tais como tereftalato de polietileno (PET) tereftalato de polibutileno (PBT), (estes possuem normalmente uma densidade de aproximadamente 1,4 e 1,3 g./cm³ respectivamente), ou copolímeros de etileno glicol e uma mistura de ácidos tereftálico e isoftálico (PET/I), policarbonatos e poliamidas (muitas vezes chamadas nylons).

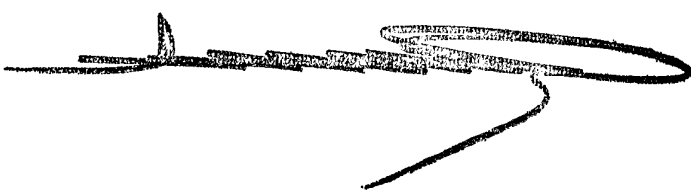
Uma descrição completa dos vários tipos de poliésteres, policarbonatos ou nylon está apresentada na terceira edição de Kirk-Othmer's "Enciclopedia of Chemical Technology" publicada por John Wiley & Sons de Nova York em 1982, ver volume 18, páginas 549 a 574, páginas 479 a 494 ou páginas 406 a 425 para poliésteres, policarbonatos e nylons respectivamente. Estas páginas são aqui incorporadas como referência.

Os exemplos de copolímeros de poliéster adequados incluem tereftalato de polietileno, copolímeros que incluem os ácidos tereftálico e isoftálico e poliésteres elastoméricos possuindo segmentos com uma temperatura de transição do vidro baixa tais como copolímeros de bloco poliéster-poliéter alguns dos quais existem comercialmente disponíveis de E I DuPont de Nemours sob a marca registrada Hytrel.

Os exemplos de poliamidas adequados são nylon 6,6, nylon 6 e copolímeros destes.

As poliamidas incluem também o nylon 4,6 recentemente disponível e os chamados nylons parcialmente cristalinos aromáticos. Os nylons aromáticos são poliamidas que incluem condensados de diaminas aromáticas tais como 1,3-di(amino-metil)benzeno.

Os exemplos de policarbonatos adequados são 2,2-bis-(4-hidróxifenol)propano (Bisfenol A), policarbonato comercialmente disponível de ANIC Spa de Itália sob a marca registrada Sinvet.



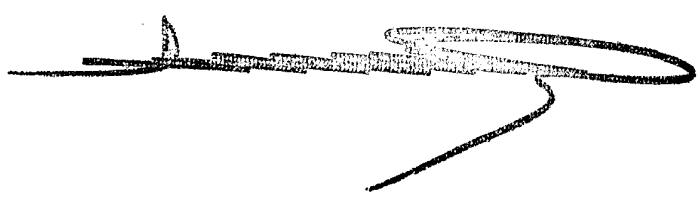
Alguns dos polímeros cristalizáveis podem adadquirir uma forma parcialmente cristalina apenas por arrefecimento do estado fundido enquanto alguns (nomeadamente os policarbonatos e os poliesteres) são amorfos como fornecidos mas podem facilmente converter-se na forma cristalina por exposição a solventes. É por esta razão que os polímeros são aqui descritos genericamente como "cristalizáveis" e não como "cristalinos".

Em geral, os polímeros termoplásticos cristalizáveis possuem várias propriedades tais como resistência, dureza, resistência à abrasão e flexibilidade o que os torna potencialmente adequados como materiais de revestimento.

Contudo, a maior parte das tentativas para incorporar os polímeros termoplásticos cristalizáveis em revestimentos envolve a trituração física do polímero para formar um pó de polímero que é depois misturado numa composição de revestimento líquida. Estas tentativas tem originado estruturas muito heterogêneas as quais, devido a esta não homogeneidade apresentam apenas propriedades relativamente fracas no revestimento curado. A patente Norte Americana N.A. 3766109 descreve um método de produção de pós por trituração de uma mistura de polímero acrílico, resina epoxi e anidrido, por meio de um moinho de bolas.

Uma composição que inclui um políester cristalino misturado com um políester não cristalino e um composto orgânico solúvel em água em dispersão na água está descrita na patente Norte Americana 4340519. Contudo, esta composição possui a desvantagem de a fase aquosa contínua poder originar a hidrólise e assim a degradação da resina de políester dispersa.

Além disso, estas composições aquosas são feitas por um processo de emulsão e assim são limitadas às misturas de polímeros que formam soluções líquidas a temperaturas inferiores a 100° C se a mistura é para ser emulsionada a pressões normais.



O Chemical abstracts, referencia 112: 120678e, descreve a recristalização de polímeros a partir de soluções de modo a formar partículas de polímero.

Uma composição de revestimento incluindo um polímero cristalizável e possuindo homogeneidade aperfeiçoada está descrita no Pedido de Patente Europeu copendente não publicado n.º 89313522,8. Este pedido descreve um processo não abrasivo para a produção de partículas de um polímero cristalizável que contém um solvente reticulável retido para o polímero. Um processo que é aqui descrito inclui a dissolução do polímero cristalizável num solvente moderado a uma temperatura superior à temperatura de fusão cristalina de polímero no solvente e permite-se, então, que a solução arrefeça de forma a originar uma separação de fases sólido/líquido do polímero sólido.

O resultado deste processo é uma dispersão no solvente de partículas do polímero cristalizável que contém solvente embebido. O processo pode efectuar-se utilizando um solvente reticulável. Alternativamente pode utilizar-se um solvente não reticulável que é depois trocado por um solvente reticulável. Neste caso, o resultado final são partículas de polímero cristalizável que contém um solvente reticulável retido. Estas partículas permitem a produção subsequente de revestimentos curados contendo uma distribuição mais uniforme do polímero cristalizado com o consequente aperfeiçoamento das propriedades.

É um objectivo da presente invenção proporcionar uma composição alternativa que inclua um polímero cristalizável intimamente misturado com o material curável.

De acordo com a presente invenção proporciona-se uma composição que inclui uma fase polímero em dispersão num diluente contínuo não aquoso na qual a fase polímero é constituída por um polímero cristalizável seleccionado de poliéster, poliamidas e policarbonatos, em mistura íntima com um solvente curável para o polímero cristalizável, um estabilizador e, eventualmente um solvente auxiliar.



A composição pode incluir gotículas líquidas ou partículas sólidas da fase polímero dispersas no diluente. De preferência, a composição inclui partículas sólidas da fase de polímero dispersas no diluente.

Sólido significa que possui uma temperatura de aderência superior a 60° C. A temperatura de aderência é medida por isolamento de parte da fase de polímero, por exemplo, por evaporação do diluente contínuo e aplicação de uma amostra seca deste numa superfície possuindo uma temperatura graduada conhecida tal como uma barra Kohfler. Depois de um minuto é feita a tentativa para remover o resíduo utilizando um pequeno pincel. A temperatura acima da qual o resíduo não é removível por esta forma é chamada a Temperatura de Aderência. De preferência, a Temperatura de Aderência da fase polímero é superior a 80° C.

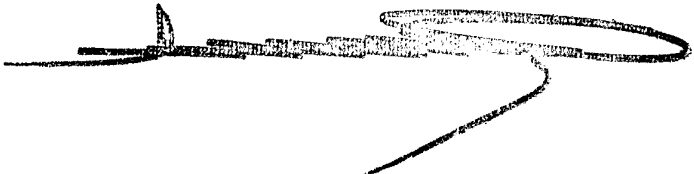
O tamanho das gotículas da fase polímero está, em geral, compreendido entre 0,1 μ e 50, de preferência entre 0,5 μ e 50 μ mais preferivelmente entre 1 μ e 50 μ e mais preferivelmente entre 1 μ e 10 μ .

De preferência, a produção em peso entre o solvente curável e o polímero cristalizável na fase polímero está compreendida entre 5:85 e 85:15, mais preferivelmente, entre 20:80 e 80:20, e mais preferivelmente entre 40:60 e 60:40.

A fase polímero, constitui de preferência, pelo menos 5% em peso da composição, mais preferivelmente, entre 20 e 80% em peso da composição e, mais preferivelmente, entre 40 e 70% em peso da composição.

O polímero cristalizável pode incluir um polímero cristalizável único ou uma mistura de dois ou mais polímeros cristalizáveis.

O polímero cristalizável é, de preferência, um poliéster. O solvente curável é um material que é susceptível de sofrer cura e que no seu estado não curado pode formar uma solução homogênea em conjunto com o polímero cristalizável e qualquer solvente auxiliar presente.



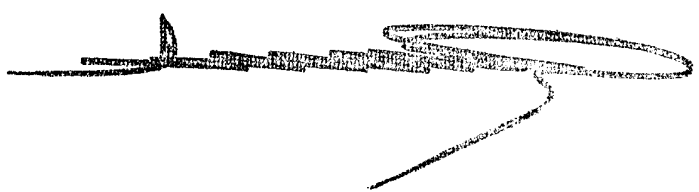
O solvente curável é escolhido, de preferência, de tal forma que a separação de fase do polímero cristalizável a partir da fase polímero pode ocorrer na cura do solvente. Isto possui a vantagem que um revestimento reticulado formado a partir da composição pode incluir um material curado contínuo derivado do solvente curável, no qual se distribuem as zonas discretas, de preferência zonas contínuas de polímero cristalizável.

A separação de fase do polímero cristalizável e solvente curável pode verificar-se utilizando um microscópio electrónico de varrimento (SEM). O contraste entre diferentes fases polímero pode ser aumentado a fim de facilitar a verificação da separação utilizando o SEM. Este aumento pode obter-se cauterizando ou manchando selectivamente uma das fases como descrito em "Polymer Microscopy" por L C Sawyer e D T Grubb (Chapman e Hall ltd 1987).

Quando o solvente curável é submetido à cura ocorre uma reacção de reticulação de tal forma que se origina um material polimérico reticulado de peso molecular elevado. O solvente curável pode ser auto-curável, isto é, um material que se pode curar sofrendo uma reacção de reticulação com ele próprio.

Alternativamente, o solvente curável pode ser um material que pode ser submetido a uma reacção de reticulação com um agente de reticulação adequado.

Quando o solvente curável é auto-curável pode, por exemplo, ser do tipo que se reticula na presença de oxigénio, por exemplo, uma resina alquido insaturada. Outro exemplo de um solvente auto-curável é uma resina de função epóxi que pode ser feita para se reticular com ela própria na presença de um catalisador ácido. De preferência, o solvente curável é um material que reage com um agente de reticulação. A composição pode também incluir um agente de reticulação adequado. O agente de reticulação está, de preferência no diluente. Isto possui a vantagem de reduzir a possibilidade de reticulação prematura do sol-

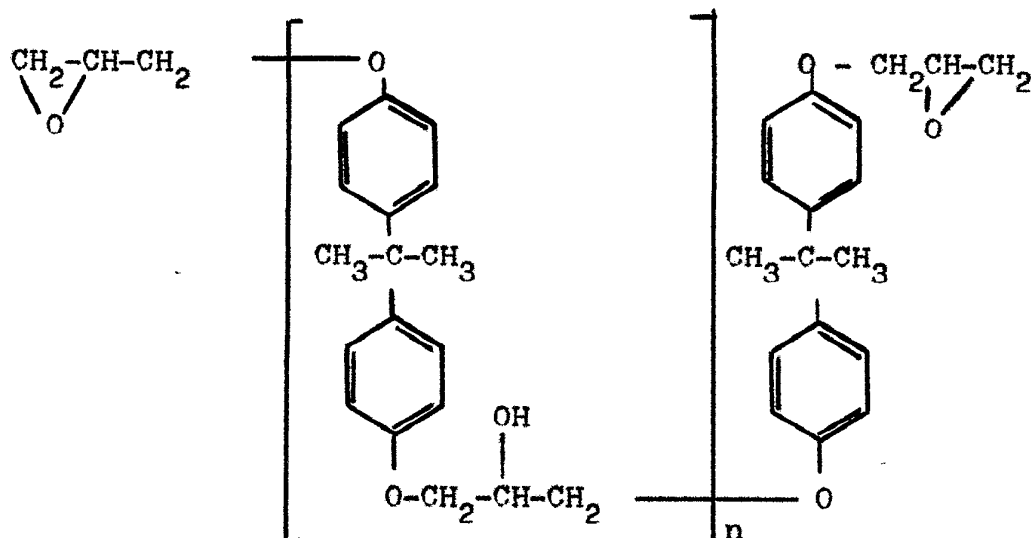


vente curável.

O agente de reticulação pode ser dissolvido ou disperso no diluente, e de preferência é disperso. A vantagem de se dispersar o agente de reticulação no diluente é que a viscosidade da composição pode permanecer baixa. O solvente curável e o agente de reticulação são escolhidos de forma a possuírem grupos co-reactivos complementares que podem reagir em conjunto numa reacção de reticulação. Os exemplos de grupos co-reactivos são grupos amina e grupos epóxido, grupos carboxilo e grupos epóxido, grupos hidróxilo e grupos isocianato, grupos amina e grupos isocianato e grupos hidroxilo e grupos alcoxi-azoto metilado tais como os encontrados em resinas melanina-formaldeído, ureia-formaldeído, e fenol-formaldeído.

Os exemplos de tipo de solventes curáveis que reagem com agentes de reticulação curados são resinas epóxi, resinas acrílicas, resinas fenólicas e resinas de poliéster. O solvente curável é, de preferência, uma resina epóxi.

Uma classe adequada de resinas epóxi são as preparadas por reacção de uma epi-halo-hidrina, tais como epi-cloro-hidrina, com um composto di-hidróxi-fenólico tal como bis (4-hidróxi-fenil)-metano(bisfenol F) ou 2,2-bis (4 hidróxi-fenol)-propano (bisfenol A). A maior parte das resinas do tipo epóxi estão comercialmente disponíveis numa gama de pesos equivalentes de epóxi particularmente sob a marca registada Epikote de Shell Chemicals Limited. Estas resinas epóxi possuem a fórmula geral:



em que N representa de preferência entre 0 e 9 pode ser um número não inteiro, por exemplo, 1,2.

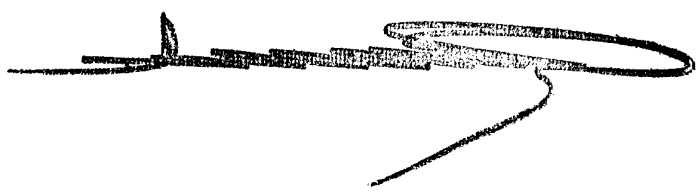
A resina epóxi pode ser uma resina epóxi entendida que inclui o produto de reacção de uma epóxi normal, tal como uma das descritas anteriormente, como um extensor de cadeia. Os extensores de cadeia adequados incluem diois, por exemplo, di-fenilol-metano e difenilol-propano.

Outras resinas epóxi adequadas incluem derivados glicídilo de ácido tereftálico, isocianuratos, sorbitol e resinas novolac que são poli-fenol formaldeído.

Uma resina poli-éster comercialmente disponível é Vesturit BL952 de Hüls chemicals.

Um tipo adequado de resinas de poliéster é um condensado de uma mistura de ácido tereftálico, ácido isoftálico, adípico, trimetilol-propano e neopentil-glicol.

Quando o solvente curável possui grupos hidróxilo ou grupos epóxido os exemplos de tipos de agentes de reticulação que reagem com o solvente curável são melanina-formaldeídos fenol-formaldeídos, ureia-formaldeídos diaminas tais como 1,6-hexametileno-diamina ou tri-etileno-tetramina, diácidos tais como ácido oxálico, malónico solvente curável e o cristalizável



originando assim uma estrutura mais coesiva nos revestimentos formados a partir da composição.

Além de sofrer uma reacção de reticulação o solvente curável deve ser susceptível de formar uma solução com o polímero cristalizável. "Formar uma solução" significa que existe uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente acima da qual a mistura do solvente curável e do polímero cristalizável quando puro formam uma solução líquido homogênea de fase única que é líquido a olho nu.

A temperatura ambiente está geralmente compreendida entre 10 e 25° C.

O polímero cristalizável e qualquer solvente auxiliar são, de preferência, escolhidos de tal forma que formam apenas uma solução homogênea quando misturados em conjunto por aquecimento a uma temperatura superior à temperatura ambiente, por exemplo, 60° C, de preferência, 12°, mais preferivelmente, 200° acima da temperatura ambiente.

Uma vantagem da escolha do solvente curável polímero cristalizável e qualquer solvente auxiliar de maneira a formar apenas uma solução homogênea acima da temperatura ambiente é que à temperatura ambiente as composições podem ser constituídas por partículas sólidas de polímero cristalizável incluindo solvente curável embebido.

A fase polímero pode também eventualmente incluir um solvente auxiliar. O solvente auxiliar é um material que é compatível com o solvente curável e tal que uma mistura dele em conjunto com o solvente curável pode formar uma solução com o polímero cristalizável.

Uma vantagem de possuir um solvente auxiliar é que facilita a dissolução do polímero no solvente curável. Uma segunda vantagem é a viscosidade da solução reduzida, o que significa que é mais fácil efectuar o processo para fazer a dispersão.



Em geral, o solvente auxiliar não constitui mais de 50% em peso da fase polímero, de preferência, não mais do que 30%. Os exemplos de solventes auxiliares adequados são ftalato de dimetilo e carbonato de propileno.

O estabilizador é um material que estabiliza as partículas ou gotículas dispersas da fase polímero no diluente de forma a evitar ou retardar a deposição ou a floculação das partículas ou gotículas. Facilita também a formação da dispersão.

O estabilizador inclui dois componentes que estão ligados por ligação covalente. Os componentes são, um componente que é solúvel em ou solvável pelo diluente, referido aqui como o Componente Solvatado, e um segundo componente que reage com ou se associa com a fase polímero referido aqui como o Componente de Suporte.

A natureza do Componente Solvatado depende da identidade do diluente contínuo. Por exemplo, quando o diluente contínuo é um hidrocarboneto alifático então o componente solvatado pode ser uma cadeia de hidrocarboneto ou uma cadeia de polibutadieno.

O Componente de Suporte pode ser um componente que reaja com ou se associe com a fase polímero.

Os exemplos de Componentes de Suporte adequados que se associam com a fase polímero são polímero acrilato e metacrilato polares e polímeros de vinil-pirrolidona.

Os exemplos de componentes de suporte que podem reagir com a fase polímero são radicais contendo grupos ácidos, ou grupos anidrido ou grupos contendo epóxi.

Estes tipos de estabilizadores são bem conhecidos na especialidade e podem ser escolhidos a partir de uma grande variedade de materiais comercialmente disponíveis ou feitos utilizando técnicas normalizadas.



A fase polímero pode também incluir um polímero não cristalizável adicional, por exemplo, uma borracha. A fase plímero inclui, de preferência, menos de 90% em peso de polímero não cristalizável, mais preferivelmente, menos do que 50% e mais preferivelmente menos do que 10%.

O diluente contínuo pode ser constituído por qualquer líquido não aquoso que seja imiscível com a fase polímero. Isto significa que a fase polímero é uma fase discreta quando em dispersão na fase contínua. O diluente, de preferência não reage com qualquer um dos componentes da fase polímero. OS exemplos de diluentes adequados são hidrocarbonetos tais como hidrocarbonetos (C10-C20).

As composições desta invenção podem também incluir outros componentes convencionais de revestimento tais como, pigmentos, extensores, co-solventes e agentes tensio-activos, e outras resinas formadoras de película.

A composição pode ser feita por um processo que inclui a formação de uma solução líquida essencialmente homogénea de polímero cristalizável no solvente curável e emulsão subsequente desta solução líquida na fase diluente contínua.

De acordo com a presente invenção proporciona-se um processo para o fabrico de uma solução curável, incluindo a composição uma fase polímero em dispersão no diluente contínuo aquoso, em que a fase polímero cristalizável seleccionado de poliésteres, poliamidas e policarbonatos, em mistura íntima com um solvente curável para um polímero cristalizável, um estabilizador e, eventualmente, um solvente auxiliar, sendo o processo constituído pelos passos de:

- (i) Formar uma solução líquida homogénea do polímero cristalizável num solvente curável, facultativamente, em conjunto com qualquer solvente auxiliar,
- (ii) Formar uma emulsão por emulsionaço da solução num diluente



contínuo não aquoso na presença de um estabilizador a uma temperatura a que a solução é um líquido homogéneo, sendo o diluente escolhido de forma a ser imiscível com a solução à temperatura a que se efectua a emulsificação,

(iii) Permitir que a emulsão arrefeça até à temperatura ambiente. Uma solução homogénea é uma solução que é essencialmente límpida a olho nu. A solução homogénea do polímero cristalizável num solvente curável pode fazer-se por mistura de polímero puro e solvente em conjunto e, se necessário, aumento de temperatura. Em geral a mistura é fisicamente agitada, por exemplo, agitada para acelerar o processo de dissolução.

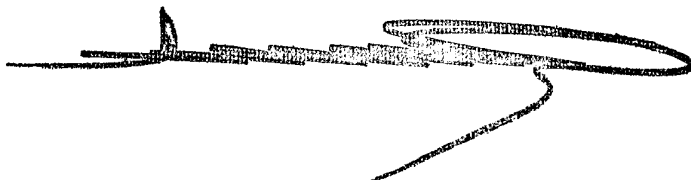
A solução assim formada pode ser de 1 de 2 tipos. Pode ser uma solução cristalizável ou pode ser uma solução Permanentemente Amorfa (não cristalizável).

As soluções cristalizáveis possuem uma temperatura de fusão cristalina (T_m) do polímero na solução. O polímero cristalizável pode fazer-se recristalizar a partir deste tipo de solução se a solução é arrefecida lentamente desde uma temperatura superior à sua Temperatura de Fusão Cristalina T_m , até à temperatura ambiente, por exemplo de 10 a 25°C.

As soluções que são permanentemente amorfas não apresentam uma Temperatura de Fusão Cristalina. O polímero cristalizável, não pode recristalizar a partir de soluções Permanentemente Amorfas.

A Temperatura de Fusão Cristalina (T_m) do polímero na solução pode ser determinada por calorimetria de varrimento diferencial (DSC). O método para determinar T_m para o polímero numa dada solução envolve, primeiro, a determinação do Ponto de Fusão Cristalino (T_m) do polímero cristalino puro. O valor de (T_m) para o polímero cristalino puro é depois utilizado na determinação do T_m para a solução.

Os valores de T_m para um grande número de polímeros conhecidos estão disponíveis na literatura. Alternati-



vamente, a T_m para qualquer polímero cristalizável pode ser experimentalmente determinada. Para determinar experimentalmente a T_m para um polímero puro efectua-se um ciclo de ensaios no qual se aquecem 10 mg do polímero na máquina DSC a 285° C a uma velocidade de 20°C/minuto e subsequentemente arrefece-se a uma velocidade de 20°C/minuto até à temperatura ambiente. A T_m , se presente, é vista como um pico endotérmico no gráfico do calor absorvido em função da temperatura quando se eleva a temperatura.

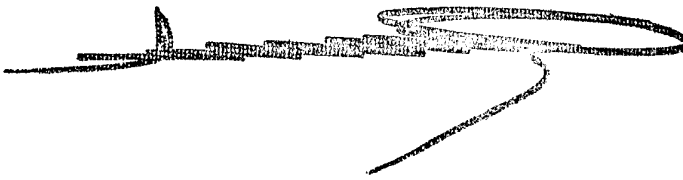
Determinados polímeros cristalizáveis ou misturas de polímeros cristalizáveis apresentam mais do que um pico endotérmico. Nestes casos a T_m é determinada como sendo o pico que é mais elevado em temperatura.

Determinados polímeros cristalizáveis não apresentam um pico endotérmico devido à T_m , durante o ciclo de ensaio. Isto é devido a que eles estão num estado amorfo meta-estável como fornecidos.

Neste caso o polímero é convertido ao estado cristalino e depois repete-se o ensaio. O polímero cristalizável pode tornar-se cristalino por contacto com um solvente adequado tal como uma cetona de baixo peso molecular, por exemplo, acetona ou metil-etil-cetona, de forma a originar a cristalização. O ciclo de ensaio é depois repetido e obtém-se um valor para T_m .

Para determinar o T_m da solução sob consideração faz-se uma solução de ensaio por aquecimento da mistura de sejada do polímero cristalizável puro na forma de pó com um tamanho de partícula inferior a 250 μ , solvente curável e qualquer solvente auxiliar, com agitação, a uma temperatura superior em 20° C à T_m do polímero puro. Mantém-se a solução de ensaio a esta temperatura durante cinco minutos antes de se permitir que arrefeça à temperatura ambiente.

Submete-se a solução de ensaio a um ciclo de ensaio no qual se aquecem 10 mg da solução na DSC até uma temperatura igual à T_m do polímero puro a uma taxa de 20° C/minuto e subsequentemente arrefece-se à temperatura ambiente a uma taxa



de 20° C/minuto.

De novo, como com o polímero puro, a T_m é vista como um pico endotérmico num gráfico de calor absorvido em função da temperatura e quando aparece mais do que um pico então o valor para T_m é tomado a partir do pico maior.

Determinadas misturas não apresentam um pico endotérmico devido à T_m no ciclo aquecimento/arrefecimento. Quando não aparece qualquer pico endotérmico, faz-se endurecimento de uma solução de amostra por aquecimento até uma Temperatura de Endurecimento e mantém-se essa temperatura durante uma hora. A Temperatura de Endurecimento é definida com referencia a T_m do polímero cristalizável puro. A Temperatura de Endurecimento é 80° C inferior a T_m do polímero cristalizável puro.

Efectua-se depois outro ciclo aquecimento/arrefecimento. Se não se observa qualquer pico endotérmico, efectua-se o endurecimento de amostras novas durante duas, três, quatro e cinco horas depois do que se efectua um ciclo de aquecimento/arrefecimento. Quando aparece um pico endotérmico regista-se o valor de T_m a partir desse ciclo. Se depois de cinco horas de endurecimento a esta temperatura não aparece ainda qualquer pico então repete-se o procedimento de endurecimento até uma temperatura 100° inferior a T_m do polímero puro.

Se depois de cinco horas a uma temperatura 80°C abaixo de T_m do polímero puro e cinco horas a uma temperatura 50° C abaixo de T_m , do polímero puro ainda não aparecer qualquer pico a mistura é referida como não possuindo qualquer temperatura de Fusão Cristalina T_m . A solução resultante é referida como uma Solução Permanentemente Amorfa.

Quando uma T_m é medida então a recristalização do polímero a partir da solução pode ocorrer a temperaturas iguais ou superiores à temperatura ambiente. A solução resultante é então referida como uma Solução Cristalizável. De preferência a solução é uma Solução Cristalizável.



De preferência a temperatura de fusão cristalina do polímero, na solução é superior a 100° C mais preferivelmente superior a 130° C e mais preferivelmente superior a 150° C.

O passo de emulsificação (ii) pode efectuar-se utilizando dispositivos de emulsificação convencionais tais como um agitador de velocidade elevada ou um dispersor ultra-sónico. Um agitador de alta velocidade particularmente conveniente é um agitador de alta velocidade Silverson disponível de Silverson Ltd.

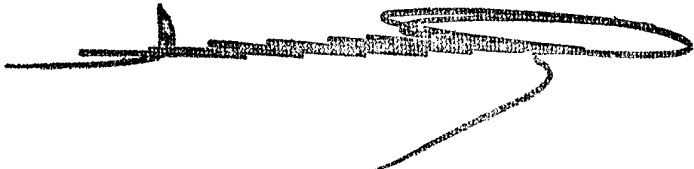
Quando o polímero cristalizável e o solvente curável podem formar uma solução homogénea à temperatura ambiente então o passo de emulsão (ii) pode efectuar-se à temperatura ambiente.

Quando o solvente curável inclui uma resina epóxi estendida a solução pode, convenientemente fazer-se, por dissolução do polímero cristalizável numa mistura de uma resina epóxi normal e de um extensor de cadeia e formação subsequente da emulsão.

A temperatura da emulsão é então elevada a uma temperatura de reacção à qual a resina epóxi e o extensor de cadeia podem reagir em conjunto na presença de um catalizador adequado de modo a formar a resina estendida. Um catalizador adequado para a reacção é depois adicionado e a emulsão é mantida à temperatura de reacção durante, por exemplo, 0,25 a 2 horas.

Quando o polímero cristalizável e o solvente curável formam uma solução homogénea apenas a temperaturas elevadas então a emulsão efectua-se a essa temperatura elevada ou a uma temperatura superior.

Quando a solução possui um T_m mensurável e assim, uma solução cristalizável a morfologia da fase polímero dispersa à temperatura ambiente depende da velocidade a que se permite que a emulsão arrefeça até à temperatura ambiente.



Em geral, se se permite que a emulsão arrefeça lentamente então a recristalização do polímero cristalizável ocorre e a composição resultante inclui uma dispersão em que a fase polímero contém polímero recristalizado. Lentamente significa uma taxa não superior a 20°C/minuto, por exemplo 1°C/minuto.

O arrefecimento rápido da emulsão origina uma dispersão de partículas ou gotículas num estado amorfo. Arrefecimento rápido significa, em geral, a uma taxa superior a 50°C por minuto.

Adiciona-se qualquer agente de reticulação depois do passo II de emulsão. De preferência adiciona-se de modo a formar uma dispersão no diluente.

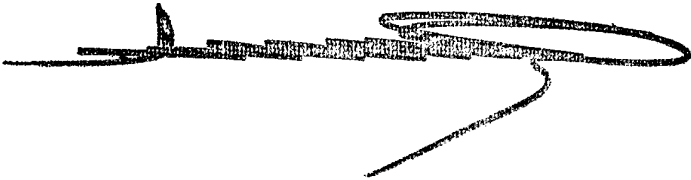
O tamanho das gotículas da fase polímero depende da viscosidade da solução à temperatura em que o passo de emulsão é efectuado, do grau de agitação e da quantidade de estabilizador utilizada. Uma solução com viscosidade mais baixa, um grau de agitação inferior ou uma menor quantidade de estabilizador origina gotículas ou partículas menores.

Quando a fase polímero é sólida à temperatura ambiente então as partículas sólidas do polímero podem separar-se do diluente contínuo como um pó de fluxo livre numa modificação do processo anterior.

O processo modificado inclui ainda os passos de:

- (Vi) Isolar as partículas de fase polímero sólida a partir da composição produzida no passo (iii), e
- (V) Permitir que as partículas isoladas sequem de modo a remover o diluente, obtendo-se, assim, um pó que inclui partículas de polímero que contém solvente curável retido.

As partículas isoladas podem facultativamente ser lavadas com um líquido que não seja um solvente para as partículas a fim de remover quaisquer resíduos não desejados do diluente.



As partículas podem isolar-se por filtração ou por centrifugação. A filtração pode efectuar-se por passagem da emulsão através de um meio de filtro, por exemplo, papel de filtro ou vidro sinterizado.

De preferência, as partículas de fase polímero possuem um tamanho compreendido entre 1-50 μ quando se deseja isolá-las pelo processo modificado. As partículas nesta gama de tamanho são facilmente isoladas e têm um tamanho adequado para utilização em aplicação de revestimento.

De acordo com mais um aspecto da presente invenção proporciona-se um pó de partículas de polímero cristalizável que contém um solvente curável retido isolado de acordo com o processo modificado anterior.

Pode misturar-se um agente de reticulação na forma de pó sólido com o pó de partículas de polímero cristalizável.

Este é um passo adequado quando o solvente curável não é auto-curável e necessita de um agente de reticulação. A adição do reticulador como um pó separado reduz a hipótese de reticulação e gelificação prematura.

Estas partículas de polímero podem ser redispersas num veículo líquido de modo a formar uma composição de partículas redispersas que é uma composição líquida contendo as partículas redispersas.

De acordo com mais um aspecto da presente invenção proporciona-se uma composição de partículas redispersas que inclui partículas como anteriormente descritas redispersas num veículo líquido.

O veículo líquido no qual as partículas são redispersas pode ser o mesmo do diluente contínuo a partir do qual se isolaram as partículas ou pode ser diferente. De preferência é diferente. O veículo líquido pode, por exemplo, ser uma composição de revestimento que pode ter como base um solvente



orgânico ou água. As composições de revestimento incluem normalmente um polímero formador de película e um composto líquido. O polímero formador de película pode ser uma resina curável que é co-curável com o solvente curável nas partículas. Os ligantes típicos para composições de revestimento estão descritos na terceira edição do livro "Introduction to Paint Chemistry" por G P A Turner publicado por Chapman e Hall de Londres em 1988.

As partículas podem ser redispersas sob condições de forças de corte de baixa intensidade, por exemplo, por agitação das partículas no veículo líquido.

A composição de acordo com esta invenção, as partículas de polímero desta invenção ou a composição de partículas redispersas desta invenção podem utilizar-se num processo de revestimento.

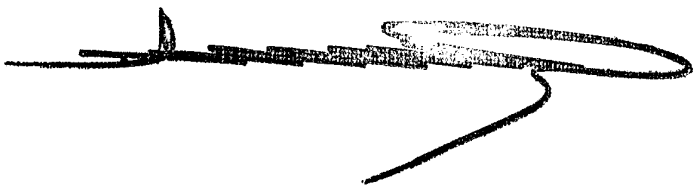
De acordo com um outro aspecto da presente invenção proporciona-se um processo para a formação de um revestimento curado na superfície de um substrato que inclui os passos de :

- (i) Aplicação de uma camada de uma composição como anteriormente descrita ou de um pó de partículas de polímero como anteriormente descrito ou de uma composição de partículas redispersas como anteriormente descrito à superfície do substrato e
- (ii) Aquecimento da camada aplicada a uma temperatura pelo menos suficientemente elevada para originar a cura do solvente.

O polímero cristalizável é escolhido, de preferência, de modo a que se redissolva no solvente curável à temperatura a que as composições são curadas, depois da evaporação de qualquer diluente.

Quando apropriado a composição aplicada inclui também um agente de reticulação.

As composições ou partículas podem aplicar-se ao substrato por meios de aplicação convencionais. Os exem-



plos de meios de aplicação convencionais para composições líquidas são a aplicação por escova, aspersão, imersão ou revestimento por rolos. Um exemplo de um meio de aplicação convencional para pó é a aspersão electrostática.

Normalmente a camada aplicada é aquecida a uma temperatura compreendida entre 50 e 300° C, mais normalmente entre 150 e 250° C. Normalmente a camada é aquecida durante um período compreendido entre 15 segundos e 15 minutos de forma a originar a cura do solvente.

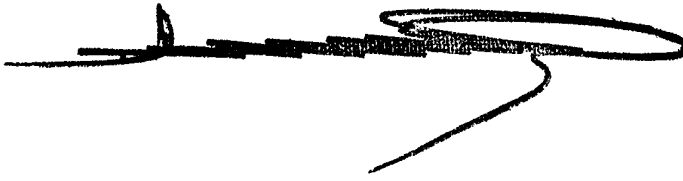
Verificou-se que um passo de endurecimento curto depois da cura produz propriedades de película melhoradas. O endurecimento envolve o aquecimento da película curada a uma temperatura 80° C abaixo da T_m do polímero cristalizável puro durante um período compreendido entre 10 minutos e três horas, normalmente 30 minutos aproximadamente.

As superfícies revestidas de acordo com esta invenção podem ser metálicas, por exemplo, alumínio, aço inoxidável, ou não metálicas, por exemplo, vidro, madeira, papel ou textil. A composição pode utilizar-se para impregnar tecidos contínuos de uma grande variedade de fibras incluindo fibras de vidro e carbono por aplicação à superfície das fibras. As fibras impregnadas podem ser moldadas durante a cura para produzir um compósito que por arrefecimento incorpora fibras consolidadas no solvente curado.

Em particular a composição ou pó pode utilizar-se para folhas de revestimento, tais como folhas metálicas que são utilizadas em processos de moldagem, e artigos moldados tais como latas, por exemplo, latas para alimentos ou bebidas.

Esta invenção proporciona também um substrato quando revestido por utilização do processo anterior.

A composição ou pó pode também utilizar-se para formar películas livres, isto é folhas de composição curada não suportadas, por aderência a um substrato. Estas folhas podem ser feitas por moldagem, primeiro, de um revestimento curado pe-



lo processo anterior seguido da remoção do revestimento do substrato.

Esta invenção é, em seguida, ilustrada pelos exemplos seguintes:

Exemplos

Preparação de dispersantes

Utilizaram-se os dispersantes seguintes para o fabrico de dispersões de acordo com esta invenção.

Dispersante A:

Dispersante polibutadieno/retacrilato de metilo/Ácido metacrílico

Carga 1	
Tolueno	396.14
Polibutadieno (Lithene N4 5000)	199.74
Bebida alcoólica branca	197.74
Litene é uma marca registada de Revertex	

Carga 2	
Metacrilato de metilo	187.74
Ácido Metacrilato	11.98
Lucidol P 25 (peróxido de benzoílo contendo 25% de água)	5.33



Adicionou-se a carga 2 durante 1,5 horas à carga 1 a uma temperatura compreendida entre 120-150° C, temperatura de refluxo. Depois de mais 0,5 horas adicionou-se Trigonox 21B 70(per-2-etil-hexanoato de terc-butilo, Trigonox é uma marca registada de Ciba Chemicals, 1,33 partes), e continuou-se o aquecimento durante mais uma hora.

Removeu-se o solvente (99,1 partes) por destilação e substituiu-se por um volume igual de bebida alcoólica branca.

O produto era opalescente com uma viscosidade de 0,5 a 1,0 Pas e um conteúdo em sólidos medido de 378.

Dispersante B: um dispersante ácido poli-hidróxi-esteárico/metacrilato de metilo/metacrilato de glicidilo

a) Ácido poli-12-hidróxi-esteárico

Aqueceu-se uma mistura de ácido-12-hidróxi-esteárico (847,61g), tolueno (150,69g), e ácido metano-sulfônico (1,70g) a uma temperatura compreendida entre 170° e 140° C. Removeu-se a água de forma azeotrópica e substituiu-se durante a sua remoção por um volume igual de tolueno. Continuou-se a remoção da água durante 6 a 8 horas até o valor ácido estar compreendido entre 32 e 34 mg. de KOH/g.

O produto obtido era uma solução de ácido-12-hidróxi-esteárico em tolueno com 81% de conteúdo em sólidos.

b) Ácido poli-12-hidróxi-esteárico: Aducto metacrilato de glicidilo

Fez-se uma mistura dos reagentes seguintes:

solução de ácido-12-hidroxiesteárico (81% em tolueno	565.19g
Hidrosol 130-160° C <5%	21.29g
metacrilato de glicidilo	51.63g
Armeen DMCD	1.92g
hidroquinona	0.67g
Hidrosol 130-160° C <5%	359.30g



(Armeen DMCD é dimetil "amina gorda de côco", Armeen é uma marca registrada)

(Hidrosol 130-160° C < 5% é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos contendo menos do que 5% de hidrocarbonetos aromáticos disponível de Hydrocarbures St. Denis, França)

Aqueceu-se a mistura anteriormente descrito ao refluxo (140 a 150° C) durante 6 horas até se obter um valor ácido de 1mg de KOH/g.

Adicionaram-se mais quantidades (0,67g cada) de Armeen DMCD à mistura de refluxo depois de 3 e 4 horas de refluxo. O produto era uma solução de aducto com um conteúdo em sólidos de 50%.

c) Dispersante

Fez-se a mistura dos reagentes seguintes:

metacrilato de metilo	190.05g
Ácido acrílico	10.00g
azoditibutironitrilo	3.96g
ácido-12-hidroxiesteárico-glicídilo Aducto	
metacrilato	395.90g

Adicionou-se a mistura de reacção como anteriormente descrito, durante três horas, a uma mistura de acetato de metilo (133, 37 g) e acetato de etilo (266,72g) à temperatura de refluxo. Depois de se completar a adição continuou-se o aquecimento. Depois de 30 minutos adicionou-se uma porção de azo-di-isobutironitrilo em pasta fluida em acetato de etilo (1g em 1,5g) à mistura de reacção. Depois de mais 30 minutos adicionou-se outra porção de pasta fluida de azodi-isobutironitrilo em acetato de etilo (1g em 1,5 g).



Depois da adição da segunda porção de azo-di-isobutironitrilo removeu-se parte do solvente (140g) por destilação e substituiu-se por Hydrosol 130-160° C < 5% (140g). Removeu-se mais uma porção (140g) de solvente por destilação e substituiu-se por uma outra porção (140 g) de Hydrosol 130-160° < 5%.

Dispersante c: Dispersante polibutadieno/retacrilato de metilo

Carga 1	
Tolueno	593.85
Polibutadieno (Lithene N4 5000)	199.74

Carga 2	
metacrilato de metilo	177.47
Lucidol P25 (Peróxido de benzoílo)	4.73

Adicionou-se a carga 2 à Carga 1 durante 1,5 horas à temperatura de refluxo. Manteve-se a mistura à temperatura de refluxo durante 30 minutos e adicionou-se Trigonox 21B 70 (1,18 partes). Manteve-se a mistura à temperatura de refluxo durante 0,5 horas e adicionou-se mais Trigonox 21B 70 (1,18 partes). Manteve-se a mistura à temperatura de refluxo durante mais 0,5 horas e depois removeu-se metade do tolueno por destilação e substituiu-se por solução alcoólica branca (296 partes). O dispersante resultante era semelhante a geleia e possuía um conteúdo em sólidos de 37%.

Dispersante D: dispersante ácido poli-hidróxi-esteárico/metacrilato de metilo/ácido acrílico

a) Ácido poli-12-hidróxi-esteárico: Adicto-ácido acrílico

Fez-se uma mistura dos reagentes seguintes:

solução de ácido poli-12-hidroxi-esteárico

(81% em tolueno) (como descrito para o 565.19g

Dispersante B anterior)

Hydrosol 130-160° C; < 5% 21.29g

ácido acrílico 51.63g

Armeen DMCD 1.92g

hidroquinona 0.67g

Hydrosol 130-160° C; < 5% 359.30g

(Armeen DMCD e dimetil "amína gorda de côco").

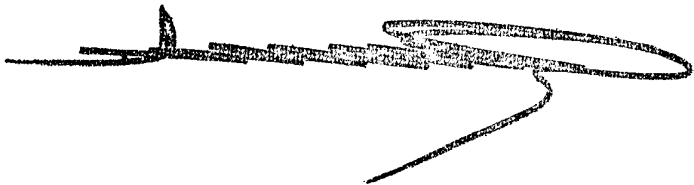
(Hydrosol 130-160° C < 5% é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos contendo menos do que 5% de hidrocarbonetos alifáticos disponível de hydrocarbures St. Denis, França).

Aqueceu-se a mistura como anteriormente descrito ao refluxo (140-150°) durante 6 horas até se obter um valor ácido de 1mg. KOH/g. Adicionaram-se mais quantidades (0,67g cada) de Armeen DMCD à mistura de refluxo depois de três e quatro horas de refluxo. O produto era uma solução de refluxo de conteúdo em sólidos de 50%.

b) Dispersante

Fez-se a seguinte mistura de reagentes:

metacrilato de metilo	190.05g	
ácido acrílico	10.00g	
azo-di-isobutironitrilo	3.96g	
ácido poli-12-hidroxi-esteárico-acrílico		
aducto ácido	395.90g	



Adicionou-se a mistura de reacção como anteriormente descrita, durante três horas, a uma mistura de acetato de butilo (133,37g) e acetato de etilo (276,72g) à temperatura de refluxo. Depois de se completar a adição, continuou-se o aquecimento. Depois de trinta minutos adicionou-se uma porção de pasta fluida de azo-di-isobutironitrilo em acetato de etilo (1g em 1,5g) à mistura de reacção. Depois de mais 30 minutos adicionou-se outra porção de pasta fluida de azo-di-isobutironitrilo em acetato de etilo (1g em 1,5g).

Depois de adição da segunda porção de azo-di-isobutironitrilo removeu-se parte do solvente (140g) por destilação e substituiu-se por Hydrosol 130-160° C <5% (140g). Removeu-se mais uma porção (140g) de solvente por destilação e substituiu-se por uma outra porção (140g) de Hydrosol 130- 160° C <5%.

Preparação do Solvente Curável Polímero Acrílico

Utilizou-se a seguinte solução de polímero acrílico para fazer a composição 9.

Adicionou-se Dowanol PM (éter mono-metílico de propileno-glicol de Dow Chemicals, 400 g) a uma mistura de metacrilato de metilo (176,72g), acrilato de butilo (191.28g), metacrilato de glicidilo (32g) e azo-di-isobutironitrilo (20g) durante 4 horas com agitação sob atmosfera de azoto, a uma temperatura de 110° C. Manteve-se a mistura a 110° C durante mais de três horas e quarenta minutos e depois permitiu-se que arrefecesse à temperatura ambiente. A solução de polímero acrílico com função epóxi resultante possuía um conteúdo em não voláteis de 49,7%. O polímero possuía um número molecular médio de 3744 e um peso molecular médio de 9349 como medido por cromatografia de impregnação de gel. Utilizou-se a solução de polímero na composição 9 adiante.

Composições de acordo com esta invenção

Composições 1 a 30

As composições 1 a 32 mostram a preparação de várias composições de acordo com esta invenção. Fizeram-se as composições de acordo com o método 1 e utilizando os componentes apresentados no Quadro 1. A Ts para cada composição em conjunto com o tamanho e gama de dispersão para cada uma são apresentados no Quadro 2.

Método 1 - Composições 1 a 30

Aqueceu-se o polímero, solvente reticulável e qualquer solvente auxiliar à temperatura Ts, temperatura à qual se obtém uma solução essencialmente homogênea. Adicionou-se esta solução a uma mistura de diluente inerte e qualquer dispersante, que tinha sido pré-aquecida a 200° C.

Fez-se a emulsão da solução no diluente utilizando um homogeneizador de laboratório Silverson L2R feito por Silverson Machines Ltd de Chessam, R.V. equipado com um crivo de malha fina, (0.5mm). A emulsificação efectuou-se por imersão da cabeça do homogeneizador na mistura de diluente, rotação do homogeneizador na potência máxima (aproximadamente 9000RPM) e adição depois da solução durante um período de 1 a 2 minutos, mantendo-se a temperatura da emulsão a aproximadamente 220° C. Continuou-se a emulsificação durante mais cinco minutos. Arrefeceu-se a emulsão leitosa resultante utilizando um banho de gelo ao mesmo tempo que se reduziu a velocidade de homogeneizador para metade da sua potência (aproximadamente 5000RPM) até se obter uma temperatura de 60° C. A velocidade de arrefecimento estava compreendida entre 20-30° C/minuto em cada caso. Removeram-se o homogeneizador e o banho de gelo e permitiu-se que a composição arrefesse à temperatura ambiente (aproximadamente 20° C).

Quadro 1

O Quadro 1 apresenta os componentes para as Composições 1 a 30 que foram feitas de acordo com o Método 1 anterior.



A percentagem de Dispersante é em peso de não voláteis com base no peso de não voláteis do polímero cristalizável mais o solvente curável e qualquer solvente auxiliar.

As abreviaturas utilizadas no quadro são como se seguem:

Polímeros cristalizáveis

PET é um homopolímero de etileno-glicol e ácido teraftálico com uma viscosidade intrínseca de 0,64 a 0,66 cm³/g. em ortoclorofenol a 25 ° C

PET/I é um copolímero de etileno-glicol e uma mistura de ácidos teraftálico e isoftálico numa proporção de 82:18, com uma viscosidade intrínseca de 0,63 a 0,65 cm³/g em ortoclorofenol a 25° C

PBT é um polímero de tereftalato de butileno disponível de Atochem sob a marca registada de Orgater TNM O.

PC é um policarbonato disponível de Anic Spa de Itália sob a marca registada Sinvet 251.

Hytrel 4056 é um elastómero poliéster disponível de EI Dupont de Nemours.

Nylon 6 está disponível de Imperial Chemical Industries sob a marca registada Maranyl B3.

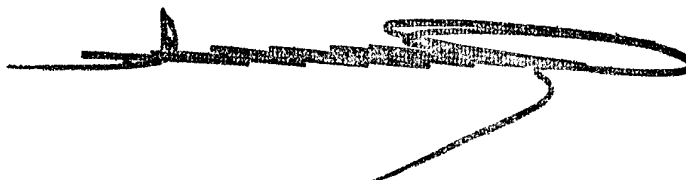
Solventes curáveis

Epikotes são éteres glicídilos de bisfenol A (2,2(bis-4-hidróxi-fenil-propano) disponível, numa gama de pesos moleculares, de Shell Chemicals.

Epikote 880 possui um peso equivalente de epóxi de 182-184.

Epikote 1001 possui um peso equivalente de epóxi de 450-500.

Epikote 1004 possui um peso equivalente de epóxi de 850-940.



Epikote 1007 possui um peso equivalente de epóxi de 1700-2050.

Fenóxi é uma resina com função hidróxi com base no produto de reação de bisfenol A com epicloro-hidrina disponível de Union Carbide Chemicals como fenóxi PKHH com um peso molecular na zona de 44000.

Fenólico 1 é uma resina fenólica disponível de Schenectady-Midland Ltd sob a marca registrada Phenolic SFP-118.

Fenólico 2 é uma resina fenólica disponível de Hoechst Chemicals sob a marca registrada Phenolic Phenodur 285.

Poliéster é uma resina poliéster de Hüls Chemicals sob a marca registrada Vesturit BL 952.

Acrílico é um copolímero metacrilato de metilo/acrilato de butilo/metacrilato de glicídilo feito de acordo com o método atrás representado.

Bisfenol A é 2,2(bis-4-hidróxi-fenil)-propano.

Solvente auxiliar

DMP é ftalato de dimetilo.

Dispersantes

Os Dispersantes A a D são os preparados como descrito anteriormente.

A percentagem de dispersante apresentada é em peso de não voláteis com base no peso total da fase polímero dispersa, isto é, a soma dos pesos do polímero cristalizável, do solvente curável e qualquer solvente auxiliar.

Diluyente

O diluyente contínuo utilizado era um hidrocarboneto alifático disponível de Exxon Chemical sob a marca registrada EXXsol S100.

QUADRO 1 - COMPOSIÇÕES FEITAS DE ACORDO COM O MÉTODO 1

Comp.	Polímero crista- lizável	Solvente curável	solvente Auxiliar	Disper- sante	Diluyente Contínuo
1	PET (46g)	Epikote 1001 (46g)		A (8%)	(100g)
2	PBT (40g)	Epikote 1007 (40g)		D (8%)	(100g)
3	PBT (40g)	Epikote 1007 (40g)	DMP (20g)	D (8%)	(100g)
4	Hytrel 4056 (46g)	Epikote 880 (46g)		A (8%)	(100g)
5	PET (40g)	Epikote 880 (40g)	DMP (20g)	B (8%)	(100g)
6	PET/I (40g)	Phenoxy (40g)	DMP (20g)	A (8%)	(100g)
7	PBT (46g)	Fenólico 1 (46g)		A (8%)	(100g)
8	PET/I (60g)	Poliester/ Fenólico 2 (20)/(12)g	DMP (15g)	A (8g)	(100g)
9	PBT (46g)	Acrílico (92g)		A (8%)	(100g)
10	PBT/PC (40g/20g)	Epikote 880 (20g)	DMP (20g)	D (8%)	(100g)

QUADRO 1 continuação

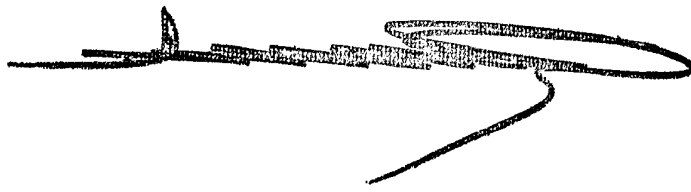
Comp.	Polímero crista- lizável	Solvente curável	Solvente Auxiliar	Disper- sante	Diluyente contínuo
11	Nylon 6 (60g)	Glicerol (40g)		A (8%)	(100g)
12	Nylon 6 (70g)	Bisfenol A/ Etilene Glicol (30g/11g)		C (8%)	(100g)
13	PBT (40g)	Epikote 880 (40g)	DMP (20g)	D (8%)	(100g)
14	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		C (8%)	(100g)
15	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		D (8%)	(100g)
16	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		A (8%)	(100g)
17	PET (46g)	Epikote 880 (46g)	DMP (20g)	B (8%)	(100g)
18	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		None	(100g)
19	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		A (0.25%)	(100g)
20	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		A (1%)	(100g)
21	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)		A (5%)	(100g)
22	PBT (46g)	Epikote 1001 (46g)		D (8%)	(100g)
23	PET/I (46g)	Epikote 1001 (46g)		A (8%)	(100g)
24	PET/I (46g)	Epikote 1001 (46g)		A (8%)	(70g)

QUADRO 1. continuação

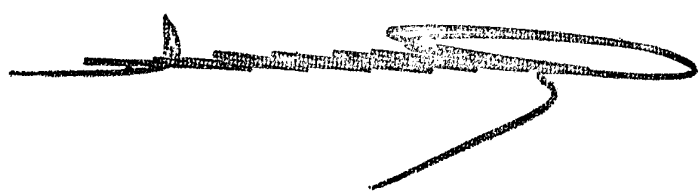
Comp.	Polímero crista- lizável	Solvente curável	Solvente Auxiliar	Disper- sante	Diluyente contínuo
25	PET/I (46g)	Epikote 1001 (46g)		A (8%)	(42g)
26	PET/I (46g)	Epikote 1001 (46g)		A (8%)	(11g)
27	PET/I (20g)	Epikote 880 (80g)	DMP 20g	D (8%)	(100g)
28	PET/I (80g)	Epikote 880 (20g)	DMP (20g)	D (8%)	(100g)
29	PET/I (46g)	Epikote 1004 (46g)		D (8%)	(100g)
30	PC 40g	Epikote 880 40g	DMP (20)	D (8%)	(100g)

Quadro 2 Ts e tamanho e gama de dispersão
para as composições apresentadas no quadro 1

Mediram-se o tamanho e intervalo de dispersão utilizando um microscópio óptico, ou para tamanhos de partículas muito pequenos, por exemplo, inferiores a 1μ um microscópio electrónico.



Composição	T _s	Tamanho médio de Partículas (μ)	Intervalo de dimensão de dispersão (μ)
1	240	8	2-15
2	260	300	200-400
3	250	50	30-70
4	250	5	1-10
5	250	15	5-40
6	240	80	50-150
7	230	5	3-15
8	240	120	50-200
9	230	30	10-75
10	230	25	2-100
11	220	10	5-25
12	250	80	4-160
13	220	4	2-30
14	220	2	0.5-30
15	240	30	5-80
16	220	20	10-40
17	240	15	5-40
18	240	-	Massa Sólida
19	220	-	Massa esponjosa
20	220	5	2-30
21	220	12	3-25
22	240	30	8-50
23	250	2	0.1-8
24	250	3	1-10
25	250	3	1-10
26	250	-	Massa Sólida
27	220	5	0.5-50
28	220	7	2-20
29	240	10	5-15
30	240	3	1-10



Pode verificar-se do apresentado anteriormente que as composições 18 e 19 não proporcionam dispersões. Isto é devido ao facto de conterem muito pouco estabilizador e a composição 19 possui apenas aproximadamente 5% em peso de estabilizador na fase polímero dispersa. Pode também verificar-se que a composição 26 não proporcionou dispersão. Isto é devido à composição 26 possuir um conteúdo em não voláteis muito elevado de aproximadamente 92% enquanto todas as outras dispersões possuem um conteúdo em não voláteis de 40-70%, por exemplo, a composição 25 possui um conteúdo de não voláteis de 70% e é uma dispersão.

Composição 31 e 32

Método 2

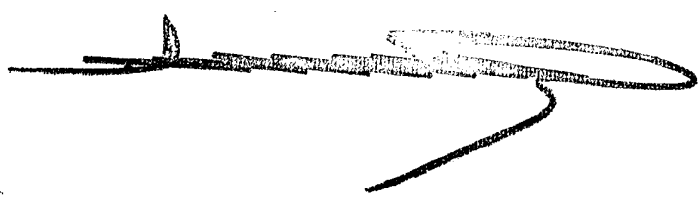
Fizeram-se estas composições de acordo com o Método 1 com excepção que se permitiu que as emulsões arrefecessem à temperatura ambiente sem utilizar um banho de gelo. Os componentes das composições 31 e 32 apresentam-se no quadro 3.

As abreviaturas utilizadas no Quadro 3 são as mesmas das apresentadas no Quadro 1.

QUADRO 3

Comp.	Polímero crista- lizável	Solvente curável	Disper- sante	Diluyente Inerte
31	PBT (46g)	Epikote 1001 (46g)	D (8%)	A (100g)
32	PET/I (46g)	Epikote 880 (46g)	A (8%)	A (100g)

A composição 31 floculou num creme denso com partículas num intervalo entre 2 e 100 μ .



A composição 32 produziu uma dispersão que consistia de partículas na gama de 5-120 μ e com tamanho médio de partículas de 70 μ .

Composição 33

Método 3

Num balão de 400 ml, misturaram-se 46 g. de PET/I e 46g de Epikote 1001 e aqueceram-se à temperatura de dissolução de 220° C, e obteve-se uma solução homogênea que era ligeiramente nebulosa a olho nú. A esta solução adicionaram-se 20g do Dispersante A (do anterior) (com um conteúdo em não voláteis de 40%) e misturou-se completamente com a solução do polímero. Adicionaram-se depois 100g. de Exxsol D100 à temperatura ambiente e fez a imersão da cabeça de um homogeneizador Silverson no conteúdo dos balões e aqueceu-se ainda até se obter uma temperatura de 200° C (temperatura de dispersão). Nesta altura ligou-se o homogeneizador Silverson na sua saída máxima (aproximadamente 9000 RPM) e homogeneizaram-se os conteúdos do balão durante aproximadamente cinco minutos. Depois deste período, arrefeceu-se o balão da forma descrita no Método 1. A dispersão final consistia de partículas que possuíam um tamanho médio de 20 μ e sedimenta depois de aproximadamente 12 horas.

Composição 34

Repetiu-se o procedimento anterior de acordo com o método 3 mas utilizou-se PBT em vez de PET/I e a temperatura de dissolução e dispersão foi de 230° C. A dispersão final consistia de partículas que possuíam um tamanho médio de 30 μ e que sedimentaram depois de 5 horas.

Composição 35: Método 4

Num balão de 400 ml aqueceram-se 46g de Pet/I, 46g de Epikote 880, 100g de Exxsol D100 e 24g de dispersante D (com um conteúdo de não voláteis de 33%) a 200° C. A esta temperatura a cabeça de homogeneizador Silverson foi imersa



nos conteúdos do balão e aplicou-se de novo o aquecimento até se obter uma temperatura de 200° C de novo, altura em que se homogeneisaram, de novo, os conteúdos com o homogeneizador Silverson funcionando à potência máxima (aproximadamente 9000RPM). Depois de 3 minutos de emulsionaçã, arrefeceu-se o balão da forma descrita no método 1. A dispersão final consistia de partículas esféricas que possuíam um tamanho médio de 50μ e que sedimentaram depois de duas horas.

Composição 36: Método 5

Num balão de 400 ml misturaram-se 37,6g de Epikote 880, 11,4g de 3 Bisfenol A e 49g. de PET/I e aqueceram-se a 220° C, altura em que se obteve uma solução homogênea. Emulsionou-se esta solução, com a ajuda de um homogeneizador Silverson em 100g de Exxsol D100 contendo 12g de dispersante A (com um conteúdo em não voláteis de 65%) como descrito no Método 1. Obteve-se uma dispersão leitosa final e permitiu-se que a dispersão arrefecesse naturalmente de 190 a 180° C. Nesta fase adicionaram-se 0,08g de iodeto de trifenil-etil-fosfônio (TPEPI) à dispersão mantendo o homogeneizador Silverson na sua potência máxima. Depois da adição de TPEPI a temperatura aumentou ligeiramente de 180° C a 185° C, o que indica que ocorreu uma reacção entre o epóxi e Bisfenol A. Depois de cinco minutos, arrefeceu-se a dispersão da forma descrita no método 1, proporcionando uma dispersão com um tamanho de partícula média de 5μ.

Ensaio das composições

Ensaíaram-se as composições de acordo com esta invenção para a sua capacidade em formarem revestimentos curados. Adicionou-se um agente de reticulação a algumas composições antes do ensaio e dispersaram-se estes antes nas composições por intermédio de um homogeneizador de velocidade elevada Silverson.

Aplicaram-se as composições resultantes por intermédio de "Barras K" em painéis de alumínio limpos de dimensões 300mmx100mmx0,22mm. As Barras K são barras de aço inoxidá-



vel, envolvidas com arame de aço inoxidável de diâmetro selecionados para proporcionar depósitos de película húmida pré-determinados, cuja espessura depende do diâmetro do arame de aço envolvente. A "Barra K" a utilizar depende da espessura necessária da película final e da qualidade de dispersão, nos casos apresentados adiante as "Barras K" utilizadas eram os números 3, 4, 6 ou 8 as "barras K" são fornecidas por R K Print-Coat Instruments Ltd, Royston, Herts (R.U.).

Submeteram-se os painéis de alumínio revestidos resultantes a um passo de cura que incluía o aquecimento do painel num forno durante um período de tempo pré-determinado e com o forno a uma temperatura tal que originasse que a temperatura do metal atingisse um pico pré-determinado de temperatura do metal (PMT) no final do passo de aquecimento. A temperatura do metal é medida utilizando um termopar que é mantido em contacto com o lado inverso não revestido do painel por intermédio de fitas resistentes ao calor. Ajustou-se a temperatura do forno de forma a proporcionar o PMT necessário por tentativas sucessivas utilizando um painel de alumínio não revestido.

A composição, agente de reticulação e esquema de cura são apresentados no Quadro 4.

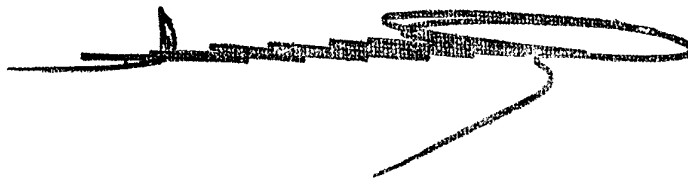
As composições 1 a 6 e 13 a 29 possuem um poliéster cristalizável em conjunto com um solvente curável polímero epóxi. As composições 7 a 11 possuem outros componentes e solventes curáveis.

Abreviaturas para o Quadro 4

Agentes de reticulação:

A representa Cymel 1141 uma resina melamina-formaldeído de Dyno Cyanamid.

B representa Cymel 350 uma resina melamina-formaldeído do Dyno Cyanamid, utilizada na forma de uma dispersão feita por dispersão de 60 g de Cymel 350 em 35g de Exxsol D100 na presença de 16,2 g de dispersante A (ver atrás)



C representa Cymel 303 uma resina melamina-formaldeído de Dyno Cyanamid.

D representa poli-butadieno quimicamente modificado por anidrido maleico disponível como Lithene N4-5000 10 MA de Revertex Chemicals Ltd

E representa poli-butadieno quimicamente modificação por anidrido maleico disponível como Lithene N4-5000 5 MA de Revertex Chemicals Ltd

F representa 3,3-diamino-di-fenil-sulfona disponível de Aldrich Chemicals.

G representa uma solução a 10% de um ácido dinonil-naftaleno-di-sulfônico bloqueado em buti-oxi-etanol disponível como Nacure de King Industries.

H representa Synprolam 35N3 disponível de ICI.

Esquema de secagem em estufa

- J : aquecimento durante 3 minutos a 250°C PMT
- K : aquecimento durante 10 minutos a 240°C PMT
- L : aquecimento durante 5 minutos a 230°C PMT
- M : aquecimento durante 3 minutos a 230°C PMT
- N : aquecimento durante 5 minutos a 220°C PMT
- P : aquecimento durante 15 segundos a 285°C PMT
- Q : aquecimento durante 15 segundos a 270°C PMT
- R : aquecimento durante 10 minutos a 210°C PMT

QUADRO 4

Compo- sição	Agente de reticu- lação (Peso em - -voláteis)	Catalizador	Esquema de secagem em estufa	Painel
1	Nenhum	Nenhum	J	1
4 (89g)	B (3.1g)	"	L	4
5 (80g)	"	"	L	5
6	Nenhum	"	J	6
7 (50g)	B(3.1g)	"	M	7
8 (50g)	B(2.1g)	"	M	8
9	Nenhum	"	M	9
10 (50g)	H(1.4g)	"	M	10
11 (50g)	A(2.9g)	G (0.2g)	M	11
13 (80g)	A(3.1g)	Nenhum	Q	13A
13 (50g)	A(1g)/D(5g)	G(0.1g)	Q	13B
13 (50g)	A(1g) A(5g)	G(0.1g)	R	13C
15 (80g)	F(3.7g)	"	K	15
22 (80g)	B(3.7g)	"	K	22
23 (80g)	B(3.7g)	"	P	23
24 (50g)	A(1.2g)	G(0.12g)	R	24A
24 (50g)	A(1.2g) E(2.5g)	G(0.12g)	R	24B
24 (50g)	C(1.72g)	G(0.15g)	R	24C
24 (50g)	A(1.0g) D(2.5g)	Nenhum	R	24D
27 (80g)	H(8.4g)	"	M	27
28 (80g)	H(2.1g)	"	M	28



Composição	Agente de reticulação	Catalisador	Esquema de secagem em estufa	Painel
29 (50g)	A(1g) D(1.5g)	G(0.1g)	R	29A
29 (50g)	A(1g) D(1.5g)	G(0.1g)	Q	29B

Submeteram-se depois os painéis revestidos curados a vários ensaios.

Os ensaios foram o Cross Hatch, o ensaio MEK Duple Rub, o Ensaio Acid Boil, Ensaio Water Boil e Ensaio Wedge Bend.

Estes são descritos individualmente adiante. A espessura da película, os resultados do ensaio MEK e o aspecto são apresentados no quadro 5 adiante. Os resultados do ensaio Cross Hatch, ensaios de ebulição em ácido e água e o ensaio de Wedge Bend são apresentados no quadro 6 adiante.

Ensaio de Cross Hatch

Efectuou-se o ensaio a 20° C. Fizeram-se entalhes na placa de alumínio revestida, curada, em várias linhas paralelas afastadas aproximadamente de 2mm utilizando um instrumento ou lamina pontiagudos, ou um dispositivo de ensaio de adesão de gravar linhas oblíquas Elcometer 107. As marcas de entalhe cortaram completamente o revestimento até ao metal inferior. Desenhou-se, depois uma segunda série de linhas entalhadas afastadas de 2mm, transversalmente e em ângulos rectos relativamente à primeira série.

Comprimiu-se uma tira de adesivo transparente na superfície revestida através das linhas entalhadas, assegurando que todas as bolhas de ar foram excluídas. Utilizou-se Scotch Tape Grau 610.



Retirou-se depois a fita adesiva e classificaram-se os resultados numericamente como adiante, de acordo com a quantidade de revestimento removida com a fita adesiva.

Grau 1: nenhuma remoção de revestimento

Grau 2: ligeira remoção de revestimento (até 10% da área coberta)

Grau 3: Remoção moderada do revestimento (10% a 30% da área tapada)

Grau 4: Remoção importante do revestimento (30 a 60% da área coberta)

Grau 5: Remoção quase completa do revestimento (60 a 100% da área coberta).

Ensaio MEK Double Rub

No Rubbing Test, friccionou-se cada um dos revestimentos na parte anterior e posterior com um tecido de lã embebido em metil-etil-cetona. Depois de várias fricções na parte anterior e posterior a superfície revestida tornou-se visível através do revestimento quando vista através de um microscópio óptico com uma ampliação de 10 vezes. Registou-se o número de fricções da parte anterior e posterior necessárias para que isto acontecesse.

Ensaio de ebulição em água ou ácido

Entalhou-se uma secção de 5cm² de painel de alumínio revestido, com uma série de linhas paralelas, da mesma forma que no ensaio Cross Hatch fez-se, depois a imersão do painel 1 num líquido em ebulição que era uma solução aquosa a 5% de ácido acético para o ensaio de ebulição em ácido ou alternativamente água destilação para o ensaio de ebulição em água e manteve-se imerso no líquido em ebulição durante 30 minutos.

Depois da remoção lavou-se o painel e secou-se e depois ensaiou-se utilizando fitas adesivas de grau 610 e classificaram-se da mesma forma que no Ensaio Cross Hatch.



Ensaio de Wedge Bend

Efectuou-se o ensaio a 20° C.

Curvou-se uma tira de revestimento seco em estufa, numa placa de alumínio de aproximadamente 10cmx4cm ao longo do seu eixo longitudinal sobre um landril de 5ml numa forma em U, com a superfície revestida voltada para fora.

Colocou-se depois esta tira moldada numa placa da base do dispositivo colocando-a contra a extremidade parada e deixou-se cair um martelo nela a partir do topo dos trilhos de guia. Devido à concepção da placa de base obteve-se uma estampagem em forma de cunha.

A tira moldada foi depois imersa durante dois minutos numa solução de sulfato de cobre e avaliou-se a película para a continuidade ao longo do comprimento da estampagem. Mediu-se a percentagem do comprimento total que não apresentava qualquer rotura. As medições foram tomadas a partir do ponto em que cessou primeiro a fractura completa, ignorando pequenos furos ou fracturas isoladas ao longo da peça de ensaio.

Reptiu-se o ensaio em triplicado e tomou-se o valor médio para as três determinações.

Abreviaturas para o quadro 5

Aspecto de película

- A : Película uniforme, lisa, brilhante
- B : Película não uniforme, lisa, brilhante
- C : Película brilhante com algumas imperfeições
- D : Película brilhante com alguns 'cissing'
- E : Película texturada brilhante

QUADRO 5 - Resultados do Ensaio de Revestimento

Painel (do Qua- dro 4)	Esquema da Película (μ)	Aspecto de Película	MEK Rubs
1	25	A	10
4	12	A	>100
5	13	A	>100
6	22	A	19
7	20	C	20
8	80	C	100
9	20	D	40
10	60	C	100
11	15	B	100
13A	12	A	>100
13B	12	A	35
13C	10	A	20
15	10	C	90
22	30	A	50
23	12	A	>100
24A	10	B	24
24B	10	A	6
24C	10	B	25
24D	12	A	6
27	30	A	20
28	25	C	11
29A	10	A	6
29B	11	A	5

QUADRO 6 - Resultados dos Ensaio do Revestimento

Painel	Ensaio Cross Hatch Grau:	Ensaio Acid Boil Grau:	Ensaio Water Boil Grau:	Ensaio Wedge Bend (%)
1	1	2	1	90
4	1	5	5	95
5	1	1	1	95
6	2	2	2	90
7	1	-	-	-
8	5	-	-	-
9	4	-	-	-
10	5	-	-	-
11	1	-	-	-
13A	1	1	1	95
13B	1	1	1	96
13C	1	1	1	96
15	-	-	-	95
22	2	-	-	90
23	1	1	1	95
24A	1	1	1	97
24B	1	1	1	100
24C	1	1	1	93
24D	1	1	1	88
27	2	2	2	95
28	1	1	1	40
29A	1	1	1	98
29B	1	1	1	97



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de uma composição curável, incorporando a composição uma fase polimérica em dispersão num diluente contínuo não-aquoso, compreendendo a fase polimérica um polímero cristalizável seleccionado de entre poliésteres, poliamidas e policarbonatos, em mistura íntima com um solvente curável para o polímero cristalizável, um estabilizador e, opcionalmente, um solvente auxiliar, caracterizado por

- i) se formar uma solução líquida homogénea do polímero cristalizável no solvente curável opcionalmente em conjunto com qualquer solvente auxiliar,
- ii) formar-se uma emulsão, emulsionando a solução num diluente contínuo não aquoso, na presença de um estabilizador, à temperatura para a qual a solução é um líquido homogéneo, sendo o diluente escolhido de forma a ser imiscível com a solução à temperatura para a qual a emulsão é efectue, e, o opcionalmente,
- iii) permitir-se o arrefecimento da emulsão à temperatura ambiente.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se incluir também o passo de adição de um agente de reticulação para o solvente curável à fase diluente após o passo de emulsão ii):

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por se adicionar o agente de reticulação para formar uma dispersão no diluente.



- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por se incluir também os passos seguintes:

- iv) isolar-se as partículas sólidas da fase polimérica a partir da composição produzida no passo iii), e
- v) permitir-se a secagem das partículas isoladas de forma a remover o diluente, pelo que são obtidas partículas de pó polimérico as quais contêm solvente curável aprisionado.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a dispersão da fase polimérica compreender gotículas ou partículas com um diâmetro compreendido entre 0,1 e 500 μ .

- 6ª -

Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por a proporção em peso entre o solvente curável e o polímero cristalizável na fase polimérica estar compreendida entre 5:85 e 85:15.

- 7ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por a fase polimérica ser constituída pelo menos por 5% em peso da composição.

- 8ª -

Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o polímero cristalizável ser um poliester.

- 9ª -

- 45 -



Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o solvente curável ser escolhido de forma a que a separação de fases do polímero cristalizável a partir da solução ocorre na cura do solvente.

- 10ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações anteriores, caracterizado por o solvente curável ser um material que reage com um agente de reticulação e a fase do diluyente também compreender um agente de reticulação para o solvente curável.

- 11ª -

Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por o agente de reticulação estar disperso na fase diluente.

- 12ª -

Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por o solvente curável ser uma resina epóxi.

- 13ª -

Processo de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por as partículas sólidas da fase polimérica estarem dispersas no diluente.

- 14ª -

Processo para a preparação de um pó polimérico caracterizado por incorporar partículas de polímero cristalizável o qual contém um solvente curável aprisionado, obtido de acordo com o processo da reivindicação 4.

- 15* -

Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por as partículas possuírem um diâmetro compreendido entre 1 e 50 μ .

- 16* -

Processo para a preparação de uma composição, caracterizado por se incorporar um pó polimérico quando preparado de acordo com as reivindicações 14 ou 15 redisperso num veículo líquido.

- 17* -

Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o veículo líquido ser uma composição de revestimento.

- 18* -

Processo para a formação de um revestimento na superfície de um substrato, caracterizado por:

- i) se aplicar uma camada de uma composição quando preparada de acordo com as reivindicações de 1 a 14 ou 16 a 17 ou de um pó polimérico quando preparado de acordo com as reivindicações 14 ou 15 à superfície do substrato,
- ii) aquecer-se a camada aplicada a uma temperatura pelo menos suficientemente elevada para proporcionar a cura do solvente.

A requerente reivindica a prioridade do pedido de patente britânico apresentado em 19 de Junho de 1990, sob o Nº. 9013679.7.

Lisboa, 18 de Junho de 1991



P E S U M O

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO CURÁVEL COMPREENDENDO UM POLÍMERO CRISTALIZÁVEL SELECIONADO DE ENTRE POLIESTERES, POLIAMIDAS E POLICARBONATOS"

A invenção refere-se a um processo para a preparação de uma composição curável, incorporando a composição uma fase polimérica em dispersão num diluente contínuo não-aquoso, compreendendo a fase polimérica um polímero cristalizável seleccionado entre poliésteres, poliamidas e policarbonatos, em mistura íntima com um solvente curável para o polímero cristalizável, um estabilizador e, opcionalmente, um solvente auxiliar, que compreende

- i) formar-se uma solução líquida homogénea do polímero cristalizável no solvente curável opcionalmente em conjunto com qualquer solvente auxiliar,
 - ii) formar-se uma emulsão, emulsionando a solução num diluente contínuo não aquoso, na presença de um estabilizador, à temperatura para a qual a solução é um líquido homogéneo, sendo o diluente escolhido de forma a ser imiscível com a solução à temperatura para a qual a emulsão é efectue, e, opcionalmente,
 - iii) permitir-se o arrefecimento da emulsão à temperatura ambiente.
- •
•