

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.056

REQUERENTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana,
industrial, em 2030 Dow Center, Abbott
Road, Midland, Michigan 48640 - USA

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPO-
SIÇÃO DE RESINA EPOXI APERFEIÇOADA"

INVENTORES: BEN WILLIAM HEINEMEYER; PONG SU SHEIH
DAVID SCHAUCHEW WANG

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

Estados Unidos da América do Norte, em 23 de Agosto de
1989, sob o No.398,034



THE DOW CHEMICAL COMPANY

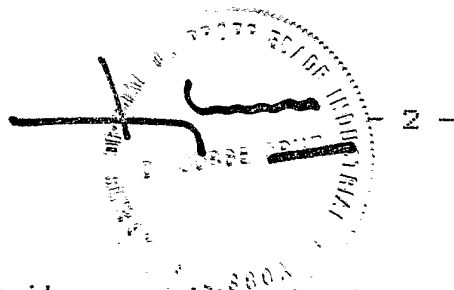
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE RESINA EPOXI
APERFEIÇADA"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições de resina aperfeiçoada que apresenta um peso equivalente epóxido ou aromático equivalente de 200 a 50.000. É caracterizado pela alimentação contínua a um extrusor dos componentes seguintes quer separadamente ou em qualquer sua combinação de mistura (A pelo menos um composto tendo uma média e mais do que um mas não mais do que dois grupos epoxi vizinhos por molécula e tendo um peso equivalente epóxido de cerca de 170 a 200; (B) pelo menos um composto tendo uma média mais do que um mas não mais do que dois grupos hidroxilo aromáticos por molécula; (C) pelo menos um catalisador para promover a reacção entre os componentes (A) e (B); e (D) pelo menos um solvente orgânico.

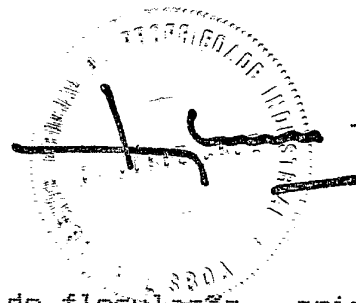


O presente invento diz respeito a resinas epoxi aperfeigoadas, um processo para a sua preparação e composições de revestimento contendo as mesmas.

Os revestimentos, em particular os revestimentos para o interior de recipientes de bebidas e análogos, tem sido formulados a partir de resinas epoxi aperfeigoadas. Tais revestimentos preparados a partir destas resinas epoxi aperfeigoadas possuem normalmente boas propriedades de adesão seca, e ainda alguma falta de propriedades de adesão. Com o fim de revestir o interior dos recipientes de bebida e análogos, é desejável que a composição de revestimento tenha ambas as propriedades de adesão seca e adesão húmida.

A Patente U. S. No. 4.596.861 de 24 de Junho de 1986 publicada por Sheih et al. divulga composições de revestimento contendo resinas epoxi aperfeigoadas cujos revestimentos possuem boas propriedades de adesão húmida e adesão seca. Estas composições revestimento contem elevadas quantidades de solvente. A fim de diminuir a quantidade de solvente libertado para a atmosfera durante a cura ou para diminuir a quantidade de solvente que deve ser libertada durante a cura destes revestimentos, será desejável ter resinas epoxi aperfeigoadas disponiveis as quais possuem boas propriedades de adesão húmida e propriedades de adesão seca e as quais possuem um teor de solvente relativamente baixo.

Existem métodos para a preparação de resinas epoxi aperfeigoadas por processos descontínuos, mas porque as resinas resultantes do referido processo descontínuo são sólidas à temperatura ambiente, após completção da reacção para a sua preparação elas são floculadas. No entanto, há inconsistencias nas características entre as fornadas, devidas à necessidade de ter de manter as resinas a temperaturas elevadas (normalmente

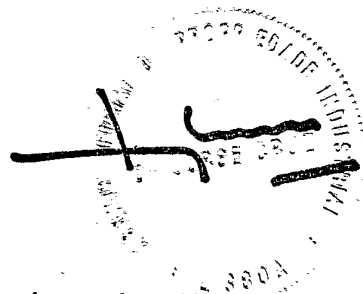


acima de 200°C) durante esta operação de floculação, originando assim uma reacção contínua durante este tempo.

Na Patente U. S. No. 4.612.156 de 16 de Setembro de 1986, de Heinemyer et al. divulga-se um método para a preparação contínua de resinas epoxi aperfeiçoadas por meio de um processo extrusor. Embora os produtos divulgados na Patente U. S. No. 4.612.156 tenham suficiente adesão seca, os produtos não tem adesão húmida suficiente a altas temperaturas (por exemplo 90°C) para algumas aplicações. Por exemplo, os revestimentos dos recipientes de bebidas quente tal como café quente, precisam de forte adesão húmida.

Será desejável ter uma composição resina epoxi disponível com um baixo teor de solvente o qual pode ser empregado em aplicações de revestimento transportados pela água. Será também desejável preparar revestimentos a partir das referidas composições resinas epoxi cujos revestimentos possuirão também ambas as propriedades de adesão húmida e de adesão seca a temperaturas relativamente alta.

Um aspecto do presente invento diz respeito a um composição resina epoxi preparada a partir de um composto tendo uma média de mais do que um grupo epoxi vizinho por molécula e um peso epoxi equivalente de 170 a 200 e um composto tendo uma média de mais do que um grupo hidroxilo aromático por molécula em que a resina resultante tem um peso equivalente epóxido ou hidroxilo aromático de 200 a 50.000 e um peso molecular médio de 400 a 200.000; a referida composição resina aperfeiçoada contendo de 0,01 a menos de 5 por cento em peso de um solvente orgânico em relação ao peso conjunto de resina aperfeiçoada e solvente orgânico.

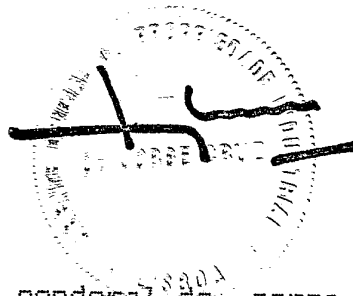


Outro aspecto do presente invento diz respeito a uma composição revestimento compreendendo a resina aperfeiçoada acima mencionada e uma quantidade de cura de um seu agente de cura apropriado.

Outro aspecto do presente invento diz respeito a um substrato revestido com a composição de revestimento acima mencionada cujo revestimento foi subsequentemente curado.

Um outro aspecto do presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição resina aperfeiçoada contendo um solvente orgânico cujo processo compreende a alimentação contínua a um extrusor dos componentes seguintes quer separadamente quer em qualquer combinação de mistura

- (A) pelo menos um composto tendo uma média de mais do que um mas não mais do que cerca de dois grupos epoxi vizinhos por molécula e tendo um peso equivalente epóxido de cerca de 170 a 200;
- (B) pelo menos um composto tendo uma média de mais do que um mas não mais do que dois grupos hidroxilo aromáticos por molécula;
- (C) uma quantidade catalítica de pelo menos um catalisador para a promoção da reacção entre os componentes (A) e (B); e
- (D) pelo menos um solvente orgânico; em que:
 - (a) os componentes (A) e (B) são empregados em quantidades tais que a resina aperfeiçoada resultante tem um peso equivalente epoxi de cerca de 200 a 50.000



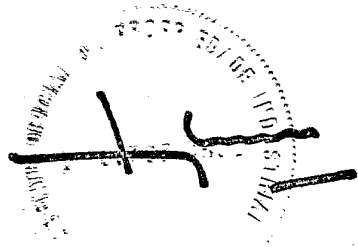
e um peso molecular médio ponderal de cerca de 400 a 200.000; e

- (b) o componente (D) é empregado numa quantidade tal que o produto resultante contém de 0,01 a menos do que 5 por cento em peso em relação ao peso conjunto dos componentes (A), (B), (C) e (D).

As composições do presente invento são preparadas por reacção de uma resina epoxi com um fenol dihidrico nas proporções próprias de modo a produzir um produto tendo um peso equivalente epoxido ou hidroxilo aromático de cerca de 200 a 50.000, de preferência de 500 a 25.000, mais preferivelmente de 700 a 10.000 e um peso molecular médio de 400 a 200.000, preferivelmente de 1.000 a 100.000, mais preferivelmente de 5.000 a 90.000. Numa execução da composição do presente invento o produto tem de preferência um peso equivalente epóxido ou hidroxilo aromático de 3.000 a 3.900 e um peso molecular médio de 13.000 a 17.000. A proporção própria depende da resina epoxi particular e do fenol dihidrico a ser utilizado; no entanto, normalmente os componentes são empregados em quantidades que fornecem uma proporção entre os grupos hidroxilo aromáticos e os grupos epóxido apropriadamente de 0,01:1 a 5:1, mais apropriadamente de 0,1:1 a 2:1, e mais apropriadamente de 0,3:1 a 1,1:1. Estas proporções são importantes para atingirmos a composição resina desejada.

A resina epoxi aperfeiçoada pode terminar em grupos epoxi ou hidroxilo ou ambos dependendo da proporção entre os grupos hidroxilo aromático e o grupo epoxi.

A reacção é apropriadamente efectuada a temperaturas de 90°C a 280°C, mais apropriadamente de 120°C a 250°C, e mais apropriadamente ainda de 170°C a 250°C, durante um tempo

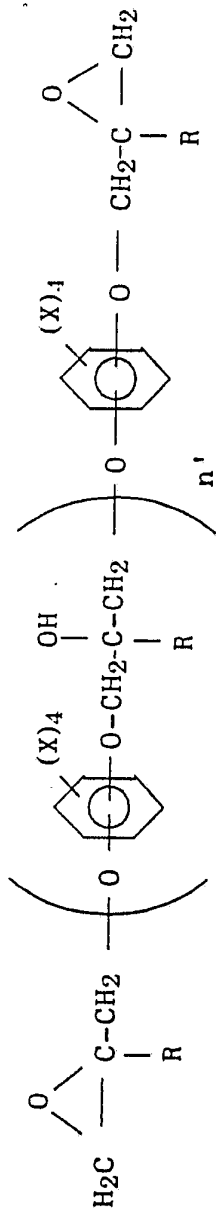


suficiente para produzir o produto desejado. As temperaturas de reacção superiores precisam de menos tempo para produzir o produto desejado do que as temperaturas de reacção inferiores. Os tempos de reacção particularmente apropriados variam entre 0,01 a 5, mais apropriadamente de 0,01 a 0,2, e mais apropriadamente ainda de 0,01 a 0,06 horas.

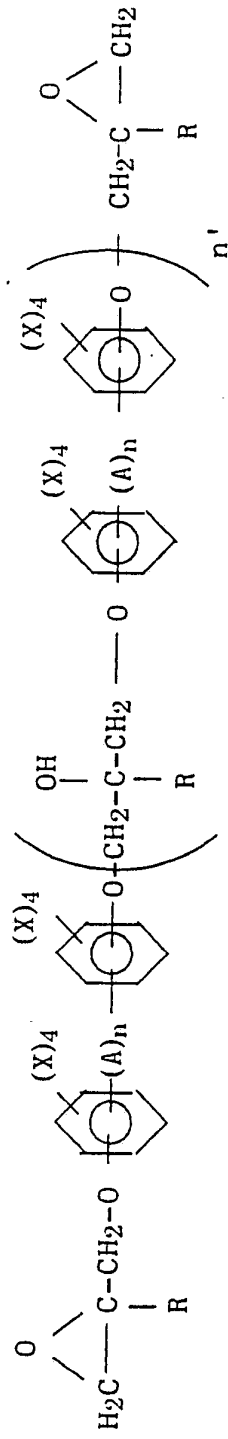
A temperaturas acima de 280°C, o produto forma geles ou decompõe-se. A temperaturas inferiores a 90°C, o produto solidifica e observam-se grandes quantidades de bisfenol residual no produto.

Os compostos apropriados tendo uma média de mais do que um grupo epoxi vizinho por molécula o qual pode ser empregado no presente invento incluem, por exemplo, os esterés glicidilo dos compostos tendo uma média de mais do que um grupo carboxilo por molécula e os éteres glicidilo dos compostos tendo uma média de mais do que um grupo hidroxilo aromático por molécula. Os éteres glicidilo particularmente apropriados incluem, por exemplo, os representados pelas fórmulas I e II seguintes:

Formula I



Formula II



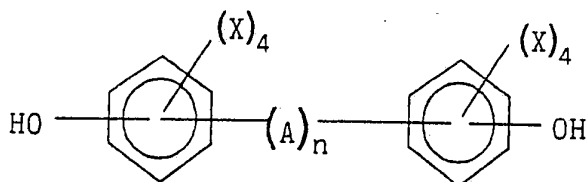
em que cada R é independentemente hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono; cada A é independentemente um grupo hidrocarbilo divalente tendo apropriadamente de 1 a 20, mais apropriadamente de 1 a 10, e mais apropriadamente de 1 a 6 átomos de carbono; cada X é independentemente hidrogénio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo apropriadamente de 1 a 20, mais apropriadamente de 1 a 10, e mais apropriadamente de 1 a 6 átomos de carbono, ou um átomo halogénio, de preferência cloro ou bromo; cada n tem independentemente um valor de zero ou 1 e n' tem apropriadamente um valor de zero a 100, mais apropriadamente de 4 a 50, e mais apropriadamente de 10 a 35.

Compostos particularmente apropriados contendo epoxi incluem, por exemplo, os éteres diglicídico de bifenol, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S, e os seus derivados halogenados, em particular os bromados.

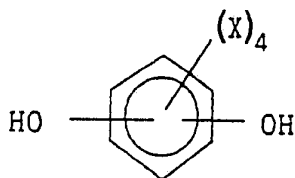
O termo "hidrocarbilo" conforme aqui empregado significa quaisquer grupos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos aril substituídos, ou grupos aromáticos alifáticos ou cicloalifáticos substituídos. Os grupos alifáticos podem ser saturados ou insaturados. Do mesmo modo, o termo "hidrocarbiloxi" significa um grupo hidrocarbilo tendo uma ligação oxigénio entre ele e o átomo de carbono ao qual está ligado.

Os compostos apropriados tendo uma média de mais do que um grupo hidroxilo aromático por molécula incluem, por exemplo, os bisfenóis representados pelas fórmulas III e IV seguintes:

Fórmula III



Fórmula IV



caracterizado pelo facto de cada um de A, X e n serem como acima definidos.

Os composros contendo grupos hidroxilo aromáticos particularmente apropriados incluem, por exemplo, bifenol, bisfenol A, bisfenol K, bisfenol S, e os seus derivados halogenados, em particular os bromados.

Os solventes apropriados que se podem empregar nas composições e processos do presente invento incluem, por exemplo, éteres glicol, alcóois, cetonas, acetatos, hidrocarbonetos aromáticos e qualquer sua combinação. Os solventes particularmente aqui empregados incluem, por exemplo, acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, alcool diacetona, éteres C₁ a C₄ alquil de mono- ou di- alquilenos glicóis tal

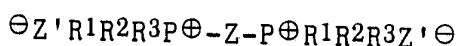


como éter n-metilico de etileno glicol, éter metilico de etileno glicol, éter n-butil de propileno glicol, éter metilico de propileno glicol, éter n-butil de dietileno glicol, éter metil de dietileno glicol, éter n-butil de dipropileno glicol, 3-metil-3-metoxi butanol, n-butanol, sec-butanol, isopropanol, acetato de butil, tolueno, xileno e qualquer sua combinação.

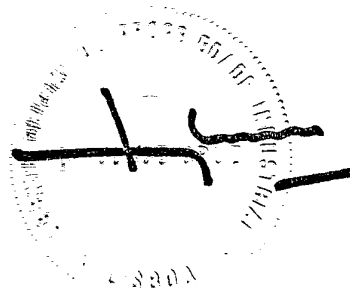
O(s) solvente(s) é (são) apropriadamente empregado(s) em quantidade(s) de 0,01 a 5, mais apropriadamente de 0,1 a 3, mais apropriadamente de 0,5 a 2, e mais apropriadamente ainda de 0,5 a 1 por cento em peso em relação ao peso conjunto da composição (componentes A, B, C e D).

Os catalisadores apropriados que se podem empregar para preparar as composições do presente invento incluem, por exemplo, compostos fosfônio tal como carboxilatos de fosfônio, complexos de carboxilato de fosfônio-ácido carboxílico, haletos de fosfônio, bicarbonatos de fosfônio, fosfatos de fosfônio e qualquer sua combinação. Tais catalisadores particularmente apropriados, incluem, por exemplo, complexo de acetato de etiltrifenilfosfônio-ácido acético, fosfato de etiltrifenilfosfônio, complexo de acetato de tetrabutilfosfônio-ácido acético, fosfato de tetrabutilfosfônio e quaisquer suas combinações.

Também apropriados são os catalisadores representados pela fórmula geral



em que cada R^1 , R^2 e R^3 é independentemente um grupo aromático ou grupo aromático substituído de maneira inerte; Z é $-(C(R^4)_2)_a-$; cada R^4 é independentemente hidrogénio ou um grupo hidrocarbilo ou um grupo hidrocarbilo inercialmente substituído contendo de 1



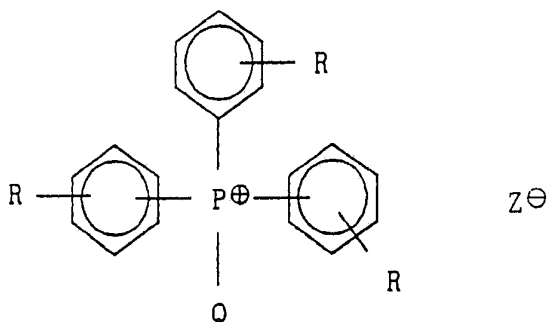
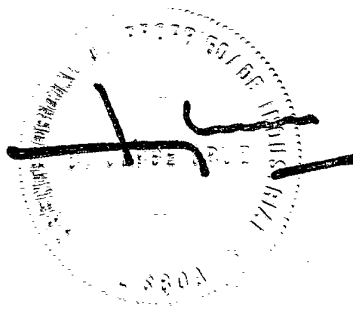
a 20, mais apropriadamente de 1 a 10, mais apropriadamente de 1 a 4 átomos de carbono; Z' é qualquer anel apropriado e a tem um valor de pelo menos 4, apropriadamente de 4 a 20, mais apropriadamente de 4 a 10, e mais apropriadamente ainda de 4 a 6. O termo "hidrocarbilo" é como acima definido. O termo "grupo hidrocarbilo substituído inerte" significa que o grupo hidrocarbilo pode conter um ou mais grupos substituintes que não entram na reação e não interferem com a reação entre o composto epoxi e o composto com o qual está a reagir. Tais grupos inertes apropriados incluem, por exemplo, $-CO-Cl$, $-C\equiv N$ e $-OH$.

O catalisador particularmente apropriado usado no presente invento, inclui, por exemplo

- tetrametileno bis(cloreto de trifenil fosfônio),
- tetrametileno bis(iodeto de trifenil fosfônio),
- tetrametileno bis(brometo de trifenil fosfônio),
- pentametileno bis(cloreto de trifenil fosfônio),
- pentametileno bis(iodeto de trifenil fosfônio),
- pentametileno bis(brometo de trifenil fosfônio),
- hexametileno bis(cloreto de trifenil fosfônio),
- hexametileno bis(iodeto de trifenil fosfônio),
- hexametileno bis(brometo de trifenil fosfônio),
- heptametileno bis(cloreto de trifenil fosfônio),
- heptametileno bis(iodeto de trifenil fosfônio),
- heptametileno bis(brometo de trifenil fosfônio),
- tetrametileno bis(complexo de acetato de trifenil fosfônio-ácido acético)
- pentametileno bis(complexo de acetato de trifenil fosfônio-ácido acético)
- hexametileno bis(complexo de acetato de trifenil fosfônio-ácido acético)
- heptametileno bis(complexo de acetato de trifenil fosfônio-ácido acético)

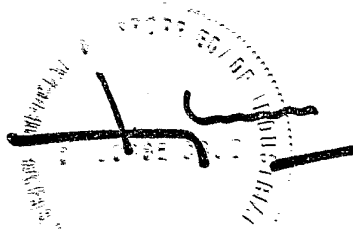
tetrametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
pentametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
hexametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
heptametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
bicarbonato de tetrametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
bicarbonato de pentametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
bicarbonato de hexametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
bicarbonato de heptametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
oxalato de tetrametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
oxalato de pentametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
oxalato de hexametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio),
oxalato de heptametileno bis(fosfato de trifenil fosfônio) e suas
combinações.

Também aqui apropriadamente empregados como catalisadores são os compostos de fosfônio os quais tem três grupos fenilo ligados ao átomo de fósforo e um grupo cicloalquilo ligado ao átomo de fósforo. Não interessa qual é a porção anião do composto fosfônio. Tais aniões particularmente apropriados incluem, por exemplo, haletos tal como cloreto, brometo ou iodeto; carboxilatos tal como formato, acetato, oxalato, trifluoroacetato, complexos de carboxilato-ácido carboxílico tal como complexo de acetato-ácido acético; bases conjugadas de ácidos inorgânicos tal como bicarbonato, tetrafluoroborato ou bifosfato; e bases conjugadas de fenóis, tal como, por exemplo, fenato ou um anião derivado de um bisfenol ou bifenol tal como, por exemplo, bisfenol A ou bisfenol F, suas combinações e análogos. Estes catalisadores cicloalquil trifenil fosfônio podem ser representados pela fórmula seguinte

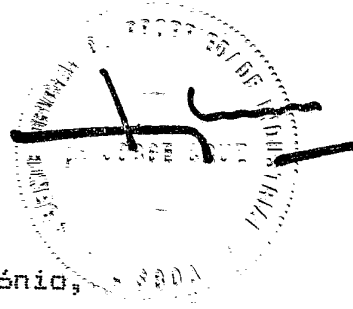


em que Q é um grupo cicloalquilo ou alquilo ou halo substituído tendo apropriadamente de 3 a 8, mais apropriadamente de 4 a 7, e mais apropriadamente ainda de 5 a 6 átomos de carbono no anel cicloalquilo; cada R é independentemente hidrogénio, um halogénio, ou um grupo hidrocarbilo tendo apropriadamente de 1 a 12, mais apropriadamente de 1 a 6, e mais apropriadamente ainda de 1 a 3 átomos de carbono; Z é um anião por exemplo, um haleto tal como um cloreto, brometo ou iodeto; um carboxilato tal como formato, acetato, oxalato, trifluoroacetato ou um complexo de carboxilato-ácido carboxílico tal como, por exemplo, o complexo de acetato-ácido acético; base conjugada de um ácido inorgânico tal como bicarbonato, tetrafluoroborato ou bifosfato e uma base conjugada de um fenol, tal como, por exemplo, um fenato ou um anião derivado de um bisfenol ou bifenol tal como, por exemplo, bisfenol A ou bisfenol F e suas combinações. Tais catalisadores particularmente apropriados incluem, por exemplo:

iodeto de ciclopropil trifenil fosfónio,
brometo de ciclopropil trifenil fosfónio,
cloreto de ciclopropil trifenil fosfónio,
acetato de ciclopropil trifenil fosfónio,

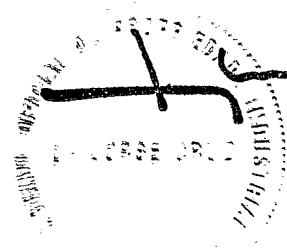


complexo de acetato de ciclopropil trifenil fosfónio-ácido acético,
fosfato de ciclopropil trifenil fosfónio,
heptanoato de ciclopropil trifenil fosfónio,
oxalato de ciclopropil trifenil fosfónio,
iodeto de ciclobutil trifenil fosfónio,
brometo de ciclobutil trifenil fosfónio,
cloreto de ciclobutil trifenil fosfónio,
acetato de ciclobutil trifenil fosfónio,
complexo de acetato de ciclobutil trifenil fosfónio-ácido acético,
fosfato de ciclobutil trifenil fosfónio,
heptanoato de ciclobutil trifenil fosfónio,
oxalato de ciclobutil trifenil fosfónio,
iodeto de ciclopentil trifenil fosfónio,
brometo de ciclopentil trifenil fosfónio,
cloreto de ciclopentil trifenil fosfónio,
acetato de ciclopentil trifenil fosfónio,
complexo de acetato de ciclopentil trifenil fosfónio-ácido acético,
fosfato de ciclopentil trifenil fosfónio,
heptanoato de ciclopentil trifenil fosfónio,
oxalato de ciclopentil trifenil fosfónio,
iodeto de ciclopropil trifenil fosfónio,
brometo de ciclopropil trifenil fosfónio,
cloreto de ciclopropil trifenil fosfónio,
acetato de ciclopropil trifenil fosfónio,
complexo de acetato de ciclopropil trifenil fosfónio-ácido acético,
fosfato de ciclopropil trifenil fosfónio,
heptanoato de ciclopropil trifenil fosfónio,
oxalato de ciclopropil trifenil fosfónio,
iodeto de ciclohexil trifenil fosfónio,



brometo de ciclohexil trifenil fosfônio,
cloreto de ciclohexil trifenil fosfônio,
acetato de ciclohexil trifenil fosfônio,
complexo de acetato de ciclohexil trifenil fosfônio-ácido acético,
fosfato de ciclohexil trifenil fosfônio,
oxalato de ciclohexil trifenil fosfônio,
iodeto de cicloheptil trifenil fosfônio,
brometo de cicloheptil trifenil fosfônio,
cloreto de cicloheptil trifenil fosfônio,
acetato de cicloheptil trifenil fosfônio,
complexo de acetato de cicloheptil trifenil fosfônio-ácido acético,
fosfato de cicloheptil trifenil fosfônio,
heptanoato de cicloheptil trifenil fosfônio,
oxalato de cicloheptil trifenil fosfônio,
iodeto de ciclooctil trifenil fosfônio,
brometo de ciclooctil trifenil fosfônio,
cloreto de ciclooctil trifenil fosfônio,
acetato de ciclooctil trifenil fosfônio,
complexo de acetato de ciclooctil trifenil fosfônio-ácido acético,
fosfato de ciclooctil trifenil fosfônio,
heptanoato de ciclooctil trifenil fosfônio,
oxalato de ciclooctil trifenil fosfônio e suas combinações.

O catalisador é empregado em qualquer quantidade a qual catalisa satisfatoriamente a reação entre o bisfenol e a resina epoxi; no entanto tais quantidades apropriadas incluem de 0,01 a 3, mais apropriadamente de 0,03 a 2, mais apropriadamente de 0,04 a 1 por cento em peso de catalisador em relação ao peso conjunto dos reagentes.



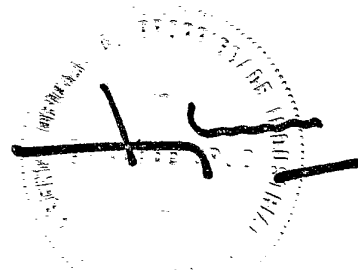
As resinas aperfeiçoadas são de preferência preparadas por um processo extrusor como descrito por Heinemeyer et al. in U. S. Patent 4.612.156. As temperaturas de reacção, tempos de reacção e proporções dos reagentes usados no extrusor são como aí descritos.

Os agentes de cura apropriados que se podem empregar nas composições de revestimento do presente invento incluem, por exemplo, resinas de fenol-aldeido resol, resinas ureia-aldeido, resinas melamina-aldeido, poliamidas, anidridos ácidos, amins primárias, secundárias e terciárias, imidazóis e guanidinas e suas combinações. Os agentes de cura particularmente apropriados incluem, por exemplo, resinas melamina formaldeido, resinas fenol-formaldeido resol, resinas ureia-formaldeido, poliamidas e quaisquer suas combinações.

Os agentes de cura são empregados em quantidades que são suficientes para curar satisfatoriamente a composição. Por exemplo, de 1 a 50, mais apropriadamente de 5 a 30, mais apropriadamente ainda de 10 a 25, moles do agente de cura por grupo epóxido são suficientes para curar a composição.

As resinas epoxi aperfeiçoadas produzidas pelo processo do presente invento podem ser formadas em qualquer forma desejada após saírem do extrusor por qualquer meio apropriado. Por exemplo, a resina pode ser talhada em granulos; flokulada em flóculos; moída em particulas; formada em folhas, pastilhas, ou filmes; ou qualquer sua combinação.

Além da resina epoxi aperfeiçoada, o solvente e os agentes de cura, as composições revestimento do presente invento podem conter, corantes, agente de controlo de caudal, agentes



niveladores e outros aditivos tal como agentes de enchimento, pigmentos e antioxidantes.

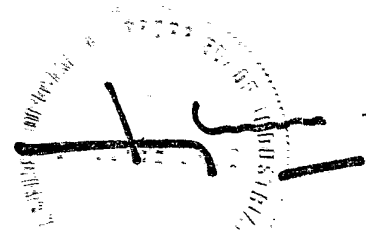
Estes aditivos adicionais são empregados numa quantidade funcionalmente equivalente, isto é, uma quantidade que é própria para produzir o efeito desejado.

As composições revestimento do presente invento podem ser aplicadas aos substratos tal como estanho, aço, alumínio, madeira, plástico e papel.

Os exemplos seguintes são ilustrativos do invento, mas não devem ser entendidos como limitando de qualquer maneira o seu âmbito.

Descrição do Extrusor

O reactor-extrusor usado nos Exemplos seguintes foi um Werner-Pfleiderer ZSK-30, extrusor de co-rotação de parafuso gêmeo, de entrelaçamento total. O tubo de extrusão tem 1140 milímetros de comprimento excluindo a matriz. O tubo de extrusão tinha um diâmetro interno de 30 milímetros tornando a proporção entre o comprimento e o diâmetro de 38/1. O tubo era formado por 12 partes e duas placas de guiamento. Nas 12 partes, havia uma parte de alimentação; tres partes que podem ser usadas como aberturas de vácuo ou respiração, aberturas de injeção ou obturadas para se tornarem partes inteiriças, e oito partes inteiriças. A configuração em tubo usada neste processo era uma parte da abertura de alimentação, parte da abertura de respiração, uma parte inteiriça, placa de guiamento, sete partes inteiriças, duas partes de abertura de respiração obturada, placa de guiamento, e parte da matriz. Havia quatro partes de mistura intensiva projectadas nos parafusos as quais tinham 1154



milímetros de comprimento excluindo as pontas. Deve notar-se que os parafusos se estendem para lá da parte da matriz do tubo. O tubo foi dividido em seis zonas de aquecimento e de arrefecimento com excepção da parte da abertura de alimentação a qual foi individualmente arrefecida. A sexta zona incluía a parte da matriz do tubo. As zonas foram electricamente aquecidas e arrefecida a água. Usamos um controlador de temperatura para controlar a temperatura de cada zona do tubo. Medimos a temperatura de fusão na sexta secção do tubo e na da matriz.

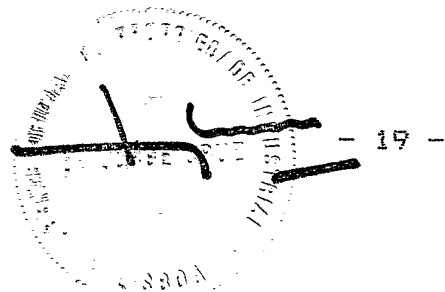
Adesão Húmida e Seca

Testamos os revestimentos para a adesão húmida e seca sob condições húmidas e secas, usando o teste T-peel ASTM D 1876 (1978). Efectuamos um teste de adesão húmida sobre painéis de teste por imersão inicial dos painéis de teste em água a 90°C durante quatro dias e a seguir efectuamos o teste T-peel. Efectuamos um teste de adesão seca sobre os painéis de teste sem imersão dos painéis de teste em água a 90°C.

EXPERIENCIA COMPARATIVA A

1. Preparação da resina epoxi aperfeiçoada na ausência de solvente.

O éter diglicidilo de bisfenol A tendo um peso epóxido equivalente (EEW) de 189,18 e p,p'-bisfenol A alimentou um extrusor numa proporção equivalente de grupos epóxido e de grupos hidroxil fenólicos de 1,0308:1,000. Juntamos simultaneamente os materiais à parte da abertura de alimentação. Os materiais alimentaram em conjunto a abertura de alimentação e adicionamos separadamente 1 miliequivalente de complexo de acetato de etil trifenil fosfónio-ácido acético por equivalente de bisfenol A à



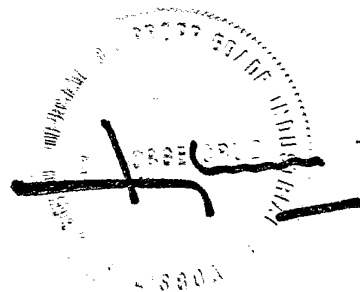
porta de alimentação. O catalisador foi empregado na forma de uma solução a 70 por cento em metanol. A carga do extrusor era a seguinte:

resina epoxi: 12,55 lbs por hora, 0,0663 lb. equivalente
(5,70 kg/hora, 30,13 g equivalente);

bisfenol A: 7,33 lbs por hora, 0,0643 lb. equivalente
(3,33 kg/hora, 29,23 g equivalente);

catalisador
ativo: 28,9 gramas por hora, 0,000155 lb.
equivalente (0,071 g equivalente).

A resina epoxi líquida foi alimentada a partir de um vaso aquecido a 65°C. A temperatura de fusão foi controlada a 65°C para facilitar a bombagem. O bisfenol A foi alimentado a partir de acumulador de fusão o qual foi controlado a 170°C. As duas matérias primas alimentaram a seção da abertura de alimentação do extrusor (ver descrição do extrusor). O catalisador alimentou separadamente a seção da abertura de alimentação ou foi misturado com a resina líquida imediatamente antes da abertura de alimentação do extrusor. As várias zonas de aquecimento foram controladas para manter a fusão abaixo de 200°C e controlamos o ritmo de alimentação e a velocidade do parafuso para obtermos um tempo de residência médio no extrusor de 2,5 a 3,5 minutos. O material foi recolhido em folhas finas, arrefecido em ar, e moído em pó. Preparamos uma solução por mistura desta resina epoxi aperfeiçoada com uma mistura solvente orgânica de tal modo que a solução contém 30 partes em peso (pbw) de resina aperfeiçoada e 70 pbw da mistura solvente orgânica. O solvente orgânico pode ser, por exemplo, uma mistura de um éter n-butil etileno glicol tal como DowanolTM EB (25 por cento), acetato de



2-etoxi etilo (25 por cento), xileno (25 por cento) e isobutanol (25 por cento).

2. Preparação da Composição Revestimento.

Preparamos um revestimento por mistura dos componentes seguintes:

30 pbw da resina aperfeiçoada preparada na Experiencia Comparativa A-1.

70 pbw de uma composição solvente orgânico como descrito na Experiencia Comparativa A-1.

A mistura anterior foi aquecida durante 4 horas a uma temperatura de 110°C. Após arrefecimento à temperatura ambiente, a composição de revestimento resultante foi aplicada a painéis de aço sem estanho e curada num forno a 210°C durante 15 minutos. Os painéis assim revestidos são a seguir cortados em tiras de 5 mm de largura e entre cada par de tiras colocamos 12 fitas de NylonTM com 0,08 mm de espessura. Cada par de tiras foi a seguir revestido por aquecimento sob uma pressão de 150 psig (1.034,22 kPa) a uma temperatura de cerca de 205°C durante 0,5 minutos. Os painéis foram a seguir testados em relação à sua adesão húmida e seca e obtemos um valor médio. Os resultados são apresentados na Tabela I.

EXPERIENCIA COMPARATIVA B

1. Descrição da resina epoxi comercialmente disponível.

Avaliamos uma resina EpikoteTM 1009 (Shell Chemical Company), um éter diglicidilo de bisfenol A tendo um EEW de 2.700



e 17.000 de peso molecular médio.

Preparamos uma solução por mistura desta resina epoxi com uma mistura solvente orgânica como na Experiencia Comparativa A de tal modo que a solução resultante contem 30 pbw de resina epoxi e 70 pbw da mistura solvente orgânica.

2. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito no Exemplo Comparativo A-2. As propriedades do revestimento preparado a partir da resina epoxi comercial produzida na Experiencia Comparativa B são apresentadas na Tabela I.

EXPERIENCIA COMPARATIVA C

1. Descrição da resina epoxi comercialmente disponível.

Avaliamos uma resina, um éter diglicidilo de bisfenol A preparado por um processo solução (ver a Patente U. S. No. 4.596.861) produzida pela Dow Chemical Company e designada por SD669MS40. Esta resina epoxi continha 40 por cento em peso de resina epoxi e 60 por cento em peso de solvente orgânico.

Preparamos uma solução por mistura desta resina epoxi com uma mistura solvente orgânico como no Exemplo Comparativo A de tal modo que a solução resultante contem 30 pbw de resina epoxi e 70 pbw da mistura solvente orgânico.

2. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito no Experiencia

Comparativo A-2. As propriedades do revestimento preparado a partir da resina epoxi comercial produzida na Experiencia Comparativa C são apresentadas na Tabela I.

Exemplo 1

A. Preparação de resina epoxi aperfeçoada na presença de 1 por cento em peso de solvente.

Carregamos éter diglicidilo de bisfenol A tendo um EEW de 187,9 e p,p-bisfenol A no extrusor numa relação molar entre a resina epoxi e o bisfenol A de 1,0805:1,0000. O processo usado na Experiencia Comparativa A foi o seguido neste Exemplo. Os materiais foram carregados em conjunto na abertura de alimentação e juntamos separadamente à abertura de alimentação 55,32 miliequivalentes/hora do catalisador complexo de acetato de etil trifenil fosfônio-ácido acético por equivalente de bisfenol A e 90,72 g/hora de solvente éter n-butyl etileno glicol. O catalisador foi empregado na forma de uma solução a 70 por cento em metanol e juntamos o solvente éter n-butyl etileno glicol à solução de catalisador de modo a obtermos o nivel desejado no produto resina epoxi final. A solução de catalisador foi preparada por adição de 90,72 g de éter n-butyl etileno glicol a 32,40 g de 70 por cento de complexo acetato de etil trifenil fosfônio-ácido acético em metanol para obtermos 1,0 por cento de éter n-butyl etileno glicol no produto final. A carga para o extrusor foi a seguinte:



resina epoxi: 12,81 lbs por hora, 0,068 lb. equivalente
(5,82 kg/hora, 30,98 g equivalente);

bisfenol A: 7,19 lbs por hora, 0,631 lb. equivalente
(3,268 kg/hora, 28,67 g equivalente);

catalisador
activo: 22,68 gramas por hora, 0,0001219 lb.
equivalente (0,0553 g equivalente); e

solvente : 90,72 gramas por hora, 0,00169 lb.
equivalente (0,768 equivalente).

Preparamos uma solução por mistura desta resina epoxi aperfeiçoada com uma mistura solvente orgânico como no Exemplo Comparativo A de tal modo que a solução resultante contem 30 partes em peso (pbw) de resina aperfeiçoada e 70 pbw da mistura solvente orgânico.

B. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito no Exemplo Comparativo A-2. As propriedades do revestimento preparado a partir da resina epoxi comercial produzida no Exemplo 1 são apresentadas na Tabela I.



Exemplo 2

A. Preparação de resina epoxi aperfeiçoada na presença de 0,5 por cento em peso de solvente.

Carregamos éter diglicidilo de bisfenol A tendo um EEW de 188,1 e p,p-bisfenol A no extrusor numa relação molar entre a resina epoxi e o bisfenol A de 1,081:1,000. O processo usado na Experiencia Comparativa A foi o seguido neste Exemplo. A solução de catalisador neste Exemplo é a mesma que no Exemplo 2 excepto que o nível de éter n-butil etileno glicol é de 0,5 por cento em vez de 1,0 por cento. A carga para o extrusor foi a seguinte:

resina epoxi: 12,815 lbs por hora, 0,068 lb. equivalente
(5,825 kg/hora, 30,97 g equivalente);

bisfenol A: 7,185 lbs por hora, 0,063 lb. equivalente
(3,266 kg/hora, 28,65 g equivalente);

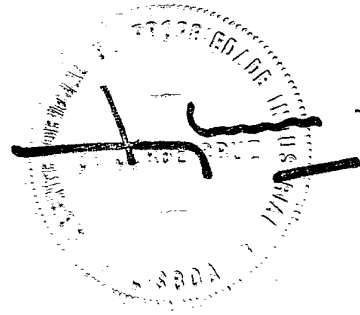
catalisador

activo: 8,16 gramas por hora, 0,00044 lb.
equivalente (0,0199 g equivalente); e

solvente : 45,36 gramas por hora, 0,0008 lb.
equivalente (0,384 equivalente).

B. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito no Experiencia Comparativa A-2. As propriedades do revestimento preparado a partir da resina epoxi comercial produzida no Exemplo 2 são apresentadas na Tabela I.



Exemplo 3

A. Preparação de resina epoxi aperfeiçoada na presença de 3 por cento em peso de solvente.

Carregamos éter diglicidilo de bisfenol A tendo um EEW de 188,1 e p,p-bisfenol A no extrusor numa relação molar entre a resina epoxi e o bisfenol A de 1,081:1,000. O processo usado na Experiência Comparativa A foi o seguido neste Exemplo. A solução de catalisador neste Exemplo é a mesma que no Exemplo 1 excepto que o nível de éter n-butil etileno glicol é de 3,0 por cento em vez de 1,0 por cento. A carga para o extrusor foi a seguinte:

resina epoxi: 12,815 lbs por hora, 0,068 lb. equivalente
(5,825 kg/hora, 30,97 g equivalente);

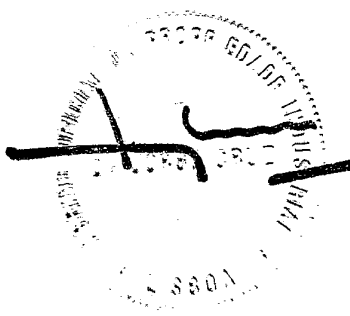
bisfenol A: 7,185 lbs por hora, 0,063 lb. equivalente
(3,266 kg/hora, 28,65 g equivalente);

catalisador
activo: 13,608 gramas por hora, 0,000073 lb.
equivalente (0,033 g equivalente); e

solvente : 272,16 gramas por hora, 0,0051 lb.
equivalente (2,303 equivalente).

B. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito na Experiência Comparativa A-2. As propriedades do revestimento preparado a partir da resina epoxi comercial produzida no Exemplo 3 são apresentadas na Tabela I.



Exemplo 4

A. Preparação de resina epoxi aperfeiçoada na presença de 4,5 por cento em peso de solvente.

Carregamos éter diglicidilo de bisfenol A tendo um EEW de 188,1 e p,p-bisfenol A no extrusor numa relação molar entre a resina epoxi e o bisfenol A de 1,0829:1,0000. O processo usado na Experiencia Comparativa A foi o seguido neste Exemplo. A solução de catalisador neste Exemplo é a mesma que no Exemplo 2 excepto que o nível de éter n-butyl etileno glicol (solvente) é de 4,5 por cento em vez de 1,0 por cento. A carga para o extrusor foi a seguinte:

resina epoxi: 12,826 lbs por hora, 0,068 lb. equivalente
(5,83 kg/hora, 30,929 g equivalente);

bisfenol A: 7,179 lbs por hora, 0,0630 lb. equivalente
(3,263 kg/hora, 28,56 g equivalente);

catalisador
activo: 13,608 gramas por hora, 0,000073 lb.
equivalente (0,033 g equivalente); e

solvente : 408,24 gramas por hora, 0,00755 lb.
equivalente (3,45 equivalente).

B. Preparação da Composição de Revestimento.

Preparamos um revestimento como descrito na Experiencia Comparativa A-2. As propriedades do revestimento preparado a

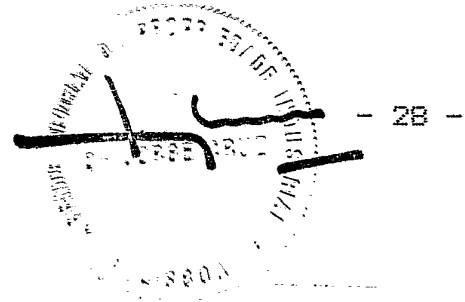


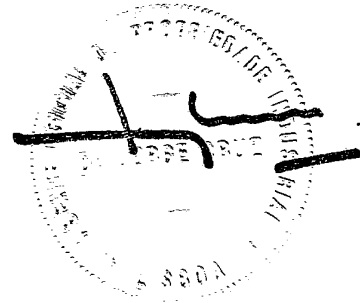
partir da resina epoxi comercial produzida no Exemplo 4 são apresentadas na Tabela I.

Quadro 1

Exemplo ou Experiência Comparativa	Solvente Orgânico (%)	LEW	Mw	Adesão			
				Seco		Húmido	
				lbs/5 mm	kg/5 mm	lbs/5 mm	kg/5 mm
Exemplo 1	1.0	3,630	15,380	6.8	6.8	8.8	4.2
Exemplo 2	0.5	3,760	16,030	7.0	7.0	8.1	3.9
Exemplo 3	3.0	3,695	15,410	6.8	6.8	8.8	4.2
Exemplo 4	4.5	3,697	14,840	6.0	6.0	10.1	4.6
Experiência Comparativa*	0.0	3,440	15,750	7.0	7.0	7.3	3.3
Experiência Comparativa*	0.0	2,700	17,000	7.0	7.0	6.6	3.0
Experiência Comparativa*	---	3,550	15,800	6.8	6.8	8.1	3.9

* Não é um exemplo do presente invento





REIVINDICAÇÕES:

1ª.- Processo para a preparação de uma composição resina aperfeiçoada contendo um solvente orgânico caracterizado pela alimentação contínua a um extrusor dos componentes seguintes quer separadamente ou em qualquer sua combinação de mistura

(A) pelo menos um composto tendo uma média de mais do que um mas não mais do que dois grupos epoxi vizinhos por molécula e tendo um peso equivalente epóxido de cerca de 170 a 200;

(B) pelo menos um composto tendo uma média mais do que um mas não mais do que dois grupos hidroxilo aromáticos por molécula;

(C) pelo menos um catalisador para promover a reacção entre os componentes (A) e (B); e

(D) pelo menos um solvente orgânico; em que

(a) os componentes (A) e (B) são empregados em quantidades tais que a resina aperfeiçoada resultante tem um peso equivalente epoxi de cerca de 200 a 50.000 e um peso molecular médio ponderal de cerca de 400 a 200.000; e

(b) o componente (D) é empregado numa quantidade tal que o produto resultante contem de 0,01 a menos do que 5 por cento em peso em relação ao peso conjunto dos componentes (A), (B), (C) e (D).

2ª.- Processo de acordo com a Reivindicação 1 caracterizado pelo facto da referida resina aperfeiçoada resultar da



reação de um composto tendo uma média de mais do que um, mas não mais do que dois grupos epóxido vizinhos por molécula com um composto tendo uma média de mais do que um, mas não mais do que dois grupos hidroxilo aromático por molécula em quantidades que fornecem uma proporção de grupos hidroxilo aromático por grupo epóxido de 0,01:1 a 5:1, e em que o referido solvente orgânico é um éter glicol, álcool, cetona, acetato, hidrocarboneto aromático ou suas combinações.

3a.- Processo de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado pelo facto do referido composto tendo uma média de mais do que um, mas não mais do que dois grupos epóxido vizinhos por molécula ser um éter diglicidílico de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S ou um éter diglicidílico de quaisquer tais bisfenóis substituídos com um ou mais substituintes seleccionados entre bromo ou um grupo alquilo inferior, ou qualquer sua combinação; e tendo o referido composto uma média de mais do que um, mas não mais do que dois grupos hidroxilo aromáticos por molécula bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S ou qualquer de tais bisfenóis substituídos com um grupo substituinte seleccionado entre bromo ou um grupo alquilo inferior, ou qualquer sua combinação; e em que o referido solvente orgânico é acetona metil etil cetona, metil isobutil cetona, metil amil cetona, álcool diacetona, éter metílico de dipropileno glicol, 3-metil-3-metoxi butanol, n-butanol, sec-butanol, isopropanol, acetato de butilo, tolueno, xileno, ou qualquer sua combinação.

4a.- Processo para a preparação de uma composição resina aperfeiçoada de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por se partir de um composto tendo uma média de mais do que um grupo epóxido vizinho por molécula e um peso equivalente epóxido de 170 a 200 e um composto tendo uma média de mais do que um grupo hidroxilo aromático por molécula em que a

resina aperfeiçoada resultante tem um peso equivalente epóxido ou aromático de 200 a 50.000 e um peso molecular médio de 400 a 200.000; contendo a referida composição resina epoxi aperfeiçoada de 0,01 a menos do que 5 por cento em peso de um solvente orgânico em relação ao peso conjunto de resina epoxi e de solvente orgânico.

5a.- Processo para a preparação de uma composição de revestimento caracterizado por se incluir na referida composição uma resina aperfeiçoada preparada de acordo com as reivindicações anteriores e um seu agente de cura apropriado.

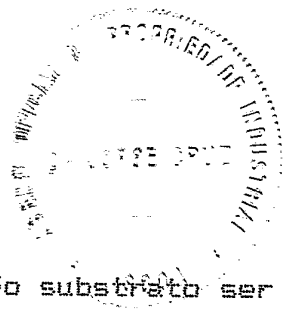
6a.- Processo de acordo com a Reivindicação 5 caracterizado pelo facto do referido agente de cura ser uma resina fenol-aldeido resol, uma resina ureia-aldeido, uma resina melamina-aldeido, uma poliamida, um anidrido ácido, uma amina primária, uma amina secundária ou uma amina terciária, uma imidazol, uma guanidina, ou qualquer sua combinação.

7a.- Processo de acordo com a Reivindicação 6, caracterizado pelo facto do referido agente de cura ser uma resina melamina-formaldeido, uma resina fenol-formaldeido resol, uma resina ureia-formaldeido, uma poliamida, ou qualquer sua combinação.

8a.- Substrato caracterizado por ser revestido com uma composição de revestimento preparada de acordo com as reivindicações 5, 6 ou 7 cujo revestimento foi subsequentemente curado.

9a.- Substrato revestido de acordo com a Reivindicação

ELMO * 2



É caracterizado pelo facto do referido substrato ser estanho ou aço.

Lisboa, 21 de Agosto de 1990

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA