

94. 104



THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTOS ORIGINADOS A PARTIR DE RESINA EPOXI E AGUA"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições curáveis, que consiste em se incluir nas referida composições um agente para curar e o produto resultante da reacção (I) do produto resultante da polimerização do radical livre de (A) a composição resultando de (1) reacção (a) de um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com (b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio reactivo ligado ao átomo de azoto da imida em quantidades que proporcionam uma taxa de moles do componente (a) variando entre 0,01:1 e 1,1:1; e (2) facultativamente, reacção do produto do passo (A) com (c) pelo menos um de (i) pelo menos um composto contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico, (ii) pelo menos uma amina secundária, ou (iii) uma combinação de (i) e (ii) em quantidades suficientes para que o produto resultante contenha um valor de epóxido percentual não superior a cerca de 1,5 por cento em peso; e (B) uma mistura de (d) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável e apenas um grupo

carboxilo por molécula (e) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável por molécula e que se encontra livre de grupos carboxilo; em que o componente (A) está presente em quantidades variando entre 25 e 95 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (B) está presente em quantidades variando entre 75 e 5 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (d) está presente em quantidades tais que a composição resultante tem uma percentagem de ácido em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B) variando entre 1 e 30 usando 45 como o peso equivalente de ácido; e o componente (e) está presente numa quantidade variando entre 4 e 75 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); e (II) pelo menos um de (F) pelo menos uma amina primária, secundária ou terciária; (g) pelo menos um hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino ou bicarbonato de metal alcalino; ou (h) qualquer combinação de (f) e (g); e em que o componente (II) está presente numa quantidade suficiente para tornar a composição resultante miscível com a água, solúvel na água ou dispersível na água.

O presente invento refere-se a resinas epoxi contendo polímeros enxertados, seus produtos curados e revestimentos originados em água.

As resinas epoxi têm sido utilizadas como excelentes resinas de base para composições para revestimento. As resinas foram também modificadas de modo a torná-las miscíveis ou dispersíveis na água de modo a permitir que sejam preparados revestimentos que contenham quantidades relativamente pequenas de solventes orgânicos ou então que não contenham quaisquer solventes orgânicos que devam ser recolhidos ou ventilados para a atmosfera em resultado da libertação de solventes durante o processo de cura. Tanto a recolha como a ventilação dos solventes são indesejáveis.

Seria além disso desejável ter resinas básicas epoxi disponíveis que fossem solúveis, miscíveis ou dispersíveis na água as quais quando utilizadas em formulações de revestimento resultassem em revestimentos apresentando propriedades desejáveis sem as desvantagens da emissão de solventes orgânicos durante o processo de cura.

Um aspecto do presente invento relaciona-se com uma composição não curada que é a composição que resulta da

(1) reacção

(a) de um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com

(b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio reactivo ligado ao átomo de azoto da imida

em quantidades que proporcionam uma relação de moles do componente (b) por grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e menos de 1:1; e

(2) reacção do produto do passo (1) com

(c) pelo menos um de

(i) pelo menos um composto contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico,

(ii) pelo menos uma amina secundária, ou

(iii) uma combinação de (i) e (ii) numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso.

Um outro aspecto do presente invento relaciona-se como uma composição não curada que é o produto que resulta da polimerização do radical livre de

(A) a composição que resulta de

(1) reacção de

(a) um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com

(b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio ligado ao átomo de azoto da imida

em quantidades que proporcionam uma relação entre moles do componente (b) por grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e 1,1:1; e

(2) facultativamente, reacção do produto do passo (1) com

(c) pelo menos um de

(i) pelo menos um composto contendo apenas o grupo hidroxilo fenólico,

(ii) pelo menos uma amina secundária, ou

(iii) uma combinação de (i) e (ii) numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso; e

(B) uma mistura de

(d) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável e apenas um grupo carboxilo por molécula

(e) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável por molécula e que se encontra livre de grupos carboxilo;

em que o componente (A) está presente numa quantidade que varia entre 25 e 95, de preferência entre 50 e 90, com maior preferência entre 70 e 85 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (B) está presente numa quantidade que varia entre 75 e 5, de preferência entre 50 e 10, com maior preferência entre 30 e 15 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (d) está presente numa quantidade tal que a composição resultante tem uma percentagem de ácido em peso tendo como

base o peso combinado dos componentes (A) e (B) variando entre 1 e 30, de preferência entre 2 e 15, com maior preferência entre 3 e 8 usando 45 como o peso equivalente de ácido; e o componente (e) está presente numa quantidade variando entre 4 e 75, de preferência entre 8 e 48, com maior preferência entre 12 e 27 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B).

Um outro aspecto do presente invento relaciona-se com uma composição não curada que é o produto resultante da reacção de

(1) o produto resultante da polimerização do radical livre de

(A) a composição resultante de

(1) reacção de

(a) um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com

(b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio reactivo ligado ao átomo de azoto da imida em quantidades que proporcionam uma relação entre moles do componente (b) e grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e 1,1:1; e

(2) facultativamente, reacção do produto do passo (1) com

(c) pelo menos um de

(i) pelo menos um composto contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico,

(ii) pelo menos uma amina secundária, ou

(iii) uma combinação de (i) e (ii) numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso; e

(B) uma mistura de

(d) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilénicamente polimerizável e apenas um grupo carboxilo por molécula

(e) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilénicamente polimerizável por molécula e que se encontra livre de grupos carboxilo;

em que o componente (A) está presente em quantidades variando entre 25 e 95, de preferência entre 50 e 90, com maior preferência entre 70 e 85 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (B) está presente em quantidades variando entre 75 e 5, de preferência entre 50 e 10, com maior preferência entre 30 e 15 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (d) está presente numa quantidade tal que a composição resultante tenha uma percentagem de ácido em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B) variando entre 1 e 30, de preferência entre 2 e 15, com maior preferência entre 3 e 8 usando 45 como o peso equivalente de ácido; e o componente (e) está presente numa quantidade variando entre 4 e 75, de preferência entre 8 e 48, com maior preferência entre 12 e 27 por

cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); e

(II) pelo menos um de

(f) pelo menos uma amina primária, secundária, ou terciária;

(g) pelo menos um hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino ou bicarbonato de metal alcalino; ou

(h) qualquer combinação de (f) e (g); e em que o componente (II) está presente numa quantidade suficiente para tornar a composição resultante miscível com a água, solúvel na água ou dispersível na água.

Um outro aspecto do presente invento relaciona-se com uma composição curável compreendendo qualquer uma das composições anteriormente mencionadas e uma quantidade que cure de pelo menos um agente para curar para esse fim.

Ainda um outro aspecto do presente invento relaciona-se com o produto que resulta da cura das composições curáveis anteriormente referidas.

A expressão "não curada" no que se refere a um produto tal como é aqui utilizada significa que o produto não é um produto insolúvel, infusível mas sim um produto que é solúvel em pelo menos um solvente tal como água ou solvente orgânico tal como hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos ou alifáticos halogenados; cetonas; éteres glicólicos, amidas e sulfonas. O produto é fusível pelo facto de ter um ponto ou gama de fusão fundindo assim antes da decomposição.

Os compostos e imidas contendo epoxi são feitas reagir a qualquer temperatura apropriada, temperatura essa à qual a reacção se desenvolverá com uma taxa razoável e na presença de um catalisador apropriado. Uma temperatura particularmente apropriada para a reacção varia entre 80°C e 250°C, com maior preferência entre 125°C e 200°C, mais apropriadamente entre 130°C e 170°C. A temperaturas abaixo de 80°C, a reacção é insatisfatoriamente baixa. Nalgumas resinas epoxi, a imida pode ser insolúvel a temperaturas abaixo de 100°C e desse modo não reagirá apreciavelmente. Além disso, a estas temperaturas, a mistura pode ser demasiadamente viscosa para obter uma mistura eficaz. A temperaturas superiores a 250°C, pode ocorrer um aumento excessivo do peso molecular do polímero a partir da reacção indesejável entre grupos epoxi e grupo hidroxilo da resina modificada.

A reacção é realizada apropriadamente durante um período de tempo que varia entre 0,025 e 4, mais apropriadamente entre 0,1 e 2, o mais apropriadamente entre 0,5 e 1 hora(s). Temperaturas de reacção mais elevadas requerem menos tempo do que temperaturas de reacção mais baixas.

A imida é utilizada numa quantidade que proporciona uma relação molar entre a imida e o grupo epoxi vicinal apropriadamente entre 0,01:1 e 1,1:1, particularmente apropriada entre 0,01:1 e 0,9:1, mais apropriadamente entre 0,1:1 e 0,45:1, o mais apropriadamente entre 0,1:1 e 0,25:1.

A reacção entre o composto epoxi e o composto imida deve ser realizada em condições e com relações entre reagentes que não resultem num produto que seja um gel. A expressão "gel" significa que o produto resultante é um produto de elevado peso molecular que é insolúvel em água e solvente orgânico. Um gel marca o ponto em que a flexibilidade de processamento termina.

Se desejado, a reacção pode ser conduzida na presença de um ou mais solventes apropriados tais como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, alcoois, éteres glicólicos, hidrocarbonetos alifáticos halogenados, cetonas, amidas, sulfonas, éteres cíclicos e qualquer sua combinação. Solventes particularmente apropriados incluem, por exemplo, 2-butoxi-etanol, éter metílico de dipropilene glicol, éter monobutílico de dietilene glicol, éter metílico de dietilene glicol, acetona, ciclohexanona, butanol, etanol, propanol, xileno e qualquer sua combinação.

A reacção entre os grupos epoxi da resina epoxi e a imida pode ser conduzida na presença de um ou mais catalisadores tais como fosfinas, compostos de amónio quaternário, compostos de fosfónio e aminas terciárias. Catalisadores particularmente apropriados aqui utilizados incluem, por exemplo, cloreto de etiltrifenilfosfónio, brometo de etiltrifenilfosfónio, iodeto de etiltrifenilfosfónio, diacetato de etiltrifenilfosfónio (complexo acetato de etiltrifenilfosfónio-ácido acético), fosfato de trifenilfosfónio, cloreto de tetrabutilfosfónio, brometo de tetrabutilfosfónio, iodeto de tetrabutilfosfónio, diacetato de tetrabutilfosfónio (complexo acetato de tetrabutilfosfónio-ácido acético), complexo fosfato de tetrabutilfosfónio-ácido fosfórico, tetrabromobisfenato de butiltrifenilfosfónio, bisfenato de butiltrifenilfosfónio, bicarbonato de butiltrifenilfosfónio, cloreto de benziltrimetilamónio, hidróxido de tetrametilamónio, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, 2-metilimidazole, benzildimetilamina e suas misturas. Muitos destes catalisadores são descritos nas Patentes dos E.U.A. Nos. 3.306.872; 3.341.580; 3.379.684; 3.477.990; 3.547.881; 3.637.590; 3.843.605; 3.948.855; 3.956.237; 3.962.182; 4.048.141; 4.093.650; 4.131.633; 4.132.706; 4.171.420; 4.177.216 e 4.366.295.

O catalisador é utilizado em qualquer quantidade que catalise efectivamente a reacção. Essas quantidades particularmente apropriadas incluem, por exemplo, de 0,0001 a 10, mais apropriadamente de 0,05 a 1, o mais apropriadamente de 0,1 a 0,5 por cento em peso tendo como base o peso da resina epoxi.

A imida pode ser adicionada à resina epoxi por qualquer um de dois métodos diferentes. O primeiro método envolve a dissolução da imida num solvente apropriado, adicionando esta solução à resina epoxi à temperatura ambiente e aquecendo então até uma temperatura variando entre 100°C e 130°C e misturando os componentes com um catalisador apropriado. Um solvente particularmente apropriado para a dissolução da imida é um éter glicólico tal como 2-butoxietanol. O segundo método envolve a adição da imida isoladamente ou em mistura com um solvente apropriado a uma mistura de resina epoxi e solvente a uma temperatura variando entre 100°C e 130°C. O catalisador pode ser adicionado separadamente à mistura, ou pode ser pré-misturado com a imida ou com a mistura solvente da imida.

Os compostos contendo epoxi resultantes da reacção de um composto contendo epoxi com uma imida não saturada e com uma amina secundária são feitos reagir a qualquer temperatura apropriada à qual a reacção se vai processar a uma taxa razoável. Uma temperatura particularmente apropriada para esta reacção varia entre 25°C e 200°C, mais apropriadamente entre 60°C e 150°C, o mais apropriadamente entre 80°C e 125°C. A temperaturas abaixo de 60°C, a mistura torna-se demasiadamente viscosa para uma mistura adequada. A temperaturas superiores a 150°C, a espécie amina terciária da reacção da amina secundária com o grupo epoxi das resinas epoxi catalisa reacções secundárias, especialmente reacções epoxi-alcool e epoxi-epoxi. As reacções secundárias

aumentam o peso molecular e a viscosidade até e incluindo a gelificação.

A reacção é realizada apropriadamente durante um período de tempo variando entre 0,025 e 8, mais apropriadamente entre 0,05 e 2, o mais apropriadamente entre 0,25 e 1 hora(s). Temperaturas de reacção mais elevadas requerem menos tempo do que as temperaturas de reacção mais baixas.

Os compostos contendo epoxi resultantes da reacção de um composto contendo epoxi com uma imida não saturada e com um composto contendo apenas um grupo hidroxil fenólico na presença de um catalisador anteriormente referido são feitos reagir a qualquer temperatura apropriada à qual a reacção se realizará com uma taxa razoável. Temperaturas apropriadas aqui utilizadas variam entre 50°C e 280°C, particularmente entre 100°C e 240°C, mais apropriadamente entre 120°C e 220°C e o mais apropriadamente entre 120°C e 180°C. A reacção é conduzida durante um período de tempo que é suficiente para completar a reacção; contudo, podem ser utilizados tempos apropriados variando entre 0,025 e 24, particularmente entre 0,05 e 5, mais apropriadamente entre 0,1 e 2 e o mais apropriadamente entre 0,25 e 1 hora(s). Temperaturas de reacção mais elevadas requerem menos tempo do que as temperaturas de reacção mais baixas. Por exemplo, nonilfenol é reagido completamente com um composto contendo epoxi na presença de fosfato de trifenilfosfónio etílico no espaço de quinze minutos a 170°C enquanto que são necessárias mais de duas horas de reacção a 150°C. O tempo de reacção depende também da escolha do catalisador. Por exemplo, a reacção de nonilfenol com um composto contendo epoxi fica mais ou menos 85 por cento completa após cerca de 5 minutos e 100 por cento completa após cerca de 1 hora a 150°C na presença de um complexo acetato de

tetrabutylfosfônio-ácido acético enquanto que a reação requer mais de duas horas com fosfato de trifenilfosfônio de etilo a 150°C.

O produto a partir da reação do composto contendo um grupo hidroxil fenólico, a imida não saturada e o composto contendo epoxi pode ser preparado num processo num passo ou em dois passos. O processo num passo compreende a mistura do composto contendo um grupo hidroxil fenólico e a imida não saturada entre si e a reação da mistura com o composto contendo epoxi. O composto contendo um grupo hidroxil fenólico e a imida não saturada pode ser dissolvido num solvente apropriado. Um solvente apropriado é qualquer solvente que solubilize a imida não saturada e o composto contendo um grupo hidroxil fenólico. O álcool e éteres são exemplos de solventes apropriados. Solventes particularmente apropriados incluem, por exemplo, 2-butoxietanol e butanol. O processo em dois passos envolve ou (a) reação do composto contendo epoxi com o composto contendo um grupo hidroxil fenólico e reagindo então o produto resultante da reação com a imida não saturada ou (b) reagindo o composto contendo epoxi com a imida não saturada e reagindo então o produto resultante da reação com o composto contendo um grupo hidroxil fenólico.

O composto contendo apenas um grupo hidroxil fenólico ou uma amina secundária ou uma sua combinação é utilizado numa quantidade que seja suficiente para produzir um composto contendo um valor percentual de epoxi inferior a 1 por cento em peso.

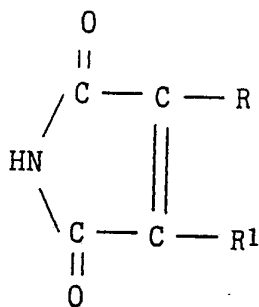
Compostos apropriados tendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula que podem ser aqui utilizados, incluem, por exemplo, as resinas epoxi apresentadas por P. H. Martin na Patente dos E.U.A. No. 4.164.487. Essas resinas epoxi particularmente apropriadas incluem, por exemplo, os éteres di- e

poliglicidílicos de compostos tendo uma média de mais de um grupo hidroxilo aromático por molécula. As resinas epoxi preferidas incluem os éteres diglicidílicos de fenóis polihídricos e bisfenóis tais como catecol, hidroquinona, resorcinol, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S e suas combinações. A resina epoxi apropriada que pode ser aqui utilizada inclui também, por exemplo, os seus derivados halogenados e alquílicos. Os éteres diglicidílicos de bisfenol A são as resinas epoxi preferidas aqui utilizadas. Resinas epoxi também apropriadas são os éteres poliglicidílicos de cardanol-fenol bisfenol, os éteres poliglicidílicos do resole fenol-aldeído e resinas novolac, os éteres poliglicidílicos do resole fenol-aldeído substituído com halogénio ou alquilo ou resinas novolac de entre as quais são preferidas as resinas novolac fenol-formaldeído e cresol-formaldeído.

Os compostos imida apropriados para utilização aqui são os que têm um átomo de hidrogénio activo ligado ao átomo de azoto da imida e um grupo não saturado etilénicamente polimerizável tais como maleimidias (1H-pirrole-2,5-dionas), 2,6(1H,3H)-piridinedionas, dihidroftalimidias e tetrahydroftalimidias (tetrahydro-1H-iso-indole-1,3(2,H)-dionas).

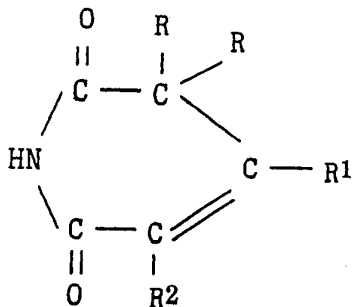
1H-Pirrole-2,5-dionas apropriadas (maleimidias) e 2,6(1H,3H)-piridinedionas que podem ser aqui utilizadas incluem as representadas pelas fórmulas I ou II que se seguem:

Fórmula I



ou

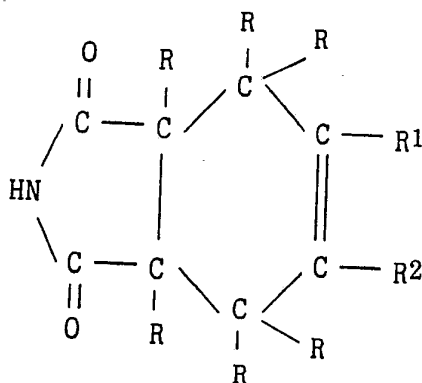
Fórmula II



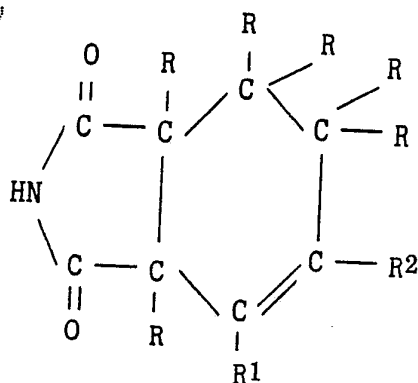
em que cada R, R¹ e R² são independentemente hidrogénio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização do radical livre tal como um halogénio, particularmente cloro ou bromo, ou um grupo alquilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono e suas misturas. 1H-pirrole-2,5-dionas e 2,6(1H,3H)-piridinedionas particularmente apropriadas são 1H-pirrole-2,5-dionas (ou maleimidas), 3-metil-1H-pirrole-2,5-diona, 3-cloro-1H-pirrole-2,5-diona, 3,4-dimetil-1H-pirrole-2,5-diona e 2,6(1H,3H)-piridinediona.

Tetrahydro-1H-isoindole-1,3(2H)-dionas (tetrahidroftalimidias) apropriadas que podem ser aqui utilizadas incluem as representadas pelas fórmulas III, IV, V ou VI que se seguem:

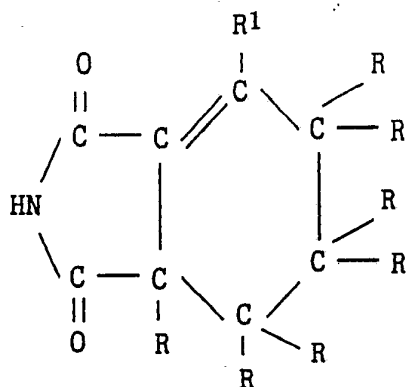
Fórmula III



Fórmula IV

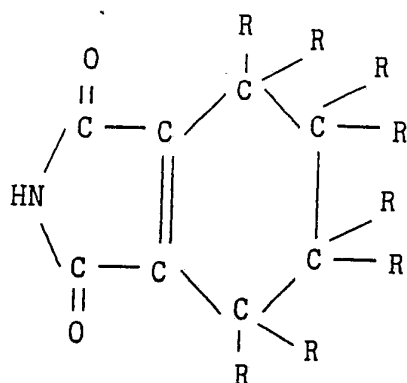


Fórmula V



; ou

Fórmula VI

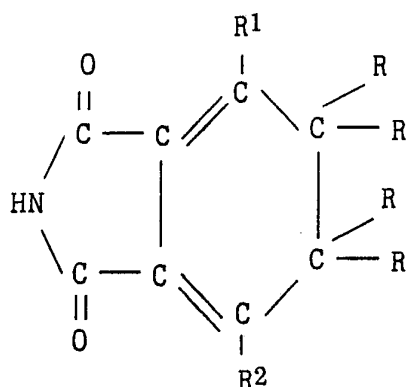


em que cada R, R¹ e R² são independentemente hidrogénio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização de radical livre tal como um halogénio, particularmente cloro ou bromo, ou um grupo alquilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono e suas misturas. Tetrahydro-ftalimidias particularmente apropriadas incluem 3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 4,5,6,7-tetrahydro-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4,7,7a-tetrahydro-4-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4,5,7a-tetrahydro-1H-isoindole-1,3(2H)-diona,

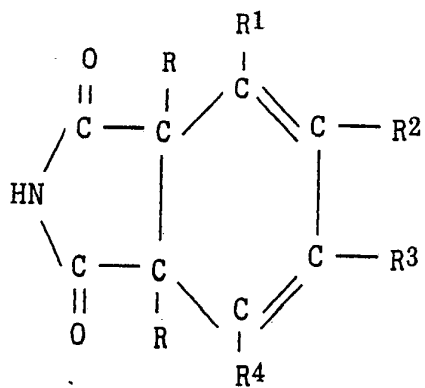
3a,4,7,7a-tetrahidro-5-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 4,5,6,7-tetrahidro-4-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4,7,7a-tetrahidro-2-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4,7,7a-tetrahidro-2,4-dimetil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4,7,7a-tetrahidro-5,6-dimetil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 4,5,6,7-tetrahidro-2-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona e 4,5,6,7-tetrahidro-5-metil-1H-isoindole-1,3(2H)-diona.

Dihidro-1H-isoindole-1,3(2H)-dionas apropriadas (dihidroftalimidias) que podem ser aqui utilizadas incluem as representadas pelas fórmulas que se seguem VII, VIII, IX ou X:

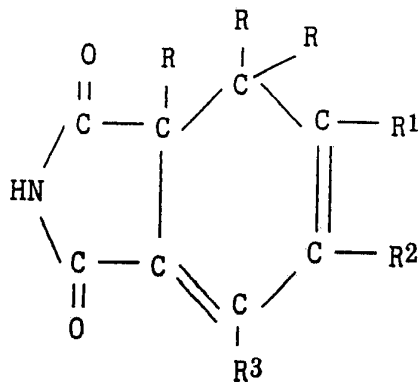
Fórmula VII



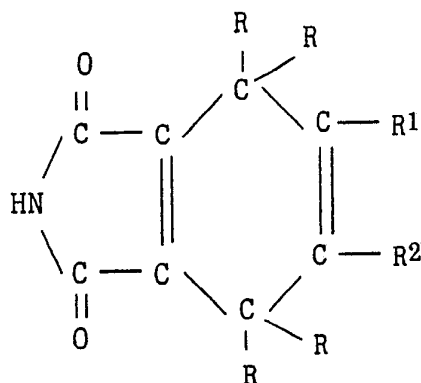
Fórmula VIII



Fórmula IX



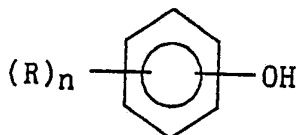
Fórmula X



em que cada R, R¹, R², R³ e R⁴ são independentemente hidrogênio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização do radical livre tal como um halogênio, particularmente cloro ou bromo, ou um grupo alquilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono e suas misturas. Dihidroftalimidas particularmente apropriadas incluem 3a,7a-dihidro-1H-iso-indole-1,3(2H)-diona, cis-3a,7a-dihidro-1H-isoindole-1,3(2H)-diona, 3a,4-dihidro-1H-isoindole-1,3(2H)-diona e 4,7-dihidro-2-metil-1H-isoindole-1,3(2H)diona.

Compostos apropriados contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico por molécula que podem ser aqui utilizados incluem, por exemplo, os representados pela fórmula XI que se segue:

Fórmula XI



em que cada R é independentemente hidrogênio, um halogênio, particularmente cloro ou bromo, um grupo hidrocarbilo ou hidroxilcarbilo tendo de 1 a 20, de preferência de 1 a 10 átomos de carbono que contém um grupo substituinte tal como, por exemplo, um halogênio, particularmente cloro ou bromo, um grupo nitro, um grupo metoxi ou um grupo alquilo tendo de 1 a 9 átomos de carbono, e n tem um valor de 1 a 4.

Fenóis particularmente apropriados incluem, por exemplo, fenol, o-cresol, p-cresol, 4-etilfenol, 4-propilfenol, 4-(terc-octil)fenol, nonilfenol, clorofenol, diclorofenol, triclorofenol, bromofenol, dibromofenol, tribromofenol, butilfenol, 4-isopropilfenol, 4-heptiloxifenol, 3-n-pentadecilfenol, m-metoxifenol, o-metoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 3,4-metilenedioxifenol e suas misturas.

Aminas secundárias apropriadas que podem ser reagidas com os compostos contendo epoxi vicinal incluem, por exemplo, as representadas pela fórmula NHR''_2 em que cada R'' é independentemente um grupo hidrocarbilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono o qual pode conter grupos substituintes o qual não inibe substancialmente a polimerização do radical livre.

Aminas secundárias particularmente apropriadas incluem, por exemplo, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dihexilamina, dioctilamina, dietanolamina, metiletanolamina, etiletanolamina, bis(metoxietil)amina, bis(metoxipropil)amina, bis(butoxi-etil)amina, bis(butoxipropil)amina, bis(butoxibutil)amina e qualquer sua combinação.

A mistura de monómeros polimerizáveis pelo menos um deles contendo um grupo carboxilo é polimerizada com o produto de reacção mencionado anteriormente do composto contendo epoxi e imida e subseqüentemente o grupo contendo hidroxilo fenólico ou amina secundária apropriadamente a temperaturas variando entre 30°C e 200°C, mais apropriadamente entre 80°C e 130°C, o mais apropriadamente entre 100°C e 120°C durante um período de tempo suficiente para polimerizar a mistura e reduzir o composto de epóxido do produto resultante até não mais do que cerca de 1,5, de preferência não mais do que cerca de 1, com a maior preferência não mais do que cerca de 0,5 por cento em peso. Usualmente um período de tempo variando entre 0,5 e 24, de preferência entre 1 e 6, com maior preferência entre 1,5 e 3 hora(s) é apropriado. As temperaturas de polimerização mais elevadas usualmente requerem menos tempo enquanto que as temperaturas de reacção mais baixas usualmente requerem tempos de polimerização mais longos.

Ácidos carboxílicos apropriados tendo pelo menos um grupo não saturado etilenicamente polimerizável incluem, por exemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido tiglico, ácido 2,4-hexanedienoico, ácido itacónico, ácido elaidico, ácido erúxico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido maleico, ácido fumárico e suas misturas.

Compostos não saturados etilenicamente polimerizáveis apropriados livres de grupos ácidos (carboxílicos) que podem ser

aqui usados, incluem, por exemplo, compostos aromáticos não saturados, compostos alifáticos não saturados, metacrilatos de alquilo, acrilatos de hidroxialquilo, metacrilatos de hidroxialquilo, nitrilos não saturados, amidas não saturadas e suas combinações. Materiais polimerizáveis particularmente apropriados incluem estireno, vinil tolueno, divinil-benzeno, isopreno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, metacrilato de metilo, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, acetato de vinilo, isobutileno, cloropreno, metacrilato, etilacrilato, butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilamida, metacrilamida e suas misturas.

Se desejado, a polimerização pode ser realizada na presença de um catalisador de polimerização de radical livre apropriado tal como peróxido e catalisadores-azo. Estes catalisadores particularmente apropriados incluem, por exemplo, benzoilperóxido, t-butilperbenzoato, diterciaributilperóxido, azobisisobutironitrilo, t-butilazo-2-ciano-4-metilpentano, t-butilazo-2-fenilpropano e suas misturas.

O catalisador da polimerização é utilizado em qualquer quantidade que leve a mistura a polimerizar-se suficientemente; contudo, usualmente utiliza-se de 0,1 a 8, com maior preferência de 0,5 a 4, com a maior preferência de 0,5 a 2 por cento em peso de catalisador tendo como base o peso da adição do monômero(s) polimerizável(eis).

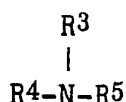
A amina primária, amina secundária, amina terciária, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino ou bicarbonato de metal alcalino é reagido a temperaturas usualmente de 25°C a 200°C, de preferência de 50°C a 100°C, com maior

preferência de 60°C a 80°C durante um período de tempo suficiente para tornar o produto resultante miscível com a água, dispersível na água ou solúvel na água.

As aminas primárias, secundárias ou terciárias ou hidróxidos, carbonatos ou bicarbonatos de metal alcalino são utilizados numa quantidade que seja suficiente para tornar o produto resultante solúvel na água, miscível com a água ou dispersível na água. Quantidades particularmente apropriadas variam entre 30 e 100, mais apropriadamente entre 50 e 90, o mais apropriadamente entre 70 e 90, por cento em peso dessa amina primária, secundária ou terciária ou desse hidróxido, carbonato ou bicarbonato de metal alcalino em peso de grupo carboxilo na resina epoxi enxertada.

Aminas primárias, secundárias ou terciárias apropriadas que podem ser utilizadas incluem, por exemplo, as representadas pela fórmula XII que se segue:

Fórmula XII



em que R^3 , R^4 e R^5 são independentemente hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo substituído com hidrocarbilo ou hidroxilo tendo de 1 a 9, de preferência de 2 a 4 átomos de carbono. Aminas particularmente apropriadas incluem, por exemplo, amónia, butilamina,

dibutilamina, tributilamina, trietilamina, N,N-dimetiletanolamina, metildietanolamina, N-metilmorfolino e suas misturas.

Hidróxidos, carbonatos e bicarbonatos de metal alcalino particularmente apropriados são hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio e suas misturas.

As composições podem ser curadas com qualquer agente para cura apropriado tal como resinas ureia-aldeido, resinas ureia-aldeido alquiladas, resinas melamina-aldeido, resinas melamina-aldeido alquiladas, resinas fenol-aldeido, resinas fenol-aldeido alquiladas, isocianatos bloqueados. Agentes para cura particularmente apropriados incluem, por exemplo, hexameto-ximetilmelamina, resina melamina-formaldeido altamente metilada, e metoximetilo altamente alquilado, resina isobutoximetil melamina-formaldeido comercialmente disponível como CYMELTM 303; CYMELTM 325 e CYMELTM 1161, respectivamente da American Cyanamide Co.; soluções melamina-formaldeido RESIMENETM 730 e RESIMENETM 735 comercializadas por Monsanto Co.; resinas ureia-formaldeido BEETLETM 60 e BEETLETM 65 comercializadas por American Cyanamide Co.; um mistura de éteres alílicos de mono-, di-, e tri-metilol fenóis e uma mistura de éteres alílicos de metilol fenol parcialmente polimerizado, comercializados como METHYLONTM 75-108 e METHYLONTM 75-121 de BTL Speciality Resins Corp e suas misturas. Isocianatos bloqueados apropriados que podem ser aqui utilizados como agentes de cura incluem, por exemplo, os descritos na Patente dos E.U.A. No. 3.959.106 por Bosso et al.

Os agentes para curar são utilizados apropriadamente em quantidades suficientes para curar o produto resultante dando origem a uma substância insolúvel e infusível. Os agentes para curar são usualmente utilizados em quantidades variando

apropriadamente entre 0,25 e 50, mais apropriadamente entre 1 e 25, o mais apropriadamente entre 3 e 15 por cento em peso tendo como base o peso da resina epoxi enxertada reagida com amina primária, amina secundária, amina terciária, hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino ou bicarbonato de metal alcalino.

Se desejado, podem ser utilizados promotores ou aceleradores da catalisação com as resinas ureia-aldeido, resinas ureia-aldeido alquiladas, resinas melamina-aldeido, resinas melamina-aldeido alquiladas, resinas fenol-aldeido ou resinas fenol-aldeido alquiladas. Esses aceleradores ou promotores apropriados incluem, por exemplo, ácido fosfórico, ácido polifosfórico, ácido maleico, ácido cítrico, ácidos sulfônicos orgânicos tais como ácido benzene sulfônico, ácido p-toluene sulfônico e suas misturas.

Se desejado, a composição de revestimento pode ser formulada com aditivos convencionais. Esses aditivos apropriados incluem, por exemplo, agentes anti formação de espuma, agentes de controlo de fluxo, agentes de deslizamento, promotores de adesão, promotores de flexibilidade, modificadores da tensão superficial, agentes de libertação da tensão, materiais redutores do brilho, modificadores reológicos, estabilizadores, surfactantes, solventes de coalescência, diluentes reactivos e agentes de plasticidade. Uma lista parcial de aditivos apropriados pode incluir, por exemplo, aducto amina funcional metacrilamida de neopentil(dialil)oxi, tri(dioctil)piro-fosfato titanato que é comercializado por Kenrich Petrochemicals, Inc. como LICA 38J; aducto amina funcional metacrilamida de neopentil(dialil)oxi, zirconato de tri(diocyl)piro-fosfato que é comercializado por Kenrich Petrochemicals, Inc. como LZ 38J; uma solução de metil alquil polissiloxanos modificados por poliéter que é comercializado por

BYK-Chemie como BYK-321; uma solução de di-metilpolisiloxanos modificados por poliéter comercializados por BYK-Chemie como BYK-306; e uma solução de resina de silicone que é comercializada como SRBB2M por General Electric.

As composições de revestimento podem ser pigmentadas e/ou opacificadas com pigmentos ou opacificadores conhecidos. Para muitas aplicações, incluindo utilização alimentar, o pigmento preferido é dióxido de titânio. Geralmente, o pigmento é usado numa relação de pigmento para agente de ligação de 0,1:1 a 1:1, em peso. Outros pigmentos incluem, óxido de antimónio, óxido de zinco, chumbo branco, carbonato de cálcio, sílica, silicato de alumínio, silicato de magnésio, silicato de alumínio e potássio e qualquer sua combinação.

As resultantes composições de revestimento aquoso podem ser aplicadas por qualquer método convencional conhecido na industria de revestimentos. Assim, aplicações por pulverização, cilindragem, imersão, controlo do fluxo ou electrodeposição podem ser utilizadas para películas tanto claras como pigmentadas. A pulverização é a técnica preferida. Após aplicação ao substrato, o revestimento é curado termicamente a temperaturas variando entre 95°C e 235°C ou mais elevadas, durante períodos de tempo variando entre 1 e 30 minutos. As películas resultantes podem ser secas a temperaturas ambiente durante períodos de tempo mais longos.

Se desejado, os revestimentos podem conter quantidades relativamente pequenas de um solvente coalescente a fim de promover a formação de película. A quantidade de solvente coalescente aqui utilizada pode ser de pelo menos 0,5 por cento em peso, de preferência pelo menos 2,5 por cento em peso e com maior preferência 5 por cento em peso tendo como base a quantidade

total de produto fluido. Uma quantidade de solvente usado mais preferida pode variar entre 0,5 por cento em peso e 70 por cento em peso e uma gama ainda mais preferida pode variar entre 2 por cento em peso e 12 por cento em peso. Exemplos de solventes coalescentes aqui utilizados incluem os éteres e ésteres glicólicos tais como éter etilene glicol monobutílico (2-butoxi-etanol), éter dietilene glicol monopropílico, éter dietilene glicol monobutílico, éter dietilene glicol monohexílico, éter propilene glicol monopropílico, éter propilene glicol monobutílico, éter propilene glicol terciário butílico, éter propilene glicol isopropílico, éter dipropilene glicol monobutílico, éter etilene glicol fenílico, éter propilene glicol fenílico, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol, propionato de n-pentilo, acetatos de C₆ a C₁₃ alquilo e suas misturas.

As composições do presente invento podem ser aplicadas como revestimentos para, por exemplo, cobertura de estanho, alumínio, aço, metal revestido com primeros, plásticos formados a partir de ABS, poliolefinas, poliésteres e poliamidas. As composições são úteis como revestimentos para as indústrias de latas, de cordas, automóvel, náutica de manutenção industrial. Estas composições são particularmente úteis como revestimentos apresentando um conteúdo orgânico volátil de baixo teor (VOC) para as indústrias de alimentos e de bebidas.

Exemplo 1

A. Reacção de composto epoxi com uma imida não saturada.

Um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1.755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalente) e 17,76 gramas de 2-butoxietanol (0,150 mole) pesados num frasco de vidro de 500 ml com quatro gargalos (reactor) equipado com meios para eliminar azoto, controlo de temperatura, agitação, condensação e adição de reagente. Após aquecimento do conteúdo do reactor até 118°C, adicionou-se ao conteúdo do reactor 0,970 grama de maleimida (0,010 mole), 1,967 gramas de metanol, e 0,448 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil trifenilfosfónio em catalisador metanol. Usou-se 2-butoxietanol (0,772 grama, 0,0129 mole) para lavar a solução metanólica de maleimida e catalisador no interior do reactor. A temperatura foi então elevada para 150°C e mantida a esse nível durante 15 minutos. A temperatura foi então elevada para 166°C e mantida a esse nível durante 16 minutos. O produto resultante foi um líquido de cor castanho avermelhado escuro.

B. Reacção do produto de A com uma amina secundária.

Depois de arrefecimento do produto produzido em A anteriormente referido até 122°C, adicionou-se gota a gota 2,035 gramas (0,01936 mole) de dietanolamina. Usou-se 2-butoxietanol (1,037 gramas, 0,0877 mole) para lavar toda a dietanolamina no interior do reactor. Os componentes foram purificados entre 117°C e 122°C durante 31 minutos. O produto resultante tinha um valor de epóxido calculado de 0 por cento em peso.

C. Polimerização do produto de B com uma mistura de um monómero contendo apenas um grupo não saturado polimerizável e apenas um grupo carboxilo por molécula.

Depois da temperatura do produto produzido em B referido anteriormente ter descido até 100°C, uma solução de monómero consistindo em 9,631 gramas (0,0925 mole) de estireno, 8,420 gramas (0,0978 mole) de ácido metacrílico e 0,1844 grama (0,0011 mole) de catalisador de polimerização azobisisobutironitrilo foi adicionada lentamente durante um período de 57 minutos. Depois da adição de monómero, 5,608 gramas de n-butanol contendo 0,0477 grama (0,0003 mole) de azobisisobutironitrilo foram adicionados durante um período de 28 minutos. O produto resultante contém 6,2 por cento de ácido em peso.

D. Reação do produto produzido em C anteriormente referido com uma amina terciária.

A temperatura do produto produzido em C anteriormente referido foi descida para 75°C e uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi adicionada num período de 8 minutos. A solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi preparada misturando 8,244 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0925 mole) em 113,5 gramas de água desionizada. 176,9 gramas adicionais de água desionizada foram acrescentados durante um período de 24 minutos. A dispersão opaca de cor bege com um conteúdo não volátil de 20 por cento foi agitada durante 38 minutos adicionais sendo assim deixada arrefecer. O conteúdo orgânico volátil da dispersão aquosa foi de 2,2 libras/galão (264 gramas/litro). O pH da dispersão aquosa estável foi de 8,7. A dispersão aquosa foi diluída até 10 por cento em peso de produtos não voláteis. A viscosidade que foi medida com uma Ford Cup #4 foi de 40,5 segundos.

Exemplo 2

Foram preparados revestimentos misturando 59,8 gramas da solução aquosa preparada no Exemplo 1 após diluição até 10 por cento de produtos não voláteis em peso, com 0,177 gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 5 phr de CYMEL 325. A espessura do revestimento variou entre 0,2 e 0,3 mils. CYMELTM 325 é uma resina (-NH) melamina-formaldeído com elevado teor de imino que foi comercializada por American Cynamid Co.

Os revestimentos foram aplicados a painéis de aço enrolados a frio tratados com lavagem não polidos de calibre 24 (4 polegadas x 12 polegadas, 101,6 mm x 304,8 mm) com uma haste com incisão de arame #52 de acordo com ASTM D 4147-82. O revestimento foi também aplicado a um lote de latas de aço livre de estanho (5 polegadas x 11 polegadas, 127 mm x 279,4 mm) com uma haste com incisão de arame #34 de acordo com ASTM D 4147-82 para teste de resistência à pasteurização com água. Antes da aplicação do revestimento, o lote de latas de aço livre de estanho foi desengordurado lavando o painel com um produto aromático 100 seguido por acetona. Os painéis lavados foram então soprados com azoto e colocados num forno a 400°F (204,4°C) durante cerca de 5 minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos.

Exemplo 3

Um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalente) foi pesado num reactor descrito no Exemplo 1. Cis-1,2,3,6-tetra-hidroftalimida (1,726 grams, 0,0114 mole) foi dissolvida em 17,25 gramas de 2-butoxietanol (0,146 mole) e foi adicionada ao

reactor. Após mistura a 120°C durante 32 minutos, adicionou-se ao conteúdo do reactor, uma solução consistindo em 3,972 gramas de nonilfenol (0,0180 mole), 1,051 gramas de 2-butoxi-etanol (0,00889 mole) e 0,448 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil trifenilfosfônio em metanol (catalisador P1). A temperatura foi então elevada para 170°C e mantida a esse nível durante 63 minutos. A temperatura foi descida para 100°C. Foi então adicionada lentamente durante um período de 61 minutos uma solução de monómero consistindo em 9,634 gramas de estireno (0,0925 mole), 8,408 gramas de ácido metacrílico (0,0977 mole) e 0,189 grama de azobisisobutironitrilo (0,00115 mole). Depois da adição de monómero, adicionou-se durante um período de 29 minutos, 5,650 gramas de n-butanol contendo 0,0484 grama de azobisisobutironitrilo (0,0003 mole). O conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante 33 minutos a 100°C. Então a temperatura foi descida para 75°C, e adicionou-se durante um período de 12 minutos uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina. A solução aquosa de N,N-dimetil-etanolamina foi preparada misturando 8,273 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0928 mole) em 143,8 gramas de água desionizada. Acrescentaram-se 42,5 gramas adicionais de água desionizada e a dispersão opaca, de cor branca com um conteúdo de produtos não voláteis de 28 por cento em peso foi agitada durante 28 minutos adicionais sendo assim deixada arrefecer. O conteúdo de produtos voláteis da dispersão aquosa é de 2,0 libras/galão (240 gramas/litro). A dispersão aquosa foi ainda diluída até 18 por cento em peso de produtos não voláteis. O pH da dispersão aquosa é de 8,5. A viscosidade que foi medida com uma Ford Cup #4 foi de 82 segundos.

Exemplo 4

Os revestimentos foram preparados misturando 61,06 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 3 com 1,672

gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação tendo 15,2 phr de CymelTM 325. Os revestimentos foram aplicados a paineis de aço enrolado a frio tratados com lavagem não polidos com um calibre 24 (0,26 polegadas x 4 polegadas x 9,0 polegadas, 0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) de acordo com ASTM D 4147-82. Os revestimentos foram aplicados a paineis de aço livres de estanho, desengordurados 7,5 mils X 4,5 polegadas x 9,0 polegadas (0,19 mm X 114,3 mm X 228,6 mm) com uma haste com incisão de arame No. 34. Os paineis foram desengordurados por lavagem dos paineis com produto aromático 100 seguido por acetona. Os paineis lavados foram soprados com azoto sendo então colocados num forno a 400°F durante cerca de 5 minutos. Os paineis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante dez minutos. A espessura dos revestimentos era de 0,23 mils (0,00584 mm).

Exemplo 5

Um éter diglicidílico de Bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalente) foi pesado num reactor do tipo descrito no Exemplo 1. Dissolveu-se cis-1,2,3,6-tetrahidroftalimida (1,737 gramas, 0,0115 mole) em 16,68 gramas de 2-butoxi-etanol (0,141 mole) e adicionou-se ao reactor. Após mistura a 120°C durante 35 minutos, adicionou-se ao conteúdo do reactor uma solução consistindo em 1,914 gramas de nonilfenol (0,0180 mole), 1,024 gramas de 2-butoxi-etanol (0,00889 mole) e 0,466 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil trifenilfosfónio em metanol (catalisador P1). A temperatura foi elevada para 170°C e foi mantida a esse nível durante 61 minutos. A temperatura foi então descida até 118°C. Uma solução de 0,995 grama de dietanolamina (0,00947 mole) e 0,975 grama de 2-butoxi-etanol (0,00825 mole) foi adicionada gota a gota ao conteúdo do reactor e a temperatura foi mantida a 118°C durante 27 minutos. Então a temperatura foi ajustada para

100°C e adicionou-se lentamente durante um período de tempo de 46 minutos uma solução de monómero consistindo em 9,638 gramas de estireno (0,0725 mole), 8,499 gramas de ácido metacrílico (0,0987 mole) e 0,182 grama de azobisisobutironitrilo (0,00111 mole). Depois da adição de monómero, adicionou-se durante um período de tempo de 44 minutos 5,611 gramas de n-butanol contendo 0,0456 grama de azobisisobutironitrilo (0,00028 mole). O conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante 20 minutos a 100°C. Então a temperatura foi descida para 75°C, e adicionou-se num período de 18 minutos uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina. A solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi preparada misturando 8,299 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0731 mole) em 144,1 gramas de água desionizada. 290,5 gramas adicionais de água desionizada foram adicionados durante um período de 37 minutos entre 63°C e 80°C. A dispersão opaca, de cor branca com um conteúdo de produtos voláteis de 15 por cento em peso foi agitada durante 46 minutos adicionais sendo deixada arrefecer. O conteúdo de produtos voláteis da dispersão aquosa era de 2,0 libras/galão (240 gramas/litro). A dispersão aquosa foi posteriormente diluída até 8 por cento em peso de produtos não voláteis. O pH da dispersão aquosa estável foi de 8,6. A viscosidade que foi medida com uma Ford Cup #4 foi de cerca de 124 segundos.

Exemplo 6

Um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalentes) foi pesado num reactor do tipo descrito no Exemplo 1. Dissolveu-se cis-1,2,3,6-tetrahidroftalimida (4,441 gramas, 0,0294 mole) em 16,67 gramas de 2-butoxietanol quente (0,141 mole) o qual foi adicionado ao reactor. Depois de mistura entre 120°C e 134°C durante 30 minutos, adicionou-se ao conteúdo do reactor 0,442 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil

trifenil-fosfônio em metanol (catalisador P1). A temperatura foi elevada para 130°C e foi mantida a esse nível durante 21 minutos. A temperatura foi então descida para 100°C altura em que se adicionou lentamente durante um período de tempo de 63 minutos uma solução de monómero consistindo em 9,628 gramas de estireno (0,0924 mole), 8,392 gramas de ácido metacrílico (0,0975 mole) e 0,183 grama de azobisisobutironitrilo (0,0011 mole). Depois da adição do monómero, adicionou-se durante um período de tempo de 40 minutos, 5,682 gramas de n-butanol contendo 0,0453 grama de azobisisobutironitrilo (0,00028 mole). O conteúdo do reactor opaco e cinzento foi deixado a digerir durante 18 minutos a 100°C. Então a temperatura foi elevada para 75°C, e adicionou-se ao conteúdo do reactor uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina. A solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi preparada misturando 8,251 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0926 mole) em 155,3 gramas de água desionizada. Acrescentaram-se 144,5 gramas adicionais de água desionizada durante um período de 24 minutos e o conteúdo do reactor opaco, de cor branca com um conteúdo de produtos não voláteis de 20 por cento em peso foi agitado durante 17 minutos adicionais sendo deixado arrefecer. O conteúdo de produtos voláteis da dispersão aquosa é de 1,9 libras/galão (228 gramas/litro). A dispersão aquosa é ainda diluída até 10 por cento em peso de produtos não voláteis. O pH da dispersão aquosa estável é de 8,1. A viscosidade que é medida com uma Ford Cup #4 é de 73 segundos.

Exemplo 7

Um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalentes) é pesado num reactor do tipo descrito no Exemplo 1. Dissolve-se cis-1,2,3,6-tetrahidroftalimida (1,727 gramas, 0,0114 mole) em 16,71 gramas de 2-butoxietanol (0,141 mole) e adiciona-se ao

reactor. Depois de misturar a 120°C durante 30 minutos, adiciona-se ao conteúdo do reactor, uma solução consistindo em 1,01 gramas de 2-butoxietanol e 0,460 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil trifenilfosfônio em metanol (catalisador P1). A temperatura é elevada para 130°C e mantida entre 127°C e 140°C durante 31 minutos. A temperatura é então descida até 100°C e adiciona-se lentamente durante um período de tempo de 52 minutos, uma solução de monómero consistindo em 9,625 gramas de estireno (0,0924 mole), 8,419 gramas de ácido metacrilico (0,0978 mole) e 0,190 grama de azobisisobutironitrilo (0,0012 mole). Depois da adição do monómero, adiciona-se durante um período de tempo de 29 minutos, 5,624 gramas de n-butanol contendo 0,0470 grama de azobisisobutironitrilo (0,00029 mole). O conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante 27 minutos a 100°C. Então a temperatura é descida para 75°C, e adiciona-se ao conteúdo cinzento do reactor durante um período de tempo de 21 minutos uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina. A solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi preparada misturando 8,242 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0925 mole) em 108,2 grama de água desionizada. Acrescentaram-se 180,0 gramas adicionais de água desionizada durante um período de 21 minutos. A temperatura foi elevada até 90°C altura em que se adicionou mais 136,1 gramas de água desionizada ao conteúdo do reactor durante um período de 14 minutos. A dispersão opaca, de cor branca com um conteúdo de produtos não voláteis de 14,8 por cento em peso foi deixada arrefecer. O pH da dispersão aquosa estável foi de 8,8. O conteúdo de produtos orgânicos voláteis da dispersão foi de 2,0 libras/galão (240 gramas/litro).

Exemplo 8

Uma resina epoxi bisfenol A com um peso equivalente de epóxido de 1755 (50,0 gramas, 0,0285 equivalente) foi pesada num

reactor do tipo descrito no Exemplo 1. Dissolveu-se cis-1,2,3,6-tetrahidroftalimida (1,727 gramas, 0,0114 mole) em 16,67 gramas de 2-butoxietanol (0,141 mole) e foi adicionada ao reactor. Depois de misturar entre 115°C e 120°C durante 28 minutos, adicionou-se ao conteúdo do reactor, uma solução consistindo em 4,012 gramas de nonilfenol (0,0182 mole), 1,023 gramas de 2-butoxietanol (0,00866 mole) e 0,453 grama de uma solução a 30 por cento em peso de fosfato de etil trifenilfosfónio em metanol (catalisador P1). A temperatura foi elevada até 170 °C e mantida a esse nível durante 34 minutos. A temperatura foi então descida até 100°C. Então adicionou-se lentamente durante um período de 66 minutos uma solução de monómero consistindo em 9,641 gramas de estireno (0,0926 mole), 8,392 gramas de ácido metacrílico (0,0975 mole) e 0,0179 grama de azobisisobutironitrilo (0,00011 mole). Depois da adição do monómero, adicionou-se 5,620 gramas de n-butanol e o conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante um período de tempo de 56 minutos. A temperatura foi descida para 75°C, e adicionou-se num período de 24 minutos uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina. A solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi preparada misturando 8,243 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0925 mole) em 91,7 gramas de água desionizada. Acrescentaram-se 175,1 gramas adicionais de água desionizada durante um período de 27 minutos. A dispersão opaca de cor branca com um conteúdo de 22 por cento de produtos não voláteis foi agitada durante 44 minutos adicionais enquanto era deixada arrefecer. O pH da dispersão aquosa estável foi de 7,9. A viscosidade que foi medida com uma Ford Cup No. 4 foi de 21 segundos.

Exemplo 9

Foram preparados revestimentos misturando 60,2 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 8 com 1,128 gramas de

CymelTM 325 para dar origem à formulação tendo 10,5 phr de CymelTM 325. Os revestimentos foram aplicados a painéis de aço enrolado a frio tratado com lavagem não polidos com uma haste ventilada de arame No. 28. Os revestimentos foram aplicados a painéis de aço livre de estanho com uma haste ventilada de arame No. 34. Antes da aplicação do revestimento, os painéis de aço livre de estanho foram desengordurados por lavagem do painel com produto aromático 100 seguido por acetona. Os painéis lavados foram então soprados com azoto e colocados num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. A espessura dos revestimentos variou entre 0,19 mils (0,00483 mm) e 0,23 mils (0,00584 mm).

Exemplo A Comparativo

Processo para a Preparação de Resina Epoxi Vinilamida
Enxertada com Nonilfenol Revestido

Um éster diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (220,3 gramas, 0,1141 equivalentes) e 60,0 gramas de 2-butoxietanol (0,0508 mole) foram pesados num frasco de vidro de quatro gargalos de dois litros equipado com uma entrada de azoto, agitador mecânico, controlador da temperatura, condensador de água arrefecida, agitador mecânico e funil de adição. O fluxo de azoto foi ajustado para 95 cc/minuto. Depois de mistura a 120°C durante trinta e quatro minutos, adicionou-se gota a gota ao conteúdo do reactor, uma solução de 21,4 gramas de nonilfenol, 4,02 gramas de 2-butoxietanol e 0,883 gramas de uma solução a 70 por cento em peso em metanol de complexo acetato de tetrabutílfosfónio ácido acético. O conteúdo do reactor foi digerido entre 150°C e 162°C durante um período de 70 minutos. Depois da temperatura ter sido descida até 120°C, adicionou-se 1,07 gramas de monoetanolamina. Usou-se 2-butoxietanol (1,02 gramas) para lavar a metanolamina residual no reactor. O conteúdo do reactor foi digerido entre 115°C e 129°C durante 33 minutos. A temperatura foi desida até 80°C altura em que se adicionou 1,68 gramas de anidrido maleico ao conteúdo do reactor. Usou-se 2-butoxietanol (1,04 grama) a fim de lavar o anidrido maleico residual dentro do reactor. O conteúdo do rector foi digerido a 80°C durante trinta e um minutos. A temperatura foi elevada até 100°C altura em que se adicionou gota a gota durante um período de 61 minutos uma solução de estireno (40,32 gramas), ácido metacrílico (35,0085 gramas) e azobisisobutironitrilo (0,73 gramas). Então uma solução de n-butanol (23,23 gramas) de 0,1611 grama de azabisisobutironitrilo foi adicionada gota a gota durante um período de 38 minutos. A temperatura foi mantida a

102°C durante um período de 25 minutos. Então, a temperatura foi descida para 75°C, altura em que se adicionou uma solução de N,N-dimetiletanolamina (29,08 gramas) em água (147,2 gramas). Acrescentaram-se 767,4 gramas adicionais de água para dar origem a 24,7 por cento em peso de uma dispersão aquosa branca. O conteúdo de produtos voláteis orgânicos da dispersão aquosa foi de 1,8 libras/galão (216 gramas/litro). A dispersão aquosa branca foi ainda diluída com água desionizada para dar origem a uma dispersão tendo 20 por cento em peso de sólidos e uma Ford Cup No.4 viscosidade de 64,5 segundos.

Exemplo Comparativo B

Os revestimentos foram preparados misturando 46,01 gramas da dispersão aquosa preparada na Experiência Comparativa A, com 0,993 gramas de Cymel TM 325 para dar origem a uma formulação contendo 10,8 phr Cymel TM 325. O revestimento foi aplicado a painéis de aço enrolado arrefecido tratados com lavagem não polidos de calibre 24 X 4 polegadas X 12 inclui (0,66 mm X 101,6 mm X 304,8 mm) e a painéis de aço livres de estanho desengordurados 7,5 mils X 4,5 polegadas X 9,0 polegadas (0,19 mm X 114,3 mm X 228,3 mm) com uma haste ventilada de arame No. 238 de acordo com ASTM D4147-82. Os painéis de aço livre de estanho foram desengordurados por lavagem com tetrahydrofurano seguindo-se acetona e secagem num forno a 400°F. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,27 e 0,29 mils (0,0069 e 0,0074 mm).

Exemplo Comparativo CProcesso para a Preparação de Resina Epoxi Vinilamida
Enxertada com Dietanolamina Revestida

Um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (200,1 gramas, 0,1140 equivalentes de 64,0 gramas de 2-butoxietanol (0,541 mole) foram pesados num reactor do tipo descrito na Experiência Comparativa A. Depois de misturar a 120°C durante vinte minutos, adicionou-se gota a gota ao conteúdo do reactor 10,06 gramas de dietanolamina. 2-Butoxietanol (1 grama) foi usado para lavar a dietanolamina residual no reactor. O conteúdo do reactor foi digerido durante um período de 33 minutos. Então adicionaram-se 1,07 gramas de metanolamina. 2-Butoxietanol (1,0 grama) foi usado para lavar a monoetanolamina residual no reactor. O conteúdo do reactor foi digerido a 120°C durante trinta e um segundos. A temperatura foi diminuída até 80°C altura em que se adicionaram 1,689 gramas de ácido maleico ao conteúdo do reactor. Usou-se 2-butoxietanol (1,0 grama) para lavar o anidrido maleico residual no reactor. O conteúdo do reactor foi digerido entre 66°C e 84°C durante trinta e quatro minutos. A temperatura foi elevada até 100°C altura em que se adicionou gota a gota durante um período de tempo de 65 minutos, uma solução de estireno (40,31 gramas), ácido metacrílico (35,07 gramas) e azoisisobutironitrilo (0,72 gramas). Então uma solução de n-butanol (23,26 gramas) de 0,1218 de azobisisobutironitrilo foi adicionada gota a gota durante um período de tempo de 30 minutos. A temperatura foi mantida a 105°C durante um período de 30 minutos. Então, a temperatura foi descida até 70°C, onde uma solução de N,N-dimetiletanolamina (29,03 gramas) em água (98,0 gramas) foi adicionada. A taxa de agitação foi aumentada até uma taxa máxima e o fluxo de azoto foi aumentado a fim de se obter uma boa agitação. Acrescentaram-se 1.302 gramas adicionais

de água a fim de dar origem a 17,6 por cento em peso de dispersão aquosa branca. O conteúdo volátil orgânico da dispersão aquosa era de 1,9 libras/galão (228 gramas/litro). A dispersão aquosa branca foi ainda diluída com água desionizada a fim de dar origem a uma dispersão tendo 7,0 por cento em peso de elementos sólidos e uma viscosidade em Ford Cup No. 4 de 57 segundos.

Exemplo Comparativo D

Foram preparados revestimentos misturando 72,908 gramas da dispersão aquosa em Experiência Comparativa C, com 0,530 gramas de CymelTM para dar origem a uma formulação tendo 10,4 phr de CymelTM 325. O revestimento foi aplicado a painéis de aço enrolado a frio tratados com lavagem não polidos com calibre 24 X 4 polegadas X 12 polegadas (0,66 mm X 101,6 mm X 304,8 mm) e a painéis de aço livre de estanho desengordurados 7,5 mils X 4,5 polegadas X 9,0 polegadas (0,19 mm X 114,3 mm X 228,3 mm) com uma haste ventilada de arame No. 28 de acordo com ASTM D4147-82. Os painéis de aço livre de estanho foram desengordurados por lavagem com tetrahidrofurano seguido por acetona e secagem num forno a 400°F (205,4°C). Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (205,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento foi de 0,08 mils (0,0020 mm).

RESISTÊNCIA A CETONA METIL ETÍLICA (MEK)

A resistência do revestimento curado em relação à remoção com cetona metil etílica é determinada esfregando pelos painéis cozidos um martelo "pien" de bolas de duas libras com a extremidade esférica coberta com oito camadas de películas de queijo que tinham sido saturadas com cetona metil etílica. Não se aplica força ao martelo para além da necessária para guiar o martelo no seu movimento para a frente e para trás sobre a mesma

superfície. Uma batida para a frente e para trás voltando ao ponto de partida é considerada como sendo uma dupla fricção MEK. Vinte e cinco duplas fricções são consideradas como uma passagem.

DUREZA DO LAPIS

Isto é determinado pelo processo definido em Paint Testing Manual por H. A. Gardner e G. G. Sward na 12ª Ed. (1962), pp. 131-132. Uma parte do processo do teste da referência atrás mencionada é modificada. Quando o revestimento é quebrado até à superfície metálica existe um insucesso. No processo do teste modificado os resultados da dureza do lápis aqui referidos são uma dureza do lápis que não quebra a película, mas o grau seguinte de lápis quebra a película.

ADESÃO DA FITA

A adesão de painéis revestidos curados é medida pelo teste da fita descrito em ASTM D3359-83, método A. A fita usada é fita SCOTCHTM 610.

CURVATURA EM T

A curvatura em T é usada como uma medição da flexibilidade do revestimento. As bordas do painel são cortadas para dar origem a um espécime de duas polegadas (50,8 mm) de espessura uniforme. É feita uma curvatura no painel a aproximadamente 0,75 polegadas (19,05 mm) da extremidade usando um travão manual. O espécime dobrado é então colocado num torno, o qual é previamente isolado com fita plástica para evitar esfoladura do substrato, e o painel é então dobrado sobre si mesmo para se obter uma curvatura de 180 graus. A área submetida ao stress é então testada em relação à adesão aplicando-lhe fita SCOTCHTM 610. Depois de se

ficar seguro de que não existem bolhas de ar sob a fita, a fita é então puchada de um modo rápido e enérgico com um ângulo de 90 graus numa tentativa de arrancar o revestimento do substrato. Em seguida, aplica-se à área submetida a stress uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1 N. A finalidade deste passo consiste em oxidar qualquer porção de metal descoberta exposta a fim de observar com maior exactidão as insuficiências adesivas. O espécime é examinado num microscópio de ampliação 30X a fim de determinar a insuficiência. A primeira curvatura é registada como T0 visto não existir painel metido entre a curvatura. O processo de curvatura do painel usando o travço manual e torno é mantido até não existir sinal de fraccionamento ou de perda de adesão. Cada curvatura sucessiva é registada como T1, T2, T3, T4, etc. devido ao número de camadas de painel metidas entre as dobras. Quanto menor o número de curvaturas em T, tanto melhor será a flexibilidade.

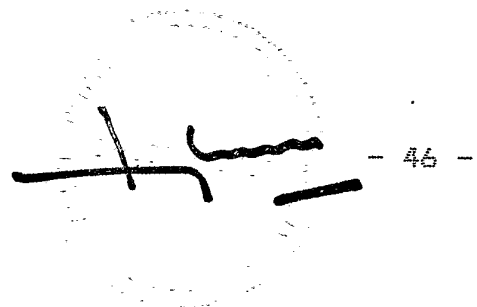
IMPACTO REVERSO

Paineis revestidos são submetidos ao impacto de um peso em queda a partir de Um Gardner Impact Tester a partir de diferentes alturas calibradas variando entre 0 e 160 polegadas-libras. A superfície submetida ao impacto é então testada quanto à adesão pela aplicação de fita SCOTCHTM 610. A fita é aplicada de modo tal que não sejam incluídas bolhas de ar sob a fita. A fita é então puchada de um modo rápido e enérgico com um ângulo de 90 graus numa tentativa para arrancar o revestimento do substrato. Em seguida, aplica-se uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1 N à superfície submetida ao impacto para avaliar qualquer insuficiência.

RESISTÊNCIA A PASTEURIZAÇÃO COM ÁGUA

A resistência à pasteurização com água é realizada num espécime simples para cada revestimento a fim de determinar a permeabilidade do revestimento à água com pressão e calor. A largura de cada espécime é de cerca de 12 centímetros enquanto que o comprimento é de cerca de 5 centímetros. Um molde e o Gardner Impacter Tester são usados para formar uma curvatura semi-circular em cada espécime. A curvatura semi-circular é usada para simular uma superfície submetida a stress. Uma haste para impacto em forma de seta é feita cair a partir de 140 polegadas-libras para todos os espécimes ao formar a curvatura. Os espécimes são então colocados num Autoclave Modelo 8100-TD NORCO com água desionizada durante 90 minutos a 121°C (250°F) e sob uma pressão de 1 bar (15 psi). O relógio só é ligado depois de se terem atingido a temperatura e a pressão desejadas. Depois dos espécimes terem sido pasteurizados para as condições prescritas, o calor é desligado, a pressão é retirada e os painéis são removidos para se realizar o teste. O teste dos painéis revestidos é realizado quinze minutos após a remoção para fora do autoclave de modo aos dados não serem influenciados pela água que abandona o revestimento. Os espécimes são secos após a remoção do autoclave com uma toalha de papel. Os espécimes são avaliados quanto à adesão. A adesão é determinada usando o teste da fita descrito no método A de ASTM D3359-83. A fita é fita SCOTCHTM 610. Os cortes em X são feitos nas superfícies stressadas e não stressadas de cada espécime. Não se observou qualquer descamação ou remoção do revestimento a partir do substrato.

Os quadros que se seguem indicam os testes realizados nos painéis revestidos resultantes dos Exemplos anteriores e os resultados dos testes.

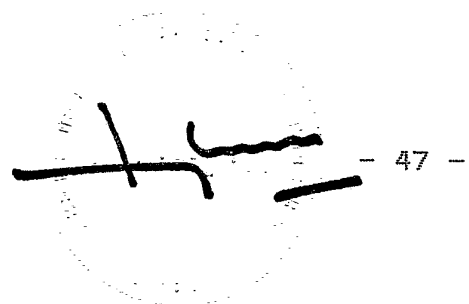


QUADRO I

PERFORMANCE DE DISPERSÕES AQUOSAS SOBRE AÇO ENROLADO A FRIO
NÃO TRATADO (CALIBRE 24) COZIDAS A 400°F DURANTE 10 MIN.,
COM LIGAÇÃO CRUZADA COM CYMEL™ 325

<u>FORMULAÇÃO</u>	<u>PHR</u>	DF	DUREZA	ADESÃO	CURVATURA	IMPACTO
		<u>MEK</u>	<u>LAPIS</u>	<u>FITA^a</u>	<u>EM T</u>	<u>REVERSO</u> <u>(pol-1b)</u>
Exemplo 2	3,0	35	3H	5A(2)	T3	104

^a Nomenclatura a partir do método ASTM D3359-83 onde 5A significa nenhuma descamação ou remoção do revestimento e o valor entre parenteses é o número de repetições.



QUADRO II

PERFORMANCE DA PELÍCULA DE DISPERSÕES AQUOSAS SOBRE LOTE DE LATAS DE AÇO LIVRE DE ESTANHO A 400°F DURANTE 10 MINUTOS COM LIGAÇÃO CRUZADA COM CYMEL™ 325

<u>FORMULAÇÃO</u>	<u>PHR</u>	<u>ESPESSURA MÉDIA</u> <u>(mils)</u>	<u>ADESÃO</u> <u>PASTEURIZAÇÃO</u> <u>ÁGUA^a</u>
Exemplo 2	3,0	0,16	5A

^a Nomenclatura a partir do método ASTM D3359-83 onde 5A significa nenhuma descamação ou remoção do revestimento.

QUADRO III

<u>FORMULAÇÃO</u>	<u>CYMEL</u>		<u>CURVATURA EM T</u>	<u>IMPACTO</u>	<u>ADESÃO</u>
	<u>325</u>	<u>DF</u>		<u>REV.</u>	<u>PASTEURIZAÇÃO</u>
	<u>phr</u>	<u>MEK</u>		<u>POL.-LB(J)</u>	<u>ÁGUA^a</u>
Exemplo 2	5,0	45	T2	64	5A, 5A
Exemplo 4	15,2	100	T3	52	5A, 5A
Exemplo 9	10,5	30	T3	68	5A, 5A
Exemplo	10,8	45	T5	80	5A, 5A
Comparati- vo B					
Exemplo	10,4	16	T4	36	5A, 5A
Comparati- vo D					

^a Nomenclatura a partir do método ASTM D3359-83 onde 5A significa nenhuma descamação ou remoção do revestimento.

Todos os revestimentos descritos no Quadro III passaram no teste de adesão corte-X. Quanto mais baixo o valor da Curvatura em T, tanto mais flexível é o revestimento. Os dados no Quadro III indicam que os revestimentos dos Exemplos 2, 4 e 7.5 são mais flexíveis do que os revestimentos nos Exemplos Comparativos B e D. Embora o revestimento no Exemplo Comparativo D tenha uma valor de Curvatura em T (T4) próximo do dos Exemplos deste invento, isso acontece à custa da resistência MEK (16). Notar que o revestimento do Exemplo 2 é capaz de obter boas propriedades de revestimento com uma menor concentração de CymelTM 325 (5 phr) em comparação com os outros revestimentos. Durante a cura liberta-se

o formaldeído. Concentrações elevadas de formaldeído são indesejáveis devido ao facto de reagir com tanino e proteínas na cerveja causando enevoamento ou turvação na cerveja, sendo o revestimento do Exemplo 2 especialmente atractivo.

REIVINDICAÇÕES:

12. - Processo para a preparação de uma composição não curada, caracterizado por se compreender:

(1) a reacção

(a) de um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com

(b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio reactivo ligado ao átomo de azoto da imida;

em quantidades que proporcionam uma relação de moles do componente (b) por grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e menos de 1:1; e

(2) reacção do produto do passo (1) com

(c) pelo menos um de

(i) pelo menos um composto contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico,

(ii) pelo menos uma amina secundária, ou

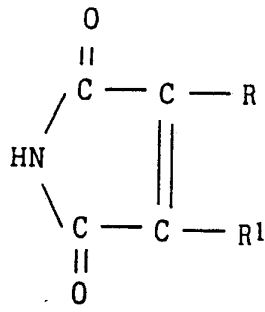
(iii) uma combinação de (i) e (ii);

numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso.

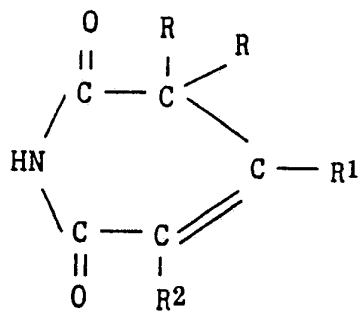
2a. - Processo de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que:

- (i) o componente (a) é um éter di- ou poliglicidílico de um composto tendo uma média de mais de um grupo hidroxilo por molécula;
- (ii) componente (b) é um ou mais dos compostos representados pelas fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX ou X que se seguem:

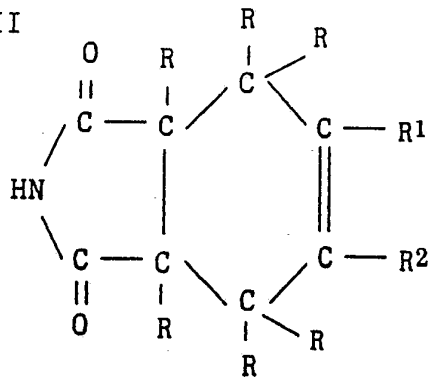
Formula I



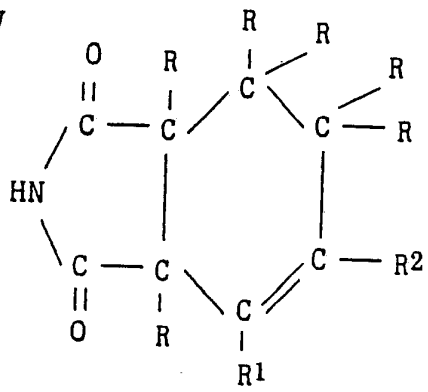
Formula II



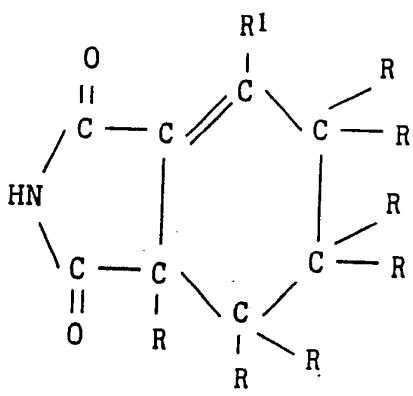
Formula III



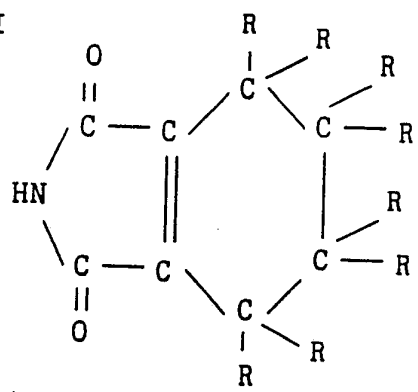
Formula IV



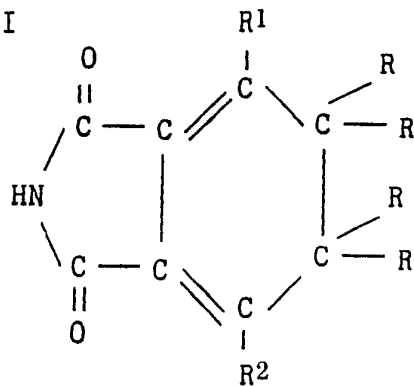
Formula V



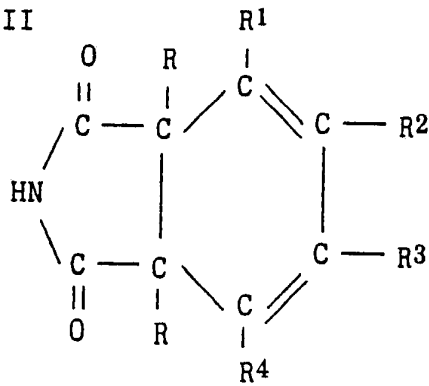
Formula VI

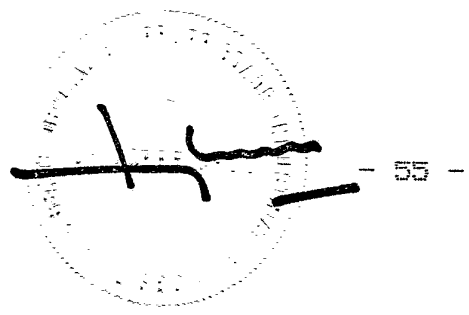


Formula VII

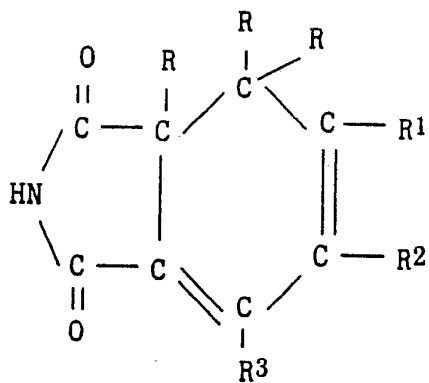


Formula VIII

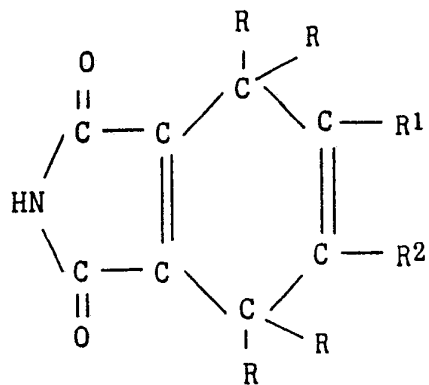




Formula IX



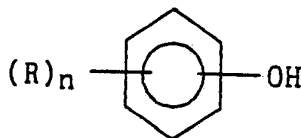
Formula X



em que cada R, R¹, R², R³ e R⁴ são independentemente hidrogénio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização por radicais livres;

(iii) o componente (c-i) é um composto representado pela fórmula XI que se segue:

Formula XI



em que cada R é independentemente hidrogénio, um grupo halogénio, hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou tais grupos hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi que contenham halogénio, nitro, grupo metoxi ou alquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono como um grupo substituinte; e n tem um valor variando entre 1 e 4; e

(iv) o componente (c-ii) é uma amina secundária representada pela fórmula NHR''_2 em que cada R'' é independentemente um grupo hidrocarbilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono que pode conter grupos substituintes que não inibem substancialmente a polimerização do radical livre.

32. - Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que:

(i) o componente (a) é um éter diglicidílico de um bisfenol;

- (ii) o componente (b) é um composto representado pela fórmula I ou III; e
- (iii) o componente (c) é uma alcanolamina ou um fenol em que cada R é independentemente hidrogénio, cloro, bromo, um grupo hidrocarbilo contendo de 1 a 10 átomos de carbono ou tais grupos hidrocarbilo contendo grupos substituintes cloro, bromo, nitro, hidroxilo, metoxi, ou um grupo alquilo tendo 1 a 4 átomos de carbono.

42. - Processo para a preparação de uma composição não curada, caracterizado por compreender a polimerização por radicais livres de:

- (A) a composição resultante de
- (1) reacção de
 - (a) um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com
 - (b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio reactivo ligado ao átomo de azoto da imida em quantidades que proporcionam uma relação entre moles do componente (b) e grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e 1,1:1; e
 - (2) facultativamente, reacção do produto do passo (1) com
 - (c) pelo menos um de

- (i) pelo menos um composto contendo apenas um grupo hidroxilo fenólico,
- (ii) pelo menos uma amina secundária, ou
- (iii) uma combinação de (i) e (ii) numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso; e

(B) uma mistura de

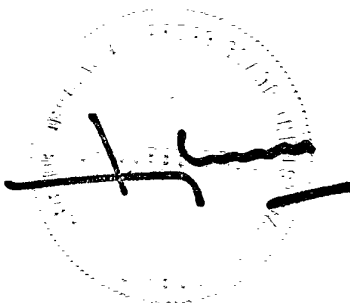
- (d) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável e apenas um grupo carboxilo por molécula
- (e) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável por molécula e que se encontra livre de grupos carboxilo;

em que o componente (A) está presente numa quantidade variando entre 25 e 95 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (B) está presente numa quantidade variando entre 75 e 5 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (d) está presente numa quantidade tal que a composição resultante tenha uma percentagem de ácido em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B) variando entre 1 e 30 usando 45 como o peso equivalente de ácido; e o componente (d) está

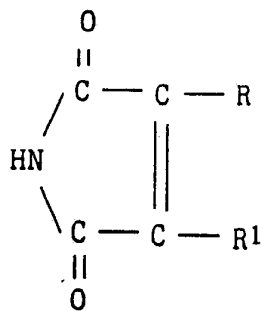
presente numa quantidade variando entre 4 e 75 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B).

52. - Processo de acordo com a Reivindicação 4, caracterizado por se preparar uma composição não curada, 4 em que:

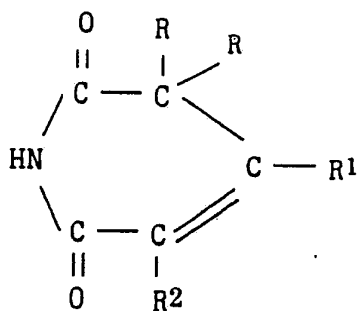
- (i) o componente (a) é um éter di- ou poliglicidílico de um composto tendo uma média de mais de um grupo hidroxilo aromático por molécula;
- (ii) o componente (b) é um ou mais dos compostos representados pelas fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX ou X que se seguem:



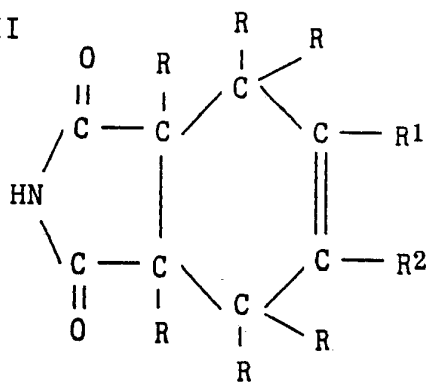
Formula I



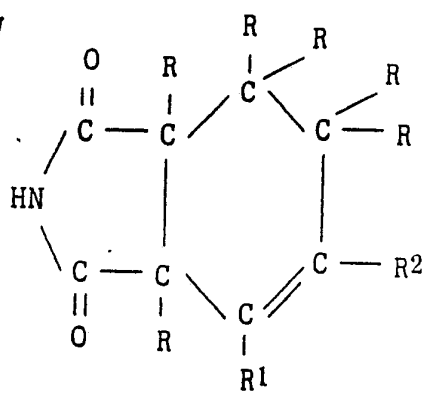
Formula II



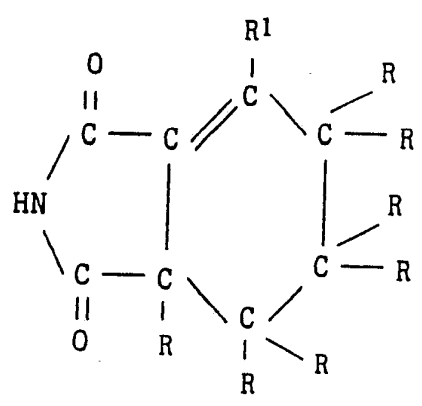
Formula III



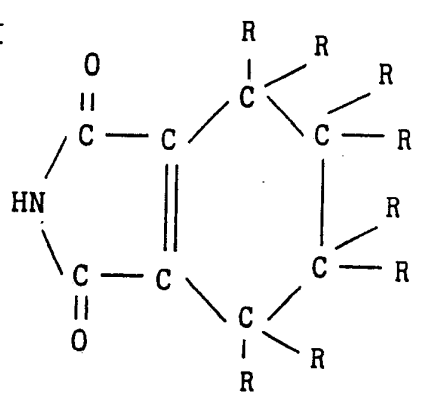
Formula IV



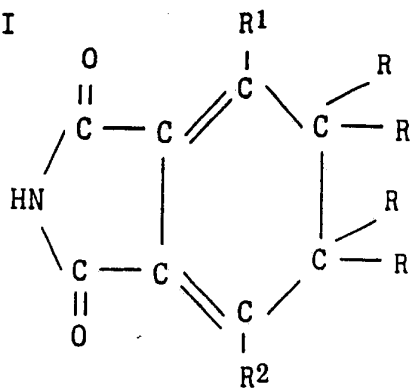
Formula V



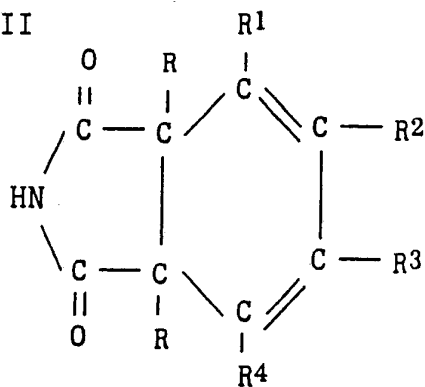
Formula VI



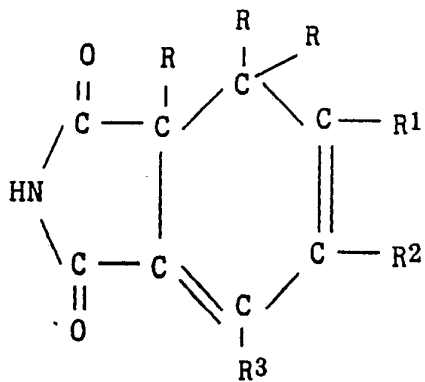
Formula VII



Formula VIII

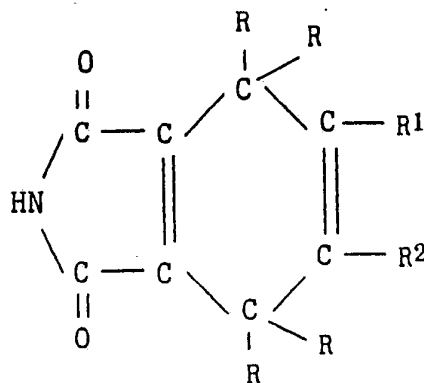


Formula IX

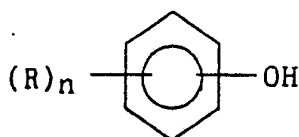


em que cada R, R¹, R², R³ e R⁴ são independentemente hidrogénio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização por radicais livres;

Formula X



(iii) o componente (c-i) é um composto representado pela fórmula XI que se segue:



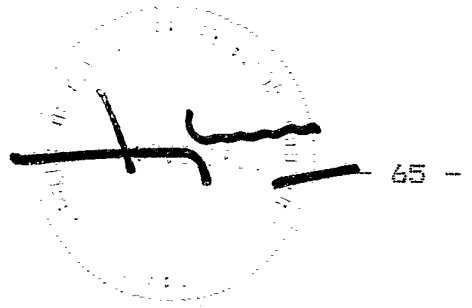
em que cada R é independentemente hidrogénio, um halogénio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 20 átomos de carbono que contem um grupo substituinte halogénio, nitro, ou C₁ a C₇ alquilo ou alquiloxi; e n tem um valor de 1 a 4; e.

- (iv) o componente (c-ii) é uma amina secundária representada pela fórmula NHR''_2 em que cada R'' é independentemente um grupo hidrocarbilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono que pode conter grupos substituintes que não inibe substancialmente a polimerização do radical livre;
- (v) o componente (d) é um ácido carboxílico não saturado alifático tendo de 3 a 24 átomos de carbono; e
- (vi) o componente (e) é um composto aromático não saturado, composto alifático não saturado, éster alquílico ou hidroxialquílico de um ácido monocarboxílico etilenicamente não saturado, nitrilo não saturado, amida não saturada ou qualquer sua combinação.

68. - Processo de acordo com a Reivindicação 5, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que

- (i) o componente (a) é um éter diglicidílico de um bisfenol;
- (ii) o componente (b) é um composto representado pela fórmula I ou III; e
- (iii) o componente (c) é uma alcanolamina ou um fenol em que cada R é independentemente hidrogénio, cloro, bromo, ou um grupo hidrocarbilo contendo 1 a 10 átomos de carbono ou tais grupos hidrocarbilo contendo grupos substituintes cloro, bromo, nitro, hidroxilo, metoxi, ou um grupo alquilo tendo 1 a 4 átomos de carbono.

72. - Processo para a preparação de uma composição não curada, caracterizado por compreender a reacção de



(I) o produto resultante da polimerização por radicais livres de

(A) a composição que resulta de

(1) reacção de

(a) um composto contendo uma média de mais de um grupo epóxido vicinal por molécula com

(b) pelo menos uma imida não saturada tendo um átomo de hidrogénio ligado ao átomo de azoto da imida;

em quantidades que proporcionam uma relação entre moles do componente (b) por grupo epóxido contido no componente (a) variando entre 0,01:1 e 1,1:1; e

(2) facultativamente, reacção do produto do passo (1) com

(c) pelo menos um de

(i) pelo menos um composto contendo apenas o grupo hidroxilo fenólico,

(ii) pelo menos uma amina secundária, ou

(iii) uma combinação de (i) e (ii) numa quantidade suficiente para que o produto resultante contenha um

valor percentual de epóxido não superior a cerca de 1,5 por cento em peso; e

(B) uma mistura de

(d) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável e apenas um grupo carboxilo por molécula

(e) pelo menos um monómero polimerizável contendo apenas um grupo não saturado etilenicamente polimerizável por molécula e que se encontra livre de grupos carboxilo;

em que o componente (A) está presente em quantidades de 25 a 95 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (B) está presente numa quantidade variando entre 75 e 5 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); o componente (d) está presente numa quantidade tal que a composição resultante tenha uma percentagem de ácido em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B) variando entre 1 e 30 usando 45 como o peso equivalente de ácido; e o componente (e) está presente numa quantidade variando entre 4 e 75 por cento em peso tendo como base o peso combinado dos componentes (A) e (B); e

(II) pelo menos um de entre

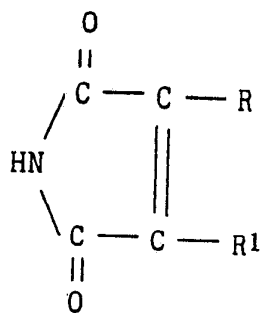
- (f) pelo menos uma amina primária, secundária ou terciária;
- (g) pelo menos um hidróxido de metal alcalino, carbonato de metal alcalino ou bicarbonato de metal alcalino; ou
- (h) qualquer combinação de (F) e (G); e

em que o componente (II) está presente numa quantidade suficiente para tornar a composição resultante miscível com a água, solúvel na água ou dispersível na água.

88. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que:

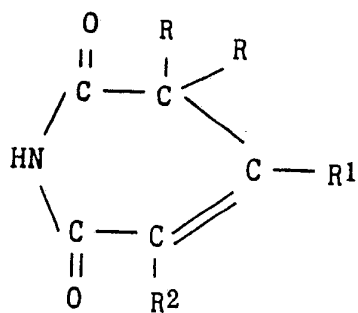
- (i) o componente (a) é um éter di- ou poliglicidílico de um composto tendo uma média de mais de um grupo hidroxilo por molécula;
- (ii) componente (b) é um ou mais dos compostos representados pelas fórmulas I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX ou X que se seguem:

Formula I



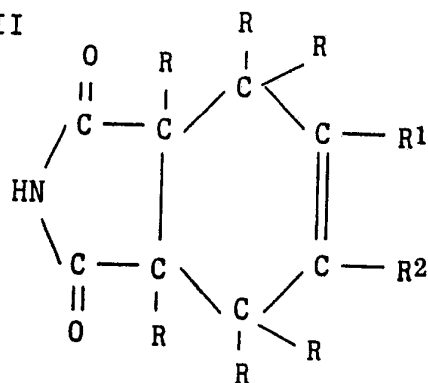
;

Formula II



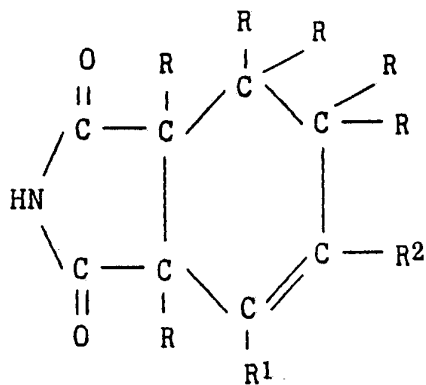
;

Formula III

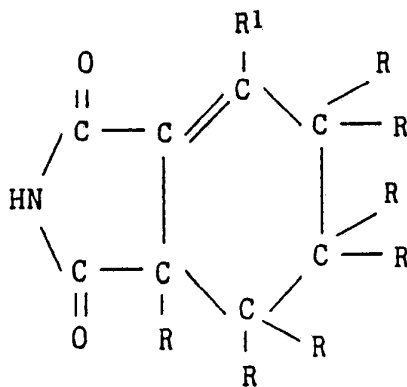


;

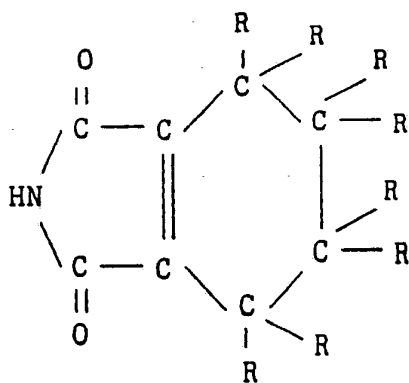
Formula IV



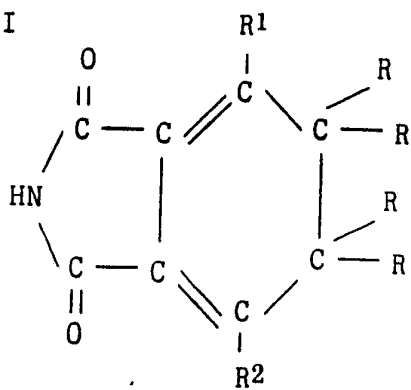
Formula V



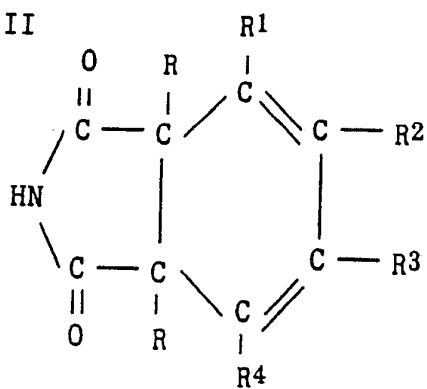
Formula VI



Formula VII

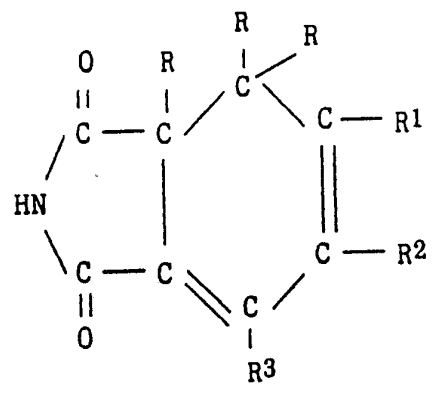


Formula VIII

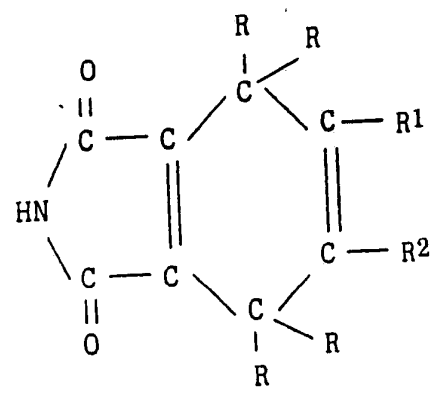


~~Handwritten signature~~

Formula IX



Formula X

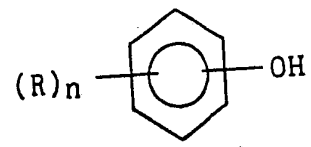




em que cada R, R¹, R², R³ e R⁴ são independentemente hidrogênio ou um grupo que não inibe substancialmente a polimerização do radical livre;

(iii) o componente (c-i) é um composto representado pela fórmula XI que se segue:

Formula XI



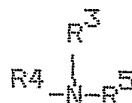
em que cada R é independentemente hidrogênio, um grupo halogênio, hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou tais grupos hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi que contenham halogênio, nitro, grupo metóxi ou alquilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono como um grupo substituinte; e n tem um valor variando entre 1 e 4; e

- (iv) o componente (c-ii) é uma amina secundária representada pela fórmula NHR''_2 em que cada R'' é independentemente um grupo hidrocarbilo tendo de 1 a 20 átomos de carbono que pode conter grupos substituintes que não inibem substancialmente a polimerização do radical livre;
- (v) o componente (d) é um ácido carboxílico não saturado alifático tendo de 3 a 24 átomos de carbono;
- (vi) o componente (e) é um composto aromático não saturado, composto alifático não saturado, éster alquílico ou hidroxialquílico de um ácido monocarboxílico

etilenicamente não saturado, nitrilo não saturado, amida não saturada ou qualquer sua combinação;

(vii) o componente (f) é um composto representado pela fórmula XII que se segue:

Fórmula XII



em que R^3 , R^4 e R^5 são independentemente hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo substituído com hidrocarbilo ou hidroxilo tendo de 1 a 9 átomos de carbono; e

(viii) o componente (g) é hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio, carbonato de potássio, bicarbonato de sódio, bicarbonato de potássio, ou qualquer sua combinação.

93. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que:

(i) o componente (a) é um éter diglicidílico de um bisfenol;

(ii) o componente (b) é um composto representado pela fórmula I ou II; e

(iii) o componente (c) é uma alcanolamina ou um fenol em que cada R é independentemente hidrogénio, cloro, bromo, um grupo hidrocarbilo contendo de 1 a 10 átomos de carbono ou tais grupos hidrocarbilo contendo grupos

substituintes cloro, bromo, nitro, hidroxilo, metoxi, ou um grupo alquilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e

(iv) o componente (II) é uma amina terciária.

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por se preparar uma composição não curada, em que:

(i) o componente (a) é um éter diglicidílico do bisfenol A;

(ii) o componente (b) é maleimida ou cis-1, 2, 3, 6-tetra-hidroftalimida;

(iii) o componente (c) é dietanolamina ou nonilfenol;

(iv) o componente (d) é ácido metacrílico;

(v) o componente (e) é estireno; e

(vi) o componente (II) é N,N-dimetiletanolamina.

11ª. Processo para a preparação de uma composição curável, caracterizado por se incluir na referida composição uma composição de qualquer uma das reivindicações anteriores e uma quantidade para curar de um agente de curar ou de um catalisador para curar apropriados, estando a quantidade de agente de cura normalmente situada entre 0,25 e 50 por cento, de preferência entre 1 e 25 por cento.

12a. - Processo para a preparação de uma composição curável de acordo com a Reivindicação 11, caracterizado por o referido agente para curar ser uma resina melamina formaldeído.

Lisboa, 21 de Maio de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA