

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.541

REQUERENTE: THE DOW CHEMICAL COMPANY, norte-americana,
industrial, com sede em 2030 DOW CENTER,
Abbott Road, Midland, Michigan 48640 -USA

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES
EPOXI AVANÇADAS, DE COMPOSIÇÕES CURÁVEIS
E DE PRODUTOS CURADOS"

INVENTORES: DUANE S. TREYBIG; DAVID S. WANG; PONG S.
SHEIH; LOAN A. HO.

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

ESTADOS UNIDOS DA AMERICA DO NORTE, em 21 de Novembro de
1990, sob o No.616,506

THE DOW CHEMICAL COMPANY
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES EPOXI AVANÇADAS, DE
COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E DE PRODUTOS CURADOS"

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições, que consiste na reacção de (A) uma composição avançada resultante da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol di-hídrico; (B) facultativamente um fenol mono-hídrico; (C) um composto contendo fósforo; e (D) facultativamente uma base.

Estas composições podem ser curadas com agentes de cura que reagem com grupos hidroxilo alifáticos.

O presente invento refere-se a composições avançadas preparadas a partir de poliepoxydos e de fenóis dihidricos; com composições curáveis contendo estas composições avançadas e com produtos curados preparados a partir destas composições curáveis.

As resinas epoxy têm sido utilizadas em composições de revestimento desde há muitos anos. Têm sido quase exclusivamente aplicadas sob a forma de revestimentos em pó ou sob a forma de soluções de solvente orgânico. Devidos a problemas ambientais, tem havido uma tendência para diminuir a quantidade de solventes orgânicos nos revestimentos aplicados por pulverização, mergulho, electrodeposição, cilindragem, ou revestimento por fluxo.

Foi feita uma tentativa na área dos revestimentos de éster de fosfato epoxy tal como é apresentado por Martin na Patente dos E.U.A. No. 4-164.487, Campbell et al. em Patente dos E.U.A. 4.397.970 e Ring et al. na Patente dos E.U.A. No. 4.508.765. Embora os revestimentos oferecidos por Martin, Campbell et al. e Ring et al. reduzam ou eliminem a utilização de solventes orgânicos em composições de revestimento aplicadas líquidas pela utilização de revestimentos contendo água utilizando composições epoxy miscíveis com a água ou solúveis na água, os revestimentos resultantes devem ser objecto de uma melhoria de algumas das suas propriedades tais como o aspecto após serem submetidos a tratamentos de pasteurização e a resistencia ao impacto tal como é evidenciado pelas propriedades de impacto reverso e a flexibilidade tal como é evidenciado pela flexão em T. Quanto mais elevado for o valor do impacto reverso do revestimento, tanto melhor serão as características de resistencia ao impacto do revestimento. Quanto mais baixo for o valor da flexão em T do revestimento, tanto melhor serão as características de flexibilidade do revestimento.

Será assim desejável ter à disposição, revestimentos líquidos à base de epoxi que tenham: (a) quantidades reduzidas de solventes orgânicos, ou (b) uma melhoria numa ou mais das suas propriedades térmicas ou físicas, particularmente resistência em relação ao aspecto, resistência ao impacto reverso e flexibilidade em relação à flexão em T.

Um aspecto do presente invento refere-se a uma composição caracterizada pela reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicérido epoxidizado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidizado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol dihídrico; com (2) um fenol dihídrico; e (B) facultativamente um fenol monohídrico.

Um outro aspecto do presente invento refere-se a uma composição caracterizada pela reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicérido epoxidizado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidizado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol dihídrico; com (2) um fenol dihídrico; (B) facultativamente um fenol monohídrico; e (C) um composto contendo fósforo.

Um outro aspecto do presente invento refere-se a composições contendo solvente orgânico caracterizadas pelas

composições atrás mencionadas dissolvidas num ou mais solventes orgânicos.

Um outro aspecto do presente invento refere-se a uma composição caracterizada pela reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicérido epoxidizado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidizado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol dihidrico; com (2) um fenol dihidrico; (B) facultativamente um fenol monohidrico; (C) um composto contendo fósforo; e (D) uma base.

Um outro aspecto do presente invento refere-se a composições curáveis contendo água caracterizadas pelas composições atrás mencionadas dispersas ou dissolvidas em água.

Ainda um aspecto do presente invento refere-se a composições curáveis caracterizadas por (I) uma composição compreendendo a reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicérido epoxidizado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidizado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol dihidrico; com (2) um fenol dihidrico; (B) facultativamente um fenol monohidrico; (C) um composto contendo fósforo; e (II) uma quantidade de cura de um agente de cura apropriado para o componente (I).

Ainda um aspecto do presente invento refere-se a composições curáveis contendo solvente orgânico caracterizadas pelas composições atrás mencionadas dissolvidas em um ou mais solventes orgânicos.

Ainda um aspecto do presente invento refere-se a composições curáveis caracterizadas por (I) uma composição compreendendo a reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicérido epoxidizado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidizado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaiquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol dihidrico; com (2) um fenol dihidrico; (B) facultativamente um fenol monohidrico; (C) um composto contendo fósforo; (D) uma base; e (II) uma quantidade de cura de um agente de cura apropriado para o componente (I).

Um outro aspecto do presente invento refere-se a composições curáveis contendo água caracterizadas pelas composições atrás mencionadas dispersas ou dissolvidas em água.

Ainda um aspecto do presente invento diz respeito a produtos caracterizados por cura das composições curáveis atrás mencionadas.

Ainda um outro aspecto do presente invento diz respeito a artigos caracterizados por serem revestidos com as composições curáveis atrás mencionadas que foram curadas subsequentemente a serem aplicadas como revestimento aos referidos artigos.

O presente invento proporciona revestimentos à base de epoxi líquidos que apresentam melhorias numa ou mais propriedades térmicas, mecânicas ou físicas, particularmente uma melhoria numa ou mais das suas propriedades seleccionadas de entre resistencia do aspecto, resistencia ao impacto reverso e flexibilidade em relação à flexão em T.

A expressão "fenol dihidrico" significa qualquer composto que tenha uma média de 2 grupos hidroxilo aromático por molécula.

A expressão "fenol monohidrico" significa qualquer composto que contenha apenas um grupo hidroxilo aromático por molécula.

A expressão "contendo água" significa que a composição de resina é miscível, solúvel ou dispersível em água.

PREPARAÇÃO DE COMPOSIÇÕES DE RESINA AVANÇADA

As composições de resina avançada utilizadas no presente invento podem ser preparadas fazendo reagir o fenol polihidrico com o composto contendo epoxi na presença de um catalisador apropriado a uma temperatura variando entre 90°C e 280°C, de preferência entre 120°C e 250°C, com maior preferência entre 150°C e 240°C, durante um período de tempo suficiente para completar a reacção de avanço, usualmente entre 0,025 e 48, de preferência entre 0,3 e 12, com maior preferência entre 0,5 e 8 horas.

A temperaturas abaixo de 90°C, ocorre pouca ou nenhuma reacção.

A temperaturas acima de 280°C, ocorre a gelificação da mistura de reacção ou a decomposição.

O composto contendo epóxido e o fenol polihídrico são utilizados em quantidades que proporcionam uma relação de grupo hidroxilo fenólico por grupo epóxido variando entre 0,01:1 e 5:1, de preferência entre 0,1:1 e 2:1, com maior preferência entre 0,3:1 e 1,1:1.

Quando a relação dos grupos hidroxilo fenólico por grupo epóxido é inferior a 1:1, a resina avançada resultante é predominantemente terminada em grupos epoxi. Quando a relação dos grupos hidroxilo fenólico por grupo epóxido é superior a 1:1, a resina avançada resultante é predominantemente terminada em grupos hidroxilo fenólicos. Quando a relação dos grupos hidroxilo fenólico por grupo epóxido é substancialmente 1:1, a resina avançada resultante é terminada ao acaso quer nos grupos epoxi quer nos grupos hidroxilo fenólico.

As resinas epoxi avançadas são reagidas facultativamente com um fenol monohídrico ou a resina epoxi avançada é preparada na presença de um fenol monohídrico.

O fenol monohídrico é utilizado de modo a controlar a quantidade de grupos epóxido disponíveis para reacção com o composto de fósforo. Quando uma molécula de resina epoxi contendo três ou mais grupos epóxido é feita reagir com um composto de fósforo, pode resultar ou produto de elevada viscosidade ou uma gelificação. A reacção de uma resina epoxi contendo três ou mais grupos epóxido por molécula com um fenol monohídrico reduz a quantidade de grupos epóxido disponíveis para reacção com os compostos de fósforo, reduzindo desse modo desejavelmente a viscosidade ou evitando a gelificação.

O fenol monohídrico é utilizado em quantidades que proporcionam uma relação de grupos hidroxilo fenólico por grupo epóxido entre 0:1 e 0,96:1, de preferência entre 0,5:1 e 0,96:1, com maior preferência entre 0,75:1 e 0,96:1.

O composto de fósforo é feito reagir com a resina epoxi avançada a temperaturas variando entre 25°C e 160°C, de preferência entre 70°C e 135°C, com maior preferência entre 100°C e 125°C durante um período de tempo suficiente para completar a reacção, usualmente entre 0,02 e 48, de preferência entre 0,5 e 6, com maior preferência entre 0,5 e 2 horas.

A temperaturas abaixo de 25°C, a reacção é demasiadamente lenta para que seja prática.

A temperaturas acima de 160°C, reacções secundárias (tais como entre um meio de reacção alcool e o ácido fosfórico) ocorrem prejuizos em relação à utilização dos produtos finais como revestimento.

O composto de fósforo é utilizado em quantidades que proporcionam uma relação de moles de composto de fósforo por equivalente epóxido entre 0,02:1 e 0,7:1, de preferência entre 0,05:1 e 0,4:1, com maior preferência entre 0,08:1 e 0,25:1.

Quando o composto de fósforo é utilizado em quantidades que resultem numa relação de moles de composto de fósforo por grupo epóxido inferior a 0,02:1, resultam usualmente dispersões de éster de fosfato contendo água instáveis.

Quando o composto de fósforo é utilizado em quantidades que resultem numa relação de moles de composto de fósforo por

grupo epóxido superior a 0,7:1, as propriedades do produto resina não curado ou curado são usualmente indesejáveis.

O composto de fósforo forma os mono-, di- e triésteres com a resina epoxi. Se desejado, pode ser utilizada água de modo a hidrolisar os di- e triésteres dando origem ao monoéster. Também, uma quantidade suficiente de água pode também ser utilizada de modo a hidrolisar alguns ou todos os grupos epóxido a fim de formar grupos α -glicólicos. A água é feita reagir a uma temperatura variando entre 90°C e 150°C, de preferência entre 90°C e 130°C, com maior preferência entre 115°C e 125°C durante um período de tempo suficiente para completar a reacção, usualmente entre 0,05 e 10, de preferência entre 1 e 5, com maior preferência entre 1 e 2 horas.

A quantidade de água utilizada nos passos de hidrólise varia entre zero e 3, de preferência entre 1 e 2 partes em peso por cem partes em peso (phr) de resina.

Catalisadores apropriados que podem ser utilizados para catalisar a reacção entre um grupo hidroxilo fenólico e um grupo epóxido vicinal incluem, por exemplo, aminas terciárias tais como, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, 2-metilimidazole, N-metilmorfolina, ou qualquer sua combinação; compostos de amónio quaternário tais como cloreto de benzil trimetil amónio, cloreto de tetrabutilamónio, ou qualquer sua combinação; fosfinas tais como trifenilfosfina, tributilfosfina, trilaurilfosfina, triclorobutilfosfina, trinaftilfosfina, ou qualquer sua combinação; e compostos de fosfónio tais como, cloreto de etiltrifenilfosfónio, brometo de etiltrifenilfosfónio, iodeto de etiltrifenilfosfónio, fosfato de etiltrifenilfosfónio, complexo acetato de etiltrifenilfosfónio·ácido acético, cloreto de tetrabutilfosfónio, brometo de tetrabutilfosfónio, iodeto de tetrabutilfosfónio,

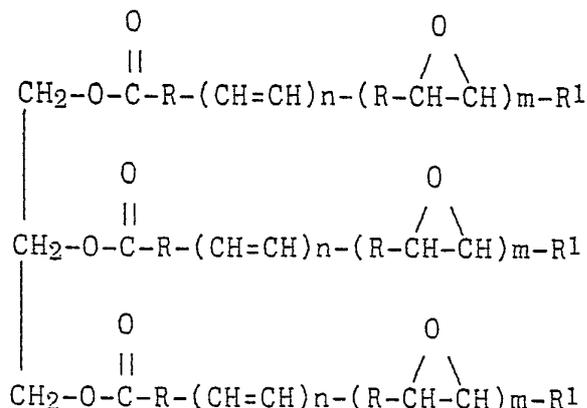
fosfato de tetrabutílfosfônio, complexo acetato de tetrabutílfosfônio·ácido acético, tetrabromobisfenato de butíltrifenílfosfônio, bisfenato de butíltrifenílfosfônio, bicarbonato de butíltrifenílfosfônio, ou qualquer sua combinação; hidróxidos de metal alcalino tais como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, ou qualquer sua combinação.

Estes catalisadores são utilizados em quantidades catalíticas e a quantidade particular depende dos reagentes particulares e do catalisador a serem utilizados. Contudo, usualmente a quantidade varia entre 0,0001 e 10, de preferência entre 0,05 e 1, com maior preferência entre 0,1 e 0,5 por cento em peso tendo como base o peso da resina epoxi.

TRIGLICÉRIDOS EPOXIDIZADOS DE ÁCIDOS GORDOS

Triglicéridos epoxidizados apropriados de ácidos gordos que podem ser aqui utilizados incluem os que contêm uma média de mais de um grupo epóxido por molécula. Estes triglicéridos epoxidizados de ácidos gordos podem ser representados pela fórmula I que se segue

Formula I



onde R é um grupo hidrocarboneto alifático ou cicloalifático saturado ou não saturado ou um grupo hidrocarboneto alifático ou cicloalifático substituído com hidróxi tendo 1 a 30, de preferência 1 a 10 átomos de carbono; cada R¹ é independentemente hidrogênio, grupos alquilo, alqueno, alquilo substituído com hidróxi ou alqueno substituído com hidróxi tendo de 1 a 20, de preferência de 1 a 10, com maior preferência de 1 a 6, átomos de carbono; n é 0 a 2; e m é 0 a 5 com a condição de todos os três m's na estrutura anterior não serem 0 ao mesmo tempo.

Os triglicéridos epoxidizados de ácido gordos são preparados epoxidizando os grupos de olefina reactiva dos óleos triglicéridos que ocorrem naturalmente. O grupo olefina pode ser epoxidizado com qualquer número de perácidos, especialmente ácido perbenzoico, peracético, m-cloroperbenzoico e trifluoroperacético tal como é descrito em "Advanced Organic Chemistry" 2nd Edition por Jerry March, McGraw-Hill Book Company, 1977, p. 750 e na Patente dos E.U.A. No. 3.488.404 por Phillio Parker todos eles aqui incorporados como referências. O grupo olefina pode também ser epoxidizado com peróxido de hidrogênio muito diluído na presença da associação de dois componentes consistindo em iões tungstato e fosfato (ou arsenato) de acordo com a técnica de catálise de transferência de fase tal como é descrito em J. Org. Chem. 1983, vol. 48, pp. 3831-3833 por C. Venturello, E. Alneri and M. Ricci.

A epoxidação do grupo olefina pode ser realizada a uma temperatura variando apropriadamente entre 0°C e 70°C, de preferência entre 25°C e 50°C durante um período de tempo suficiente para completar a reacção, usualmente durante de 15 minutos a 20 horas.

A temperaturas abaixo de 0°C, a reacção ocorre lentamente.

A temperaturas acima de 70°C, o ácido carboxílico gerado a partir da reacção de perácido e olefina reage com o grupo epóxido formando um grupo éster hidroxilado.

Particularmente, os triglicéridos epoxidizados apropriados de ácidos gordos incluem, por exemplo, os seguintes epoxidizados: óleo de soja, óleo de linhaça, óleo de pimenteiro, óleo de côco, óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de amendoim, óleo de girassol, óleo de madeira da China#, óleo de "lequerella", ou qualquer sua combinação. Os triglicéridos epoxidizados preferidos de ácidos gordos incluem, por exemplo, os seguintes epoxidizados: óleo de soja, óleo de linhaça, ou qualquer sua combinação.

O triglicérido epoxidizado mais preferido de um ácido gordo e que ocorre naturalmente é o óleo de vernonia #, que é constituído predominantemente por 80 por cento de triglicérido epoxidizado de ácido vernólico.

ÁCIDOS GORDOS EPOXIDIZADOS TENDO UMA MÉDIA DE MAIS DE UM GRUPO EPÓXIDO POR MOLÉCULA

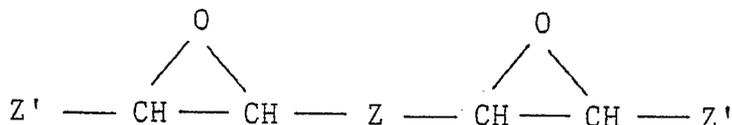
Ácidos gordos epoxidizados que podem ser aqui utilizados incluem os ácidos gordos epoxidizados tendo uma média de mais de um grupo etilenicamente não saturado epoxidizável por molécula. Ácidos gordos epoxidizados incluem, por exemplo, os seguintes epoxidizados: ácido linoleico, ácido 2,4-hexadienoico, ácido lícnico, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido mucónico, ácido retinoico, ou qualquer sua combinação. Os ácidos gordos epoxidizados preferidos incluem, por exemplo, os seguintes

epoxidizados: ácido linoleico, ácido linolenico, ácido araquidônico, ácido licanóico, ou qualquer sua combinação.

DIEPOXIALCANOS

Diepoxialcanos apropriados que podem ser aqui utilizados incluem, por exemplo, os que são representados pela fórmula geral II que se segue

Fórmula II



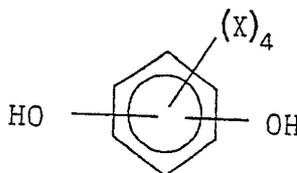
em que Z é uma ligação directa, um grupo hidrocarboneto alifático ou cicloalifático saturado ou não saturado tendo de 1 a 30, de preferência de 4 a 30, com maior preferência de 14 a 30 átomos de carbono; e cada Z' é independentemente hidrogénio, um grupo alquilo ou alqueno tendo de 1 a 20, de preferência 1 a 2, com maior preferência 1, átomo(s) de carbono. Diepoxialcanos particularmente apropriados incluem, por exemplo, 1,2:3,4-diepoxibutano, 1,2:5,6-diepoxietano, 1,2:7,8-diepoxioctano, 1,2:8,9-diepoxinonano, 1,2:9,10-diepoxidecano, 1,2:13,14-diepoxitetradecano, 4,5:9,10-diepoxi-1-deceno, ou qualquer sua combinação.

Fenois Dihídricos

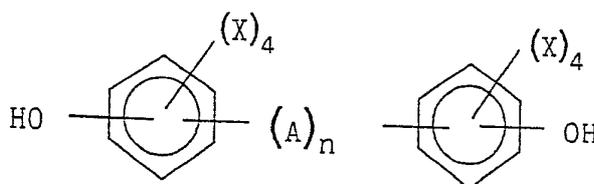
Fenois dihidricos apropriados que podem ser aqui utilizados incluem qualquer composto tendo dois grupos hidroxilo

aromático por molécula. Exemplos desses fenóis dihídricos incluem os que são representados pelas fórmulas gerais III ou IV

Fórmula III



Fórmula IV



em que cada A é independentemente um grupo hidrocarbilo divalente tendo apropriadamente de 1 a 12, mais apropriadamente de 1 a 6, o mais apropriadamente de 1 a 4, átomos de carbono, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂-, -CO- -O-, -O-CO-O-; cada X é independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo apropriadamente de 1 a 12, mais apropriadamente de 1 a 6, o mais apropriadamente de 1 a 4, átomos de carbono ou um átomo de halogênio, de preferência cloro ou bromo; e n tem um valor de zero ou 1.

A expressão hidrocarbilo tal como é aqui utilizada significa quaisquer grupos alifático, cicloalifático, aromático,

alifático ou cicloalifático substituído com arilo, ou aromático substituído com alifático ou cicloalifático. De um modo semelhante, a expressão hidrocarbiloxi significa um grupo hidrocarbilo tendo uma ligação de oxigênio entre si e o átomo de carbono ao qual está ligado. A expressão grupo hidrocarbilo divalente refere-se aos grupos hidrocarbilo referidos anteriormente menos um átomo de hidrogênio adicional. Fenóis dihídricos particularmente apropriados incluem, por exemplo, hidroquinona, resorcinol, catecol, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, seus derivados brominados ou C₁-C₄ alquilo, ou qualquer sua combinação.

ÉTERES DIGLICIDÍLICOS DE FENOIS DIHÍDRICOS

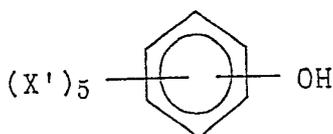
Éteres diglicidílicos apropriados de fenóis dihídricos que podem ser aqui utilizados incluem os éteres diglicidílicos dos fenóis dihídricos atrás mencionados. Éteres diglicidílicos particularmente apropriados de fenóis dihídricos incluem, por exemplo, os éteres diglicidílicos de bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, seus derivados brominados e C₁ a C₄ alquilo, ou qualquer sua combinação.

FENOIS MONOHÍDRICOS

Fenóis monohídricos apropriados que podem ser aqui utilizados incluem, por exemplo, qualquer composto tendo apenas um grupo hidroxilo aromático por molécula. Exemplos desses fenóis monohídricos incluem, por exemplo os que são representados pela fórmula geral V que se segue

Fórmula V

[Handwritten signature]



em que cada X' é independentemente hidrogênio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo apropriadamente de 1 a 12, mais apropriadamente de 1 a 6, o mais apropriadamente de 1 a 4, átomos de carbono, um grupo nitro (-NO₂) ou um átomo de halogênio, de preferência cloro ou bromo. Fenóis monohídricos particularmente apropriados incluem, por exemplo, fenol, o-cresol, p-cresol, nonilfenol, clorofenol, diclorofenol, triclorofenol, pentaclorofenol, bromofenol, dibromofenol, tribromofenol, trifluoro-m-cresol, 3-etilfenol, 4-etilfenol, 3-isopropilfenol, 4-n-propilfenol, 4-isopropilfenol, 3-terc-butilfenol, 4-sec-butilfenol, 4-terc-butilfenol, p-terc-amilfenol, 4-n-butoxifenol, 4-heptiloxifenol, 3,5-terc-butilfenol, 4-(terc-octil)fenol, 3-n-pentadecilfenol, o-metoxifenol, m-metoxifenol, 2-metoxi-4-metilfenol, 4-etil-2-metoxifenol, 3,4-metilenedioxifenol, ou qualquer sua combinação.

SOLVENTES DA REACÇÃO

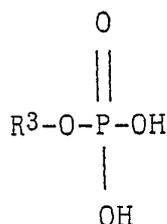
Solventes apropriados que podem ser utilizados na reacção da resina epoxi avançada com o composto contendo fósforo e subseqüentemente uma base incluem, por exemplo, éteres glicólicos, ésteres glicólicos, alcoóis, cetonas ou qualquer sua combinação. Esses solventes particularmente apropriados incluem, por exemplo, 2-butoxietanol, éter dietileno glicol monopropílico, éter dietileno glicol monobutílico, éter dietileno glicol monohe-xílico, éter propileno glicol monobutílico, éter propileno glicol terciário butílico, éter propileno glicol isopropílico, éter

dipropileno glicol monobutílico, éter etileno glicol fenílico, éter propileno glicol fenílico, monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanediol, propionato de n-pentilo, acetatos de C₆ a C₁₃ alquilo, butanol, acetona, cetona metiletílica, cetona metil isobutílica, ou qualquer sua combinação.

COMPOSTO DE FÓSFORO

Compostos de fósforo apropriados que podem ser aqui utilizados incluem, por exemplo, os que são representados pela fórmula geral VI que se segue

Fórmula VI



em que R³ é hidrogênio ou grupo hidrocarbilo tendo apropriadamente de 1 a 20, de preferência de 1 a 8, com maior preferência de 1 a 4 átomos de carbono. Compostos contendo particularmente apropriados que podem ser aqui utilizados incluem, por exemplo, ácido fosfórico, ácido super fosfórico, pentóxido de fósforo, éster de fosfato de butilo, éter butílico de éster fosfato de etileno glicol, ou qualquer sua combinação.

BASE

O produto de reacção da resina epoxi avançada ou de misturas de resinas epoxi avançadas com os compostos contendo

fósforo pode ser neutralizado com qualquer base de modo a que o produto neutralizado possa ser rarefeito na água. Bases apropriadas incluem, por exemplo, os hidróxidos de metal alcalino; óxidos ou hidróxidos de metais terrosos alcalinos; óxidos ou hidróxidos dos metais que formam fosfatos ou fosfatos ácidos tendo solubilidades na água mensuráveis, ou tais como hidratos; complexos com amônia, hidróxido de amônia ou de amônio, e bases orgânicas. Hidróxidos de metal alcalino particularmente apropriados incluem hidróxidos de lítio, sódio e potássio. Óxidos ou hidróxidos de metais terrosos alcalinos particularmente apropriados incluem óxidos e hidróxidos de berílio e cálcio. Óxidos ou hidróxidos particularmente apropriados de outros metais incluem óxidos e hidróxidos de cobre e ferro. Bases orgânicas apropriadas incluem, por exemplo, amins alquil cicloalquilo aromáticas mono, di, e terciárias, polialquileno poliaminas, ou qualquer sua combinação. Bases orgânicas particularmente apropriadas incluem colina, guanidina, metilamina, n-butilamina, dietilamina, trimetilamina, dietilenetriamina, n-hexilamina, etilenediamina, alilamina, ciclohexilamina, cicloheptilamina, anilina, N,N-dimetilailina, diaminobenzenos, piperazina, morfolina, piridina, hexametilenimina, etanolamina, N,N-dimetiletanolamina, dietilaminoetanol, diisopropanolamina, triisopropanolamina, 4-hidroxi-n-butilamina, 2-dimetilamino-2-metil-1-propanol, ou qualquer sua combinação. A base preferida é N,N-dimetiletanolamina.

AGENTES DE CURA

As composições que contêm grupos epoxi podem ser curadas com agentes de cura epoxi convencionais que são curados por reacção com os grupos epoxi. Esses agentes de cura apropriados incluem, compostos aromáticos ou alifáticos ou cicloalifáticos contendo uma média de mais de dois átomos de hidrogénio de amino primários ou secundários por molécula; compostos tendo uma

média de mais de dois grupos carboxilo por molécula; anidridos de compostos contendo dois ou mais grupos carboxilo por molécula; biguanidas; guanidinas; guanaminas, amidas e poliamidas, imidazoles, compostos contendo hidroxilo aromáticos; ou qualquer sua combinação. Esses agentes de cura particularmente apropriados incluem, por exemplo, etilenediamina, dietilenetriamina, trietilenetetramina, tetraetilenepentamina, isoforoenediamina, N-aminoetilpiperazina, metanediamina, 1,3-diaminociclohexano, xililenediamina, m-fenilenediamina, 1,4-metilenedianilina, metafenilenediamina, diaminodifenilsulfona, éter diaminodifenílico, 2,4-toluenediamina, 2,6-diaminopiridina, bis(3,4-diaminofenil)sulfona, resinas preparadas a partir de anilina e formaldeído, poliglicóis aminados, ácido oxálico, ácido ftálico, ácido maleico, ácido aconítico, poliésteres terminados em carboxilo, anidrido ftálico, anidrido succínico, anidrido citracónico, anidrido itacónico, anidrido dodecilsuccínico, Nadic Methyl Anhydride (isómeros de anidrido metilbiciclo(2.2.1)heptene-2,3-dicarboxílicos), dianidrido piromelítico, dianidrido ciclopentanetetracarboxílico, dianidrido benzofenonetetracarboxílico, diciandiamida, 2-metilimidazole; ou qualquer sua combinação. Estas composições podem também ser curadas com os agentes de cura enumerados a seguir para curar composições contendo grupos hidroxilo alifático secundários.

As composições que não contêm grupos epoxi mas apenas grupos hidroxilo secundários resultantes da reacção entre os grupos epoxi e o fenol dihídrico podem ser curadas com esses agentes de cura tais como resinas de melamina-aldeído, resinas de melamina-aldeído alquiladas, resinas de ureia-aldeído, resinas de ureia-aldeído alquiladas, resinas resole de fenol-aldeído, resinas resole de fenol-aldeído, poliisocianatos bloqueados, ou qualquer sua combinação. Esses agentes de cura particularmente apropriados incluem, por exemplo, hexametoximetilmelamina, resina

melamina-formaldeído altamente metilada, resinas etoxi metoxi melamina-formaldeído altamente alquiladas, e resina metoximetil isobutoximetil melamina-formaldeído altamente alquilada comercialmente fornecida por American Cyanamide Co. como CYMELTM 303, CYMELTM 325, CYMELTM 1116, e CYMELTM 1161 respectivamente; resinas melamina-formaldeído comercialmente fornecidas por Monsanto Co. como RESIMENETM 730 e RESIMENETM 735; resinas ureia-formaldeído comercialmente fornecidas por American Cyanamide Co. como BEETLETM 60 e BEETLETM &%; uma mistura dos éteres alílicos de mono-, di- e tri-metilol fenóis, e uma mistura dos éters alílicos de metilol fenol parcialmente polimerizados e resina resol sintética fenol-formaldeído comercialmente fornecida por BTL Specialties Corp. como METHYLONTM 75-108, METHYLONTM 75-121 e VARCUM SYNTHETIC RESIN 29-101, respectivamente; prépolímero bloqueado de 2-etilhexanol de diisocianato de tolueno e trimetilol propano; prépolímero bloqueado com 2-etilhexanol de 4,4-diisocianato de difenil metano; poliisocianatos aromáticos, alifáticos ou cicloalifáticos bloqueados com C₃-C₁₀ cetoxima; ou qualquer sua combinação.

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

Os agentes de cura são utilizados em quantidades que irão geralmente curar a resina avançada, isto é, essa quantidade que é suficiente para tornar a composição de revestimento curada

resultante não viscosa. Nos casos em que o agente de cura realiza a cura por reacção com os grupos epóxico, eles são utilizados em quantidades que proporcionem relações de equivalentes de agente de cura por grupo epóxico variando entre 0,01:1 e 10:1, de preferência entre 0,1:1 e 5:1, com maior preferência entre 0,5:1 e 1,5:1. Nos casos em que a resina avançada cura através de grupos hidroxilo secundários ao longo da estrutura central, o agente de cura é utilizado em quantidades que proporcionem uma relação de equivalentes de agente de cura por grupo hidroxilo secundário variando entre 0,05:1 e 5:1, de preferência entre 0,1:1 e 3:1, com maior preferência entre 0,3:1 e 2:1.

Se desejado, as composições de revestimento podem ser formuladas com aditivos convencionais. Tais aditivos apropriados incluem, por exemplo, agentes anti formação de espuma, agentes de controlo do deslizamento, promotores da adesão, promotores da flexibilidade, modificadores tensio activos, agentes de libertação da pressão, materiais redutores do brilho, modificadores reológicos, estabilizadores, surfactantes, solventes de coalescência, diluentes reactivos, plastificadores, ou qualquer sua combinação. Uma lista parcial de aditivos apropriados, inclui por exemplo, aducto de amina funcional de metacrilalida de neopentil(dialil)oxi, titanato de tri(dioctil)piro-fosfato que é fornecido comercialmente por Kenrich Petrochemicals, Inc. sob o nome de LICATM 38J; aducto de amina funcional de metacrilamida de neopentil(dialil)oxi, zirconato de tri(dioctil)pirofosfato que é fornecido comercialmente por Kenrich Petrochemicals, Inc. com o nome de LZ 38J; uma solução de metil alquil polisiloxanos modificados com poliéter que é fornecida comercialmente por BYK Chemie com o nome de BYKTM -321; uma solução de dimetil polisiloxanos modificados com poliéter que é fornecida comercialmente por BYK Chemie com o nome de BYKTM -306; um polímero acrílico que é fornecido comercialmente por BYK ChemieTM -361 e uma solução de

resina de silicone que é fornecida comercialmente como SR882M por General Electric.

A quantidade de aditivo depende do tipo de aditivo, formulação, concentração e tipo agente de ligação cruzada (agente de cura), e muitas outras variáveis. Conseqüentemente, os requerentes não desejam ficar limitados por qualquer variação da concentração em particular. Típicamente os aditivos são usualmente utilizados em quantidades que variam entre 0,00001 e 10, de preferência entre 0,001 e 5, com maior preferência entre 0,1 e 0,5 por cento em peso tendo como base o peso da totalidade dos sólidos. Os agentes de plasticidade podem ser adicionados em quantidades que variam entre 10 e 40 por cento em peso.

Nos revestimentos à base de água, a resina e o agente de cura e outros aditivos, se desejado, são misturados entre si com uma quantidade suficiente de água a fim de proporcionar a composição com a viscosidade de aplicação desejável. A quantidade de água utilizada irá depender da viscosidade dos componentes misturados sem a água. As composições com viscosidade mais elevada irão necessitar de mais água para atingir a viscosidade de aplicação desejada do que as composições com viscosidades mais baixas.

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

As composições de revestimento podem ser aplicadas por qualquer método convencional da indústria de revestimento. Assim, aplicações por pulverização, cilindragem, mergulho, controlo de fluxo ou electrodeposição podem ser utilizadas para películas tanto transparentes como pigmentadas. A pulverização constitui a técnica preferida para as composições de revestimento aquoso. Após aplicação ao substrato, o revestimento é curado termicamente a temperaturas variando entre 95°C e 235°C ou mais, durante períodos de tempo variando entre 1 e 6 minutos. As películas resultantes podem ser secas às temperaturas ambiente durante períodos de tempo mais longos.

Os exemplos que se seguem são ilustrativos do invento, mas não devem ser elaborados de modo a serem de qualquer modo limitativos do seu âmbito.

EXEMPLO 1

A. PREPARAÇÃO DE RESINA EPOXI AVANÇADA A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDIZADO E DE BISFENOL A

Um óleo de soja epoxidizado (200,0 gramas, 0,88 equivalentes) tendo um peso equivalente de epóxido (EEW) de 228,52, 51,91 gramas (0,46 equivalente) de bisfenol A, 0,4286 gramas de uma solução a 70% em peso em metanol de complexo acetato de etiltrifenilfosfónio.ácido acético, e 0,08 grama de hidróxido de potássio são adicionados a uma caldeira de resina com quatro gargalos de 500 mililitros equipada com meios para agitação e controlo da temperatura. Os conteúdos foram aquecidos com agitação a uma temperatura de 160°C durante um período de 45 minutos e mantidos a 160°C durante um período de 8 horas. O produto resultante tinha um EEW de 481 e um peso molecular médio (Mw) de 12.383.

B. REACÇÃO COM ÁCIDO FOSFÓRICO

A resina epoxi avançada de A tendo um peso equivalente de epóxido de 481 (106,6 gramas, 0,2216 equivalente) e 24,06 gramas (0,2036 mole) de 2-butoxietanol foram adicionados a um frasco de fundo redondo com quatro gargalos de 500 mililitros equipado com meios para controlo da temperatura, agitação com haste de agitação de aço, condensação e adição de reagente sob uma purificação com azoto de 62 centímetros cúbicos por minuto. A mistura resina epoxi-solvente foi lentamente dissolvida por aquecimento entre 120°C e 125°C durante um período de quarenta e um minutos. Durante este período de tempo, o adaptador de azoto que não tinha haste para mergulhar foi substituído por um tendo uma haste para mergulhar com três polegadas. Então, 1,7406 gramas de ácido fosfórico em 8,508 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados gota a gota durante um período de tempo de dois minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reacção entre 122°C e 123°C. Visto ser aparente um aumento rápido do peso molecular, 75,4 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados ao conteúdo do reactor. Subsequentemente, o fluxo de azoto foi ajustado para 9 centímetros cúbicos por minuto, e 2,2011 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reactor. Então, 58,8 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados ao conteúdo. O conteúdo do reactor foi deixado a agitar durante um período de 126 minutos entre 110°C e 124°C. Então, 83,4 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados à solução para dar origem a uma solução com um conteúdo não volátil de 30 por cento. A solução foi filtrada com um filtro de tinta médio com uma contagem de malha de 44 x 36. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 78 segundos.

C. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 39,797 gramas da solução à base de solvente preparada no Exemplo 1B, com 1,829 gramas de CYMELTM 325 (uma resina melamina-formaldeído fornecida comercialmente por American Cyanamid Company) para dar origem a uma formulação contendo 15,32 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminados frios completamente tratados não polidos de calibre 24 X 4 polegadas X 12 polegadas (0,66 mm X 101,6 mm X 304,8 mm) e a painéis de aço sem 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 de lesão de arame No. 16. Todos os painéis foram desengordurados por lavagem dos painéis em solvente AROMATIC 100 (um solvente aromático, de pequeno intervalo, de elevada pureza tendo um ponto de ebulição inicial de 152°C, um ponto de secagem de 174°C e um ponto de inflamação de 41°C, fornecido comercialmente por Exxon Company, USA) seguindo-se acetona e em seguida secagem num forno a 400°F (204,4°C) durante dez minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 30 minutos. A espessura do revestimento variou entre cerca de 0,20 e 0,24 mils (0,00508 mm e 0,006096 mm).

EXEMPLO 2

A. PREPARAÇÃO DE RESINA EPOXI AVANÇADA A PARTIR DE ÓLEO DE SOJA EPOXIDIZADO E BISFENOL A

Um óleo de soja epoxidizado (200,0 gramas, 0,88 equivalente) tendo um peso equivalente epoxidizado (EEW) de 228,52, 33,29 gramas (0,29 equivalente) de bisfenol A, 0,4286 gramas de uma solução a 70 por cento em peso em metanol de complexo acetato de etiltrifenilfosfônio·ácido acético, e 0,08 gramas de hidróxido

de potássio foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 1. O conteudo foi aquecido com agitação a uma temperatura de 160°C durante um período de 45 minutos e mantido a 160°C durante um período de 5 horas. O produto resultante tinha um EEW de 421 e um Mw de 23.789.

B. REACÇÃO COM NONILFENOL E ÁCIDO FOSFÓRICO

A resina epoxi avançada de A anteriormente referido tendo um peso equivalente de epóxido de 421 (89,2 gramas, 0,2119 equivalente), 44,3 gramas (0,2010 mole) de nonilfenol e 57,21 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 1B. O fluxo de azoto foi ajustado para 60 centímetros cúbicos por minuto. A resina epoxi e o nonilfenol foram dissolvidos a uma temperatura variando entre 110°C e 121°C durante um período de tempo de vinte e nove minutos. Então, 0,3080 grama de uma solução em metanol a 70% em peso de catalisador complexo acetato de tetrabutílfosfónio.ácido acético em 5,0320 gramas de 2-butoxietanol foi adicionado gota a gota ao conteudo do reactor. Então, o conteudo do reactor foi aquecido entre 153°C e 155°C durante um período de noventa e três minutos. O conteudo do reactor foi arrefecido até 125°C altura em que 1,588 gramas de ácido fosfórico a 85% em 7,818 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados gota a gota durante um período de dois minutos. O adaptador de azoto que não tinha perna para mergulhar foi substituído por um adaptador tendo uma perna para mergulhar com três polegadas. O conteudo do reactor foi deixado a agitar durante um período de 134 minutos entre 123°C e 125°C. O fluxo de azoto foi ajustado para dez centímetros cúbicos por minuto. Então, 2,7114 gramas de água foram adicionados ao conteudo do reactor. O conteudo do reactor foi deixado a agitar durante um período de 128 minutos enquanto a temperatura era mantida entre 120°C e 125°C. O líquido transparente castanho claro foi

arrefecido à temperatura ambiente para dar origem a uma solução com um conteúdo não-volátil de 65 por cento. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 73 segundos.

C. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 26,687 gramas da solução preparada no Exemplo 2B, 6,763 gramas de 2-butoxietanol, 4,413 gramas de METHYLONTM 75-108 (uma mistura de ésteres de alilo de mono-, di-, e trimetilol fenóis fornecidos comercialmente por BTL Specialty resins Corp. (e 0,132 gramas de BYK 361 a 10% (um aditivo nivelador de copolímero acrílico fornecido comercialmente por BYK Chemie USA) em 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 20,3 por cento em peso de METHYLONTM 75-108. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminados clean-treated a frio não polidos desengordurados de calibre 24 x 4 polegadas-12 polegadas (0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) e painéis de aço sem 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 de lesão de arame No. 16 de acordo com ASTM D 4147-82. Os painéis foram desengordurados por lavagem dos painéis em solvente AROMATIC 100 seguindo-se acetona e em seguida secagem num forno a 400°F (204,4_C) durante trinta minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 30 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,18 e 0,25 mils (0,004572 mm e 0,00635 mm).

D. PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA

Uma porção de solução transparente castanho claro do Exemplo 2B (94,8 gramas) foi carregada num reactor do tipo descrito no Exemplo 1B. O fluxo de azoto foi ajustado para 60 centímetros cúbicos por minuto. A temperatura foi elevada para

92°C e uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi adicionada ao conteúdo do reactor durante um período de três minutos. Esta solução foi preparada por mistura de 1,0918 gramas de N,N-dimetiletanolamina (0,0120 mole) em 50,8 gramas de água desionizada. A dispersão aquosa de cor creme claro com um conteúdo não volátil de 43 por cento foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente. Então, água desionizada adicional foi adicionada à dispersão aquosa com um conteúdo não volátil de 34,5 por cento. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 17,8 segundos.

E. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 36,92 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 2D, 1,917 gramas de CYMELTM e 2,175 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 15,05 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminados clean-treated a frio não polidos desengordurados de calibre 24 x 4 polegadas x 12 polegadas (0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) e a painéis de aço sem 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 de lesão de arame 22. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 20 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,220 e 0,311 mils (0,005588 mm e 0,007899 mm).

EXPERIMENTAÇÃO COMPARATIVA A

Uma resina epoxi à base de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 1755 (110,0 gramas, 0,0627 equivalente) e 21,75 gramas (0,0184 mole) de 2-butoxietanol foram adicionados a um receptor do tipo descrito no Exemplo 1B. O fluxo de azoto foi ajustado para 68 centímetros cúbicos por minuto. A resina

epoxi foi dissolvida lentamente por aquecimento a uma temperatura entre 121°C e 127°C durante um período de vinte e um minutos. Durante este período de tempo, o adaptador de azoto que não tinha perna para mergulhar foi substituído por um adaptador tendo uma perna para mergulhar com três polegadas. Então, 1,243 gramas (0,0108 mole) de ácido fosfórico a 85% em 5,257 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados gota a gota durante um período de quatro minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reação entre 121°C e 123°C. O conteúdo do reator foi deixado a digerir durante um período de cinquenta e dois minutos entre 121°C e 133°C. Em seguida, 2,221 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reator. Depois da temperatura ter sido mantida entre 122°C e 125°C durante um período de 121 minutos, a temperatura foi baixada para 80°C. Então uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi adicionada gota a gota durante um período de oito minutos mantendo-se entretanto a temperatura entre 80°C e 88°C. Esta solução foi preparada por mistura de 2,2255 gramas de N,N-dimetiletanolamina em 50,0 gramas de água. Então, 128,5 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reator durante um período de vinte minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reação entre 82°C e 91°C. A dispersão aquosa branca com um conteúdo não volátil de 35,3 por cento foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente. Então, 32,8 gramas de água foram adicionados à dispersão para dar origem a uma dispersão tendo um conteúdo não volátil de 32 por cento e um pH de 9,0. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 17,9 segundos.

EXPERIMENTAÇÃO COMPARATIVA B

Os revestimentos foram preparados misturando 51,984 gramas da solução aquosa preparada no Exemplo Comparativo A,

1,676 gramas de CYMELTM 325 e 3,598 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 10,075 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminado frios completamente tratados não polidos desengordurados de calibre 24 X 4 polegadas X 12 polegadas (0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) e a painéis de aço sem 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 de lesão de arame No. 16. Os painéis foram desengordurados por lavagem em solvente AROMATIC 100 seguindo-se acetona e secagem num forno a 400°F (204,4°C). Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,24 e 0,29 mils (0,006096 mm e 0,007366 mm).

EXPERIMENTAÇÃO COMPARATIVA C

Os revestimentos foram preparados misturando 57,567 gramas da solução aquosa preparada no Experimentação Comparativa A, 2,802 gramas de CYMELTM 325 e 3,985 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 15,2 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito na Experimentação Comparativa B. A espessura do revestimento variou entre 0,26 e 0,28 mils (0,006604 mm e 0,007112 mm).

EXPERIMENTAÇÃO COMPARATIVA D

Os revestimentos foram preparados misturando 45,214 gramas da solução aquosa preparada no Experimentação Comparativa A, 2,893 gramas de CYMELTM 325 e 3,348 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 20,0 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito na Experimentação Comparativa B. A espessura do revestimento variou entre 0,27 e 0,28 mils (0,006858 mm e 0,007112 mm).

EXEMPLO 3 TESTE DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos foram avaliados de acordo com os processos que se seguem. Os resultados foram proporcionados no Quadro I.

RESISTENCIA À METIL ETIL CETONA (MEK)

A resistencia do revestimento curado num painel de aço laminado frio à metil etil cetona foi determinada esfregando ao longo dos paineis cozidos um martelo de pena esférica de duas libras com a extremidade da esfera coberta com oito camadas de talagarça que tinha sido saturada com metil etil cetona (MEK). Não foi aplicada ao martelo qualquer força diferente da necessária para guiar o martelo para traz e para diante sobre a mesma superfície. Um regulador de doze polegadas fixado no local foi usado para guiar o martelo na mesma trajetória. Os paineis revestidos depois de esfregados foram mergulhados numa mistura de 20% de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 10% de ácido clorídrico concentrado em água durante 30 segundos e em seguida mergulhados em água desionizada a fim de determinar a destruição. Uma pancada para a frente e reversa voltando ao ponto de partida foi considerada com sendo uma dupla fricção com MEK.

Flexão em T

A flexão em T foi usada para medir a flexibilidade do revestimento sobre o painel com uma taixa baixa de deformação.

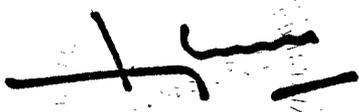
As arestas do painel de aço laminado a frio foram cortadas para dar origem a um espécime com duas polegadas de largura com espessura uniforme. Foi feita uma flexão no painel a aproximadamente 0,75 polegadas da extremidade do painel revestido

usando um travão de dedo. A flexão foi comprimida com firmeza com a palma da mão. Então o espécime flectido foi colocado num torno, o qual foi previamente revestido com revestimento plástico para evitar que o substrato se riscasse, e o painel foi de novo dobrado sobre si próprio a fim de formar uma flexão de 180 graus. A área submetida a pressão foi então testada quanto à adesão por revestimento com fita adesiva Scotch 610. A fita foi aplicada de modo a não serem retidas bolhas de ar sob a fita adesiva. A fita adesiva foi então puxada com um movimento rápido e forte com um ângulo de 90 graus numa tentativa para separar o revestimento do substrato. Em seguida a flexão foi mergulhada numa solução de sulfato de cobre (10 gramas) e ácido clorídrico 1,0 N durante 30 segundos sendo então mergulhada em água desionizada. A finalidade deste passo consiste em oxidar qualquer metal descoberto resultante a fim de observar com maior minúcia as falhas na adesão. O espécime foi examinado com uma lupa para determinar a falha. A primeira flexão foi anotada a T0 (T zero) porque não havia painel em sanduiche no interior da flexão. O processo de flexão do painel usando indicador de quebra e torno foi continuado até não haver sinal de fractura ou de perda de adesão. Cada flexão sucessiva foi indicada com T1, T2, T3, T4, etc. devido ao número de camadas de painel em sanduiche entre as pregas. Quanto menor o número de flexões em T, tanto melhor a flexibilidade.

RESISTENCIA AO IMPACTO

A resistencia ao impacto reverso foi usada como uma medição da resistencia ao impacto do revestimento sobre o painel com uma taxa rápida de deformação.

Os painéis de aço laminado a frio revestidos foram submetidos ao impacto de um peso em queda a partir de um Gardner Impact Tester a diferentes alturas calibradas variando entre 0 e



160 polegada-libras. A superfície submetida ao impacto foi então testada quanto à adesão por revestimento com fita adesiva Scotch 510. A fita adesiva foi aplicada de modo a não serem retidas bolhas de ar debaixo da fita adesiva. A fita adesiva foi então puxada com um movimento rápido e enérgico a um ângulo de 90 graus numa tentativa de separar o revestimento do substrato. Em seguida, uma solução de sulfato de cobre (10 gramas) foi aplicada à superfície submetida ao impacto para determinar a existência de uma falha. O espécime foi examinado sob um sistema de amplificação iluminado no topo de uma mesa com lupas tendo um poder total de 11 dioptrias para determinar a falha.

FLEXÕES EM CUNHA

A flexão em cunha foi usada como uma medição da flexibilidade do revestimento sobre o painel com uma taxa rápida de deformação. Os painéis de aço sem estanho revestidos foram cortados para dar origem a espécimes com 4 polegadas por 2 polegadas. Os espécimes, revestidos do lado de baixo, foram colocados sob o mandril cilíndrico de 1/8 polegada de um Gardner Impact Tester. O espécime foi feito deslizar para a parte de trás da plataforma do mandril até a aresta ficar nivelada com dois pernos localizados na parte de trás da plataforma. A porção restante do painel foi elevada com uma velocidade uniforme para flectir o espécime num ângulo de 170 a 180 graus num período de tempo não excedendo 5 segundos. O dispositivo de espaçamento localizado sob a plataforma de impacto foi feito deslizar até à parte anterior extrema do aparelho para testar e fixado no local com os parafusos de ajustamento fornecidos. Isto permite que a plataforma de impacto crie uma cunha que proporciona ângulos de pressão (stress) variando entre 170 e 180 graus. O espécime flectido foi colocado sob a plataforma de impacto. O segmento mais comprido do espécime foi colocado para baixo. O espécime foi

submetido ao impacto da extremidade achatada da haste de impacto feita cair de uma altura calibrada de 60 polegada-libras. A superfície flectida foi então testada quanto à adesão por revestimento com uma fita adesiva Scotch 610. A fita adesiva foi puxada com um movimento rápido e enérgico da aresta da flexão mais extrema com um angulo de 90 graus numa tentativa para separar o revestimento do substrato. A flexão foi mergulhada numa solução de sulfato de cobre (10 gramas) em ácido clorídrico 1,0 N sendo em seguida mergulhada em água desionizada. A distancia do revestimento removido entre a aresta da flexão mais acentuada para fora e a aresta com a flexão menos acentuada foi medida em milímetros. Quatro espécimes replicados foram testados e calculadas as suas médias.

RESISTENCIA À PASTEURIZAÇÃO DA ÁGUA

A resistencia à pasteurização da água foi realizada num único espécim para cada revestimento a fim de determinar a permeabilidade do revestimento à água com pressão e calor. O substrato de revestimento era constituído por aço sem estanho. A largura de cada espécime era de cerca de 12 centímetros enquanto que o comprimento era de cerca de 6 centímetros. Um molde e o Gardner Impacter Tester foram utilizados para formar uma flexão semí-circular em cada espécime. A flexão semí-circular foi usada para simular uma superfície submetida a pressão. A haste do aparelho para impacto com dardo foi feita cair de 56 polegada-libras para todos os espécimes ao formarem a flexão. Os espécimes foram 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 foi ligado sómente depois de se terem atingido a temperatura e pressão desejadas. Depois dos espécimes terem sido pasteurizados nas condições prescritas, o calor foi desligado, a pressão retirada e os paineis foram

removidos para avaliação. Os espécimes revestidos foram submersos em água desionizada após remoção a partir do autoclave. Os espécimes foram secos por absorção após a remoção da água com toalha de papel. Foram avaliados quanto à formação de película e adesão. Os revestimentos testados foram avaliados quanto à formação de película colocando os espécimes próximo dos painéis dos quais os espécimes foram retirados. Os revestimentos foram avaliados quanto à formação de película de acordo com a escala que se segue:

<u>Avaliação</u>	<u>Descrição</u>
B1	Sem película
B2	Opaco, perda de brilho
B3	Perda total do brilho
B4	Película, turvo, começando a perder transparencia
B5	Turvo, revestimento dilatado, poucas bolhas, alguma aspereza
B6	Já não transparente, superfície áspera, bolhas
B7	Superfície muito áspera ou rachada, muitas bolhas

A adesão foi determinada usando o teste da fita adesiva descrito no método A de ASTM 3359. A fita adesiva era fita adesiva Scotch 610. Foram feitos cortes em X (cortes cruzados) nas superfícies submetidas e não submetidas a pressão de cada espécime. A adesão do espécime não submetido a pressão foi indicado em primeiro lugar enquanto que a adesão na superfície submetida a pressão foi indicada em segundo lugar. Os revestimentos foram avaliados quanto à adesão de acordo com a escala que se segue:

<u>Taxa</u>	<u>Descrição</u>
5A	Sem descamação ou remoção do revestimento.
4A	Vestígios de descamação ou remoção do revestimento ao longo das incisões.
3A	Remoção denteada do revestimento ao longo da maior parte das incisões até 1/16 polegadas (1,6 mm) de cada lado da incisão.
2A	Remoção denteada do revestimento ao longo da maior parte das incisões até 1/ de polegada (3,2 mm) em cada lado da incisão.
1A	Remoção do revestimento da maior parte da superfície do X sob a fita adesiva.
OA	Remoção do revestimento para além da superfície do X.

Quadro I

Revesti- mento	CYMEL™ 325 phr .	MEK DR	Flexão em T	Impacto Rev.		Flexões de Cunha média (mm)	Água Pasteurizada	
				In.- Lb.	J		Adesão	Película
Ex. 1C	15.32	18	T2	80	9.0	30.625	5A, 5A ^a	B1
Ex. 2C	20.3 ^b	4	T3	136	15.4	15.4	5A, 5A	B1
Ex. 2E	15.05	9	T4	80	9.0	32.4	5A, 5A	B1
C.E. B*	10.1	10	T3	92	10.4	20.0	5A, 5A	B7
C.E. C*	15.2	45	T2	88	9.9	20.5	5A, 5A	B7
C.E. D*	20.7	200	T3	64	7.2	27.1	5A, 5A	B7

* Não um Exemplo do presente invento.

a Primeiro valor situa-se na parte não submetida a pressão do cupão; o segundo valor situa-se na parte submetida a pressão do cupão.

b Formulado com 20,3 por cento de METHYLON™ 75-108 como um agente de cura em vez de CYMEL™ 325 e 0,061 por cento de BYK 36.

EXEMPLO 4

A. PREPARAÇÃO DE RESINA EPOXI AVANÇADA A PARTIR DE 1,2,13,14-DIEPOXITETRADECANO E BISFENOL A

1,2,13,14-Diepoxitetradecano (100 grmas, 0,77 equivalente) tendo um EEW de 130,18, 77,45 gramas (0,71 equivalente) de bisfenol A, 0,2143 gramas de uma solução a 70% em peso em metanol de catalisador complexo acetato de etiltrifenilfosfônio. ácido acético e 0,04 gramas de hidróxido de potássio foram adicionados a uma caldeira de resina de 500 mililitros de quatro gargalos equipada com meios para agitação e controlo da temperatura. O conteudo foi aquecido com agitação até uma temperatura de 170°C durante um período de 30 minutos. O conteudo foi deixado até exotermia até uma temperatura de 195°C e em seguida o conteudo foi arrefecido até uma temperatura de 185°C e mantido a 185°C durante um período de 150 minutos. O produto resultante tinha um EEW de 2.096 e um peso de peso molecular médio (MWw) de 8,471.

B. PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA

A resina epoxi avançada do Exemplo 4A tendo um EEW de 2096 (110 grams, 0,0525 equivalente) e 21,86 gramas (0,185 mole) de 2-butoxietanol foram adicionados a um frasco de fundo redondo e 500 mililitros de quatro gargalos equipado com meios para controlo da temperatura, agitação com uma haste agitadora de aço, condensação e adição de reagente sob uma purificação com azoto de 69 centímetros cúbicos por minuto. A resina epoxi foi dissolvida lentamente por aquecimento entre 119°C e 127°C durante um período de trinta e seis minutos. Durante este período de tempo, o adaptador de azoto que não tinha perna para mergulhar foi substituído com um adaptador tendo uma perna para mergulhar com três polegadas. Então, 1,1435 grmas de ácido fosfórico a 85% em 5,6450

gramas de éter etileno glico n-butílico foi adicionado gota a gota durante um período de 8 minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reacção entre 123°C e 125°C. O conteúdo do reactor foi deixado digerir durante um período de tempo de 2 horas a 125°C. Então, o fluxo de azoto foi ajustado para 2 centímetros cúbicos por minuto e 2,2256 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reactor. Depois da temperatura da reacção ser mantida entre 114°C e 125°C durante um período de 2 horas, a temperatura foi descida para 84°C e o fluxo de azoto foi aumentado para 60 centímetros cúbicos por minuto. Então uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi adicionada gota a gota durante um período de 9 minutos. Esta solução foi preparada misturando 2,0396 gramas de N,N-dimetiletanolamina e 50 gramas de água. Foram então adicionados 160,4 gramas de água desionizada ao conteúdo do reactor durante um período de vinte minutos mantendo entretanto a temperatura entre 80°C e 95°C. A dispersão aquosa branca com um conteúdo não volátil de 32 por cento foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente. Água desionizada adicional foi adicionada para dar origem a uma dispersão com um conteúdo não volátil de 25 por cento e pH de 8,8. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 21,8 segundos.

C. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 54,505 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 4B, 1,400 gramas de CYMELTM 325 e 0,8719 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 10,27 partes por cem partes de resina (pcp) de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a paineis de aço laminado clean-treated a frio não polidos desengordurados de calibre 24 x 4 polegadas x 12 polegadas (0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) e a paineis de aço sem estanho desengordurados de 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 de lesão de arame No. 16 de acordo com ASTM D 4147-82. Os painéis foram desengordurados lavando os painéis em solvente AROMATIC 100 seguido por acetona e secagem num forno a 400°F (204,4°C) durante dez minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre cerca de 0,22 e 0,26 mils (0,005588 mm e 0,006604 mm).

D. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 54,505 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 4C, com 1,400 gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 10,27 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 5 exceptuando o facto de de usar haste de lesão de arame No. 22 em vez de haste de lesão de arame No. 16. A espessura do revestimento variou entre 0,32 e 0,60 mils (0,008128 mm e 0,01524 mm).

E. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 50,254 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 4B, 1,882 gramas de CYMELTM 325 e 0,7856 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 15,0 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 4C. A espessura do revestimento variou entre 0,215 e 0,27 mils (0,005461 mm e 0,006858 mm).

F. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 49,707 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 4B, 2,478 gramas

de CYMELTM 325 e 0,7693 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 20,0 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 4C. A espessura do revestimento variou entre 0,22 e 0,28 mils (0,005588 mm e 0,007112 mm).

G. PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA

A resina epoxi avançada do Exemplo 4A com um peso equivalente de epóxido de 2096 (34,2 grmas, 0,0163 equivalente), 55,9 gramas (0,03185 equiv.) de um éter diglicidílico de bisfenol A tendo um EEW de 1755, e 17,59 gramas (0,1488 mole) de 2-butoxietanol foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 4A. O fluxo de azoto foi ajustado para 57 centímetros cúbicos por minuto. A mistura de resina epoxi foi dissolvida lentamente por aquecimento entre 125°C e 135°C durante um período de trinta minutos. Durante este período de tempo, o adaptador de azoto que não tinha perna para mergulhar foi substituído por um adaptador tendo uma perna para mergulhar com três polegadas. Então, 1,0107 gramas de ácido fosfórico a 85% em 4,7400 gramas de éter etileno glicol n-butílico foram adicionados gota a gota durante um período de 3 minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reacção a 125°C. O conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante um período de duas horas a 125°C, Então, o fluxo de azoto foi ajustado para dez centímetros cúbicos por minuto, e 1,8253 gramas de água foram adicionados ao conteúdo do reactor. Depois da temperatura ser mantida entre 114°C e 125°C durante um período de 124 minutos, a temperatura foi baixada para 95°C e o fluxo de azoto foi aumentado para cerca de 60 centímetros cúbicos por minuto. Adicionou-se então uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina gota a gota durante um período de seis minutos. Esta solução foi preparada por mistura de 1,8278 gramas de N,N-dimetiletanolamina em 50,1 gramas de água. Adicionaram-se então 143,3

gramas de água desionizada ao conteúdo do reactor durante um período de doze minutos mantendo-se entretanto a temperatura entre 80°C e 94°C. A dispersão aquosa branca com um conteúdo volátil de 30 por cento foi deixada arrefecer até à temperatura ambiente. Água desionizada adicional foi acrescentada para dar origem a uma dispersão com um conteúdo não volátil de 25,5 por cento e pH de 8,95. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 34,5 segundos. Adicionaram-se então 19,74 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma dispersão tendo um conteúdo não volátil de 25,5 por cento.

H. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 49,484 gramas de dispersão aquosa preparada no Exemplo 4G, com 1,296 gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 10,3 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminado frio completamente tratados não polidos desengordurados 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 sem 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 de lesão de arame No. 16. Os painéis foram desengordurados por lavagem com solvente AROMATIC 100 seguindo-se acetona e secagem num forno a 400°F durante dez minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (294,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,21 e 0,23 mils (0,005334 mm e 0,005842 mm).

I. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 49,249 gramas da solução aquosa preparada no Exemplo 4G, com 1,919

gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 15,3 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 4H. A espessura do revestimento variou entre 0,22 e 0,24 mils (0,005588 mm e 0,006604 mm).

J. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 53,091 gramas da solução aquosa preparada no Exemplo 4G, com 2,722 gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 20,1 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 4H. A espessura do revestimento variou entre 0,22 e 0,26 mils (0,005588 mm e 0,006604 mm).

EXEMPLO 5

A. PREPARAÇÃO DE RESINA EPOXI AVANÇADA A PARTIR DE 1,2,13,14-DIEPOXITETRADECANO, BISFENOL A E O ÉTER DIGLICIDÍLICO DE BISFENOL A

1,2,13,14-Diepoxitetradecano (50 gramas, 0,38 equivalente) tendo um EEW de 130,18, 65,98 gramas (0,58 equivalente) de bisfenol A, e 0,2143 gramas de uma solução a 70% em peso em metanol de catalisador complexo acetato de etiltrifenilfosfônio-ácido acético e 0,04 gramas de hidróxido de potássio foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 1. O conteúdo foi aquecido com agitação a uma temperatura de 185°C durante um período de tempo de 60 minutos e foi reagido continuamente a 185°C durante 150 minutos adicionais. Cinquenta gramas (0,28 equivalente) de éter diglicidílico de bisfenol A tendo um peso equivalente de epóxido de 180,14 foram então carregados num reactor. O conteúdo foi aquecido com agitação a uma temperatura

de 185°C durante um período de 45 minutos e mantido a 85°C durante um período de 150 minutos. O produto resultante tinha um EEW de 2,067 e um peso médio de peso molecular de 9,988.

B. PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA

A resina epoxi avançada do Exemplo 5A com um peso equivalente de epóxido de 2067 (100 gramas, 0,0484 equivalente) e 21,87 gramas de 2-butoxietanol (0,1851 mole) foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 4B. O fluxo de azoto foi ajustado para 60 centímetros cúbicos por minuto. A resina epoxi foi dissolvida lentamente por aquecimento entre 120°C e 125°C durante um período de trinta minutos. Durante este período de tempo, o adaptador de azoto que não tinha perna para mergulhar foi substituído com um adaptador tendo uma perna para mergulhar de três polegadas. Então, 1,1309 gramas de ácido fosfórico a 85% em 5,6577 gramas de éter etileno glicol n-butílico foram adicionados gota a gota durante um período de três minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reacção entre 120°C e 125°C. O conteúdo do reactor foi deixado a agitar durante 58 minutos entre 120°C e 130°C. Então, o fluxo de azoto foi diminuído para dez centímetros cúbicos por minuto e 2,259 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reactor. Depois da temperatura ser mantida entre 115°C e 124°C durante um período de 2 horas, a temperatura foi feita descer até 81°C e o fluxo de azoto foi elevado para cerca de 60 centímetros cúbicos por minuto. Então uma solução aquosa de N,N-dimetiletanolamina foi adicionada gota a gota durante um período de dezanove minutos. Esta solução foi preparada por mistura de 2,236 gramas de N,N-dimetiletanolamina em 50,8 gramas de água. Então 139,4 gramas de água desionizada foram adicionados ao conteúdo do reactor durante um período de 17 minutos mantendo-se entretanto a temperatura entre 82°C e 92°C. A dispersão aquosa branca foi deixada a arrefecer até à temperatura

ambiente. Água desionizada adicional foi adicionada para dar origem a uma dispersão com um conteúdo não volátil de 14,6 por cento e pH de 9,1. Água desionizada adicional e 2,8 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados a 560 gramas de dispersão aquosa dando origem a um conteúdo não volátil de 12,9 por cento. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 19 segundos.

C. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 56,030 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 5B, 1,102 gramas de CYMELTM 325 e 1,153 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 15,2 phr de CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminado clean-treated a frio não polidos desengordurados com calibre 24 x 4 polegadas x 12 polegadas (0,66 mm x 101,6 mm x 304,8 mm) e a painéis sem estanho desengordurados de 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 de lesão de arame No. 34. Os painéis foram desengordurados por lavagem dos painéis em solvente AROMATIC 100 seguindo-se acetona e secagem num forno a 400°F (204,4°C). Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,16 e 0,20 mils (0,004064 mm e 0,00508 mm).

D. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 53,770 gramas da dispersão aquosa preparada no Exemplo 5B, 1,390 gramas de CYMELTM 325 e 0,140 gramas de 2-butoxietanol para dar origem a uma formulação contendo 20,45 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 5C. A

espessura do revestimento variava entre 0,16 e 0,21 mils (0,004064 mm e 0,005334 mm).

EXEMPLO 6

A. PREPARAÇÃO DE RESINA EPOXI AVANÇADA A PARTIR DE 1,2,7,8-DIEPOXIOCTANO E BISFENOL A

1,2,7,8-Diepoxioctano (68,8 gramas, 0,94 equivalente) tendo um EEW de 73,31, 99,95 gramas (0,88 equivalente) de bisfenol A, e 0,1474 gramas de uma solução a 70 por cento em peso em metanol de catalisador complexo de acetato de etiltrifenilfosfônio-ácido acético foram adicionados a um reactor do tipo descrito no Exemplo 4A. O conteúdo foi aquecido com agitação até uma temperatura de 185°C durante um período de 70 minutos e mantido a 185°C durante um período de 4 horas. O produto resultante tinha um EEW de 3.046 e um Mw de 17.600.

B. PREPARAÇÃO DE DISPERSÃO AQUOSA

A resina epoxi avançada do Exemplo 6A com um peso equivalente de epóxido 3046 (110,0 gramas, 0,0361 equivalente), e 103,247 (0,8736 mole) gramas de 2-butoxietanol foi adicionada a um reactor do tipo descrito no Exemplo 4. O fluxo de azoto foi ajustado para 66 centímetros cúbicos por minuto. A resina epoxi foi dissolvida lentamente por aquecimento entre 121°C e 125°C durante trinta e sete minutos. O adaptador de azoto não tendo perna para mergulhar foi substituído por um adaptador com perna para mergulhar com três polegadas. Então, 1,0733 gramas de ácido fosfórico a 85% em 5,3582 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados gota a gota num período de dez minutos mantendo-se entretanto a temperatura da reacção entre 121°C e 123°C. O conteúdo do reactor foi deixado a digerir durante um período de 90 minutos a

123°C. O fluxo de azoto foi então ajustado para dez centímetros cúbicos por minuto, e foram adicionados 2,230 gramas de água ao conteúdo do reactor. Depois da temperatura ser mantida entre 121°C e 123°C durante um período de duas horas, a solução foi arrefecida até 50°C e 55,7 gramas de 2-butoxietanol foram adicionados ao conteúdo do reactor. A solução com um conteúdo não volátil de 40 por cento foi deixada a arrefecer até à temperatura ambiente. Acrescentou-se 2-butoxietanol adicional para dar origem a uma solução amarelo claro tendo um conteúdo não volátil de 22 por cento. A viscosidade que foi medida com um Ford Cup No. 4 foi de 86 segundos.

C. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 50,857 gramas da solução à base de solvente preparada no Exemplo 6B, com 1,169 gramas de CYMELTM 325 para dar origem a uma formulação contendo 10,45 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada a painéis de aço laminado clean-treated a frio não polidos desengordurados de calibre 24 x 4 polegadas x 12 polegadas (0,66 mm X 101,6 mm x 304,8 mm) e a painéis de aço sem 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 de lesão de arame No. 22. Os painéis de aço sem estanho foram desengordurados lavando os painéis em solvente AROMATIC 100 seguido por acetona e secagem num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. Os painéis revestidos foram cozidos num forno a 400°F (204,4°C) durante 10 minutos. A espessura do revestimento variou entre 0,21 e 0,23 mils (0,005334 mm e 0,005842 mm).

D. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 51,269 gramas da solução à base de solvente preparada no Exemplo 6B, com 1,696 gramas de CYMELTM para dar origem a uma formulação contendo 15,04 phr CYMELTM 325. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 6C. A espessura do revestimento variou entre 0,20 e 0,28 mils (0,00508 mm e 0,007112 mm).

E. PREPARAÇÃO DE REVESTIMENTO

Os revestimentos foram preparados misturando 49,094 gramas da solução preparada no Exemplo 6B, 2,758 gramas de METHYLONTM 75-108 e 0,066 gramas de BYK 361 a 10% em 2-butoxieta-nol para dar origem a uma formulação contendo 20,3 por cento em peso de METHYLONTM 75-108. METHYLONTM 75-108 era uma mistura de éteres alílicos de mono-, di-, e trimetilol fenóis fornecidos por BTL Specialty Resins Corp. BYK 361 era um copolímero acrílico usado como um aditivo de nivelção fornecido comercialmente por BYK Chemie. A formulação foi aplicada e curada tal como foi descrito no Exemplo 6C. A espessura do revestimento variou entre 0,31 e 0,36 mils (0,007874 mm e 0,009144 mm).

EXEMPLO 7 TESTE DOS REVESTIMENTOS

Os revestimentos foram avaliados de acordo com os processos descritos no Exemplo 3. Os resultados são proporcionados no Quadro II.

QUADRO II

Revesti- mento	CYMEL™ 325 phr	MEK DR	Flexão em T	Impacto Rev.		Flexões de Cunha média (mm)	Água Pasteurizada	
				In.- Lb.	J		Adesão	Película
Ex. 4C	10.3	22	T1	136	15.4	15.6	5A, 5A	B1
Ex. 4D	10.3	35	T1	160	18.1	14.1	5A, 5A	B1
Ex. 4E	15.0	35	T1	136	15.4	18.5	5A, 5A	B1
Ex. 4F	19.9	80	T3	132	14.9	24.6	5A, 5A	B1
Ex. 4H	10.3	19	T2	116	13.1	19.4	5A, 5A	B4
Ex. 4I	15.3	40	T3	96	10.8	19.75	5A, 5A	B5
Ex. 4J	20.1	50	T3	84	9.5	24.4	5A, 5A	B4
C.E. B*	10.1	10	T3	92	10.4	20.0	5A, 5A	B7
C.E. C*	15.2	45	T2	88	9.9	20.5	5A, 5A	B7
C.E. D*	20.7	200	T3	64	7.2	27.1	5A, 5A	B7

* Não um Exemplo do presente invento.

a Primeiro valor situa-se na parte não submetida a pressão do cupão; o segundo valor situa-se na parte submetida a pressão do cupão.

Quadro II (cont.)

Revesti- mento	CYMEL™ 325 phr	MEK DR	Flexão em T	Impacto Rev.		Flexões de Cunha média (mm)	Água Pasteurizada	
				In.- Lb.	J		Adesão	Película
Ex. 5C	15.2	15	T4	72	8.1	23.0	5A, 5A	B1
Ex. 5D	20.45	25	T4	40	4.5	27.6	5A, 5A	B4
Ex. 6C	10.45	50	T2	120	13.6	20.0	5A, 5A	B1
Ex. 6D	15.04	80	T3	100	11.3	25.8	5A, 5A ^a	B1
Ex. 6E	20.3 ^b	70	T3	124	14.0	23.9	5A, 5A	B1

* Não um Exemplo do presente invento.

a Primeiro valor situa-se na parte não submetida a pressão do cupão; o segundo valor situa-se na parte submetida a pressão do cupão.

b Formulado com 20,3 por cento de Methylon 75-108 como agente de cura em vez de CYMEL™ 325 e 0,061 por cento de BYK 361.

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de uma composição avançada, caracterizado por compreender a reacção (1) de pelo menos um de (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicídílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol di-hídrico.

2ª. - Processo para a preparação de uma composição avançada de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por a referida composição avançada ser feita reagir com ou preparada na presença de (B) um fenol mono-hídrico.

3ª. - Processo para a preparação de uma composição, caracterizado por se incluir na referida composição o produto de reacção de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicídílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol di-hídrico; (B) facultativamente um fenol mono-hídrico; e (C) um composto contendo fósforo.

4ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 3, caracterizado por se preparar uma composição em que:

- (a) o referido triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo é óleo de vernonia, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça, ou qualquer sua combinação;
- (b) o referido ácido gordo epoxidado é ácido linoleico epoxidado, ácido linolênico, ácido araquidônico, ácido licânico, ou qualquer sua combinação;
- (c) o referido diepoxialcano é 1,2:7,8-diepoxioctano, 1,2:8,9-diepoxinonano, 1,2:8,10-diepoxidecano, 1,2:13,14-diepoxitetradecano, ou qualquer sua combinação;
- (d) o referido éter diglicidílico de um fenol di-hídrico, quando presente, é um éter diglicidílico de bisfenol A, um éter diglicidílico de bisfenol F, um éter diglicidílico de bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (e) o referido fenol di-hídrico é bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (f) o referido fenol mono-hídrico, quando presente, é 4-terc-butilfenol, nonilfenol, ou qualquer sua combinação; e
- (g) o referido composto contendo fósforo é ácido fosfórico, ácido super-fosfórico, pentóxido de fósforo, éster de butil-fosfato, ou qualquer sua combinação.

5ª. - Processo para a preparação de uma composição suportada por solvente orgânico, caracterizado por uma composição preparada de acordo com a reivindicação 3 ou 4 ser dissolvida num ou mais solventes orgânicos.

6ª. - Processo para a preparação de uma composição, caracterizado por se incluir na referida composição o produto da reacção de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) uma combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a) ou (b) ou (c), ou (e) qualquer combinação de qualquer um ou mais de entre (a) ou (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol poli-hídrico; (B) facultativamente um fenol mono-hídrico; (C) um composto contendo fósforo; e (D) uma base.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por se preparar uma composição em que:

- (a) o referido triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo é óleo de vernónia, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça, ou qualquer sua combinação;
- (b) o referido ácido gordo epoxidado é ácido linoleico epoxidado, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido licânico, ou qualquer sua combinação;
- (c) o referido diepoxialcano é 1,2:7,8-diepoxioctano, 1,2:8,9-diepoxinonano, 1,2:8,10-diepoxidecano, 1,2:13,14-diepoxitetradecano, ou qualquer sua combinação;
- (d) o referido éter diglicidílico de um fenol di-hídrico, quando presente, é um éter diglicidílico de bisfenol A, um éter diglicidílico de bisfenol F, um éter diglicidílico de bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;

- (e) o referido fenol di-hídrico é bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (f) o referido fenol mono-hídrico, quando presente, é 4-terc-butilfenol, nonilfenol, ou qualquer sua combinação; e
- (g) o referido composto contendo fósforo é ácido fosfórico, ácido super-fosfórico, pentóxido de fósforo, éster de butil-fosfato, ou qualquer sua combinação; e
- (h) a referida base é N,N-dimetiletanolamina.

8ª. - Processo para a preparação de uma composição suportada por água, caracterizado por uma composição preparada de acordo com a Reivindicação 6 ou 7 ser dispersa ou dissolvida em água.

9ª. - Processo para a preparação de uma composição curável caracterizado por se incluir na referida composição (I) uma composição compreendendo a reacção do produto de (A) uma composição avançada resultando da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaisquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol di-hídrico; (B) facultativamente um fenol mono-hídrico; e (C) um composto contendo fósforo; e (II) uma quantidade de cura de um agente de cura apropriado para o componente (I).

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

- (a) o referido triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo é óleo de vernónia, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça, ou qualquer sua combinação;
- (b) o referido ácido gordo epoxidado é ácido linoleico epoxidado, ácido linolénico, ácido araquidónico, ácido licânico, ou qualquer sua combinação;
- (c) o referido diepoxialcano é 1,2:7,8-diepoxioctano, 1,2:8,9-diepoxinonano, 1,2:8,10-diepoxidecano, 1,2:13,14-diepoxitetradecano, ou qualquer sua combinação;
- (d) o referido éter diglicidílico de um fenol di-hídrico, quando presente, é um éter diglicidílico de bisfenol A, um éter diglicidílico de bisfenol F, um éter diglicidílico de bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (e) o referido fenol di-hídrico é bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (f) o referido fenol mono-hídrico, quando presente, é 4-terc-butilfenol, nonilfenol, ou qualquer sua combinação; e
- (g) o referido composto contendo fósforo é ácido fosfórico, ácido super-fosfórico, pentóxido de fósforo, éster de butilfosfato, ou qualquer sua combinação; e
- (h) o referido agente de cura é uma resina melamina-formaldeído altamente metilada, hexametoximetilmelamina, uma mistura dos éteres alílicos de mono-, di- e trimetilol-fenóis, ou qualquer sua combinação.

11ª. - Processo para a preparação de uma composição suportada por solvente orgânico, caracterizado uma composição curável, preparada de acordo com a Reivindicação 9 ou 10, ser dissolvida num ou mais solventes orgânicos.

12ª. - Processo para a preparação de uma composição curável, caracterizado por se incluir na referida composição (I) uma composição compreendendo o produto de reacção de (A) uma composição avançada resultante da reacção de (1) pelo menos um de (a) pelo menos um triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo, ou (b) pelo menos um ácido gordo epoxidado tendo uma média de mais de um grupo não saturado por molécula ou (c) pelo menos um diepoxialcano, ou (d) qualquer combinação de quaiquer dois ou mais de entre (a), (b) ou (c), ou (e) uma combinação de qualquer um ou mais de entre (a), (b) ou (c) e (f) um éter diglicidílico de um fenol di-hídrico; com (2) um fenol di-hídrico; (B) facultativamente um fenol mono-hídrico; (C) um composto contendo fósforo; e (D) uma base; e (II) uma quantidade de cura de um agente de cura apropriado para o componente (I).

13ª. - Processo de acordo com a Reivindicação 12, caracterizado por se preparar uma composição em que

- (a) o referido triglicerídeo epoxidado de um ácido gordo é óleo de vernónia, óleo de soja epoxidado, óleo de linhaça, ou qualquer sua combinação;
- (b) o referido ácido gordo epoxidado é ácido linoleico epoxidado, ácido linoleico, ácido araquidónico, ácido licânico, ou qualquer sua combinação;

- (c) o referido diepoxialcano é 1,2:7,8-diepoxioctano, 1,2:8,9-diepoxinonano, 1,2:8,10-diepoxidecano, 1,2:13,14-diepoxite-tradecano, ou qualquer sua combinação;
- (d) o referido éter diglicidílico de um fenol di-hídrico, quando presente, é um éter diglicidílico de bisfenol A, um éter diglicidílico de bisfenol F, um éter diglicidílico de bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (e) o referido fenol di-hídrico é bisfenol A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol AP, ou qualquer sua combinação;
- (f) o referido fenol mono-hídrico, quando presente, é 4-terc-butilfenol, nonilfenol, ou qualquer sua combinação; e
- (g) o referido composto contendo fósforo é ácido fosfórico, ácido super-fosfórico, pentóxido de fósforo, éster de butil-fosfato, ou qualquer sua combinação;
- (h) a referida base é N,N-dimetiletanolamina; e
- (i) o referido agente de cura é uma resina melamina-formaldeído altamente metilada, hexametoximetilmelamina, ou qualquer sua combinação.

14ª. - Processo para a preparação de uma composição supotada por água, caracterizado por uma composição curável, preparada de acordo com a Reivindicação 12 ou 13, ser dispersa ou dissolvida em água.

15ª. - Processo para a preparação de um produto, caracterizado por se proceder à cura de uma composição curável preparada de acordo com a Reivindicação 9, 10, 12 ou 13.

16ª. - Processo para a preparação de um produto, caracterizado por se proceder à cura de uma composição curável preparada de acordo com a Reivindicação 11.

17ª. - Processo para a preparação de um produto, caracterizado por se proceder à cura de uma composição curável preparada de acordo com a Reivindicação 14.

18ª. - Processo para a preparação de um artigo, caracterizado por se proceder ao seu revestimento com uma composição curável preparada de acordo com a Reivindicação 11 que foi subsequentemente curada para ser aplicada como revestimento ao referido artigo.

19ª. - Processo para a preparação de um artigo, caracterizado por se proceder ao seu revestimento com uma composição curável preparada de acordo com a Reivindicação 12 que foi subsequentemente curada para ser aplicada como revestimento ao referido artigo.

Lisboa, 19 de Novembro de 1991



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