



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0408909-0 B1**

**(22) Data do Depósito:** 02/04/2004

**(45) Data de Concessão:** 02/08/2016



---

**(54) Título:** MÉTODO PARA FORMAR UMA DISPERSÃO, COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA REVESTIR UM ARTIGO, E, ARTIGO

**(51) Int.Cl.:** C08G 81/02; B65D 25/14

**(30) Prioridade Unionista:** 02/04/2003 US 60/459,728

**(73) Titular(es):** VALSPAR SOURCING, INC.

**(72) Inventor(es):** ROBERT M. O'BRIEN, GRANT SCHUTTE, JEFFREY NIEDERST, JOHN W. CONDIT, DAWN S. HERKO, DANIEL E. RARDON

## “MÉTODO PARA FORMAR UMA DISPERSÃO, COMPOSIÇÃO, MÉTODO PARA REVESTIR UM ARTIGO, E, ARTIGO”

### FUNDAMENTOS

[001] Uma ampla variedade de revestimentos tem sido usada para revestir as superfícies de artigos para acondicionamento (por exemplo latas de alimentos e de bebidas). Por exemplo, as latas de metal são algumas vezes revestidas com o uso de operações de revestimento da bobina, isto é, uma folha planar de um substrato adequado (por exemplo metal de aço ou de alumínio) é revestida com uma composição adequada e curada. O substrato revestido é então formado na extremidade ou no corpo da lata. Alternativamente, as composições de revestimento líquido podem ser aplicadas (por exemplo, por pulverização, imersão, laminação etc.) ao substrato e depois curadas.

[002] Os revestimentos para acondicionamento devem preferivelmente ser capazes de aplicação ao substrato em alta velocidade e prover as propriedades necessárias quando curados para desempenhar-se nesta exigência de uso final. Por exemplo, o revestimento deve ser seguro quanto ao contato de alimentos, ter excelente aderência ao substrato, e resistir à degradação durante longos períodos de tempo, mesmo quando sejam expostos a ambientes severos.

[003] Muitos revestimentos para acondicionamento correntes contêm bisfenol A “BPA” móvel ou ligado ou compostos de éter glicidílico aromáticos ou compostos de PVC. Embora o equilíbrio da evidência científica disponível até hoje indique que as pequenas quantidades de traço destes compostos que possam ser liberados dos revestimentos existentes não apresentem quaisquer riscos à saúde para os seres humanos, estes compostos são, não obstante, percebidos por algumas pessoas como sendo potencialmente nocivos à saúde humana. Consequentemente, existe um intenso desejo de eliminar estes compostos dos revestimentos de contato com

alimentos.

[004] Do seguinte, observar-se-á que o que é necessário na técnica é um recipiente de embalagem (por exemplo, uma lata de alimentos ou de bebidas) que seja revestido com uma composição que não contenha quantidades extraíveis de tais compostos. Essas embalagens, composições e métodos para prepará-las são apresentados e reivindicados neste relatório descritivo.

## SUMÁRIO

[005] A presente invenção diz respeito a novas dispersões aquosas que são adequadas para uso como composições de revestimento e métodos de revestir substratos com o uso destas dispersões.

[006] A dispersão da presente invenção preferivelmente inclui o produto de reação de (i) um polímero de adição de vinila oxirano funcional; (ii) um polímero ácido funcional (por exemplo, um polímero de adição de vinila ácido funcional); e (iii) uma amina terciária. O produto da reação é preferivelmente disperso em um veículo (por exemplo, água) com reticuladores opcionais e outros adjuvantes opcionais. As composições e dispersões preferidas são substancialmente livres de BPA móvel e de compostos de éter glicídico aromáticos (por exemplo, diglicidil éter de bisfenol A (BADGE), diglicidil éter de bisfenol F (BFDGE) e novalac epoxidado).

[007] Em uma forma de realização, o método inclui: prover um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; prover um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; reagir o polímero de adição de vinila oxirano funcional e o polímero ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária para formar um polímero dispersável em água; e dispersar o polímero dispersável em água em um veículo que inclua água.

[008] Em uma forma de realização presentemente preferida: (i) o

polímero de vinila oxirano funcional é o produto da reação de 1 a 10 % em peso de monômero oxirano funcional, 0 a 60 % em peso de monômero hidróxi funcional, e outro monômero de equilíbrio (por exemplo, monômero não funcional); e o polímero tem uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5 e um peso molecular médio numérico de 2.500 a 20.000; (ii) o polímero ácido funcional é um polímero de vinila formado como o produto da reação de um monômero ácido funcional (mais preferível pelo menos 15 % em peso de monômero ácido funcional), e o outro monômero de equilíbrio (por exemplo, monômero não funcional); e o polímero tem um valor de ácido de 30 a 500 (mais preferível de 100 a 500) e um peso molecular médio numérico de 2.000 a 15.000; (iii) a amina terciária é dimetil etanol amina ou semelhantes; (iv) em que os polímeros acima mencionados são reagidos entre si na presença da amina terciária para formar pelo menos algum sal de amônio quaternário, com uma relação em peso de (i):(ii) de 90:10 a 50:50, e com uma relação de amina:grupos oxirano de 0,8:1 a 5:1; e (v) os polímeros reagidos são dispersos em água.

[009] Em outra forma de realização, a presente invenção provê um método, que inclui: prover um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; prover um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; prover uma amina terciária; combinar o polímero ácido funcional com a amina terciária para formar uma mistura e, pelo menos parcialmente, neutralizar o polímero ácido funcional; e combinar o polímero de adição de vinila oxirano funcional com a mistura para formar um polímero dispersável em água; e dispersar o polímero dispersável em água em um veículo que inclua água. Em certas formas de realização, a mistura é adicionada durante um período de tempo ao polímero de adição de vinila oxirano funcional.

[0010] Em outra forma de realização, a presente invenção provê um método, que inclui: prover um primeiro conjunto de monômeros para produzir

um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; prover um segundo conjunto de monômeros para produzir um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; prover uma amina terciária; polimerizar pelo menos um conjunto dos monômeros para formar um primeiro polímero; polimerizar o outro conjunto de monômeros na presença do primeiro polímero; adicionar amina terciária para formar um polímero dispersável em água; e dispersar o polímero dispersável em água em um veículo que inclua água. Em certas formas de realização, a polimerização de pelo menos um dos conjuntos de monômeros ocorre na presença do outro conjunto de monômeros. Alternativamente, em certas formas de realização, a polimerização de pelo menos um dos conjuntos de monômeros ocorre antes da adição do outro conjunto de monômeros.

[0011] A presente invenção também provê uma composição que inclui uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal inclui o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária.

[0012] Em outra forma de realização, a presente invenção inclui uma composição de revestimento que inclui: uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal inclui o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária; e um reticulador.

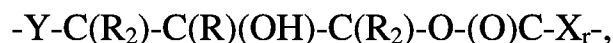
[0013] A presente invenção provê métodos de revestir um artigo. Tais métodos incluem aplicar uma composição da presente invenção a uma superfície de substrato e endurecer a composição.

[0014] A presente invenção também provê artigos. Em uma forma de realização, o artigo inclui um substrato tendo uma película não curada sobre ele, em que a película inclui uma dispersão aquosa de um sal de amônio

quaternário, em que o sal inclui o produto de reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária. Em certas formas de realização, a película não curada ainda inclui um reticulador.

[0015] Em outra forma de realização, o artigo inclui um substrato tendo sobre ele uma película curada, em que a película curada pode ser preparada de uma composição de revestimento que inclui uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal inclui o produto de reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; uma amina terciária; e um reticulador opcional.

[0016] Em ainda outra forma de realização, o artigo inclui um substrato tendo sobre ele uma película curada, em que a película curada inclui um polímero reticulado tendo um segmento de reticulação da fórmula geral:



[0017] em que: Y é um grupo orgânico divalente, mais preferível um grupo orgânico divalente que inclua uma porção C(O)O; X é um grupo orgânico divalente; R é H, ou um grupo orgânico de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferivelmente H; e r é 0 ou 1, preferivelmente 0.

## DEFINIÇÕES

[0018] A expressão “substancialmente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos do que 1000 partes por milhão (ppm) do composto móvel citado. A expressão “essencialmente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos do que 100 partes por milhão (ppm) do composto móvel citado. A expressão “essencial e completamente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos do que 5 partes por milhão

(ppm) do composto móvel citado. A expressão “completamente livre” de um composto móvel particular significa que as composições da presente invenção contêm menos do que 20 partes por bilhão (ppb) do composto móvel citado.

[0019] O termo “móvel” significa que o composto pode ser extraído do revestimento curado quando um revestimento (de espessura típica de aproximadamente 1 mg/cm<sup>2</sup>) seja exposto a uma solução de 10 por cento em peso de etanol por duas horas a 121°C, seguido pela exposição por 10 dias na solução a 49°C.

[0020] Se as expressões acima mencionadas forem usadas sem o termo “móvel” (por exemplo, “substancialmente livre do composto XYZ”), então as composições da presente invenção conterão menos do que a quantidade acima mencionada do composto, se o composto for móvel no revestimento ou ligado a um constituinte do revestimento.

[0021] A expressão “grupo orgânico” significa um grupo hidrocarboneto (isto é, hidrocarbila) com elementos opcionais outros que não carbono e hidrogênio na cadeia, tais como oxigênio, nitrogênio, enxofre e silício, que é classificado como um grupo alifático, grupo cíclico, ou uma combinação de grupos alifáticos e cíclicos (por exemplo, grupos alcarila e aralquila). A expressão “grupo alifático” significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado saturado ou insaturado. Esta expressão é usada para incluir grupos alquila, alquenila e alquinila, por exemplo. A expressão “grupo alquila” significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado saturado, incluindo, por exemplo, metila, etila, isopropila, t-butila, heptila, dodecila, octadecila, amila, 2-etil-hexila, e outros. A expressão “grupo alquenila” significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado insaturado com uma ou mais ligações duplas de carbono-carbono, tal como um grupo vinila. A expressão “grupo alquinila” significa um grupo hidrocarboneto linear ou ramificado insaturado com uma ou mais ligações triplas de carbono-carbono. A expressão “grupo cíclico” significa um grupo hidrocarboneto de anel

fechado como um grupo alicíclico, grupo aromático ou grupo heterocíclico. A expressão “grupo alicíclico” significa um grupo hidrocarboneto cíclico tendo propriedades que se assemelham às daquelas dos grupos alifáticos. As expressões “grupo aromático” ou “grupo arila” significam um grupo hidrocarboneto aromático mono- ou polinuclear. A expressão “grupo heterocíclico” significa um hidrocarboneto de anel fechado em que um ou mais dos átomos no anel são um elemento outro que não carbono (por exemplo, nitrogênio, oxigênio, enxofre etc.). A substituição é prevista sobre os grupos orgânicos dos polímeros usados nas composições de revestimento da presente invenção. Como um meio de simplificar o exame e a citação de determinada terminologia na totalidade deste pedido, os termos “grupo” e “porção” são usados para diferenciar entre as espécies químicas que levem em conta a substituição ou que possam ser substituídas, e aquelas que não levem em conta ou não possam ser assim substituídas. Assim, quando o termo “grupo” for usado para descrever um substituinte químico, o material químico descrito inclui o grupo não substituído e aquele grupo com os átomos de O, N, Si ou S, por exemplo, na cadeia (como em um grupo alcóxi) bem como grupos carbonila ou outra substituição convencional. Quando o termo “porção” for usado para descrever um composto ou substituinte químicos, pretende-se que apenas um material químico não substituído seja incluído. Por exemplo, a expressão “grupo alquila” intenta incluir não apenas substituintes de alquila hidrocarboneto saturado de cadeia aberta, tais como metila, etila, propila, t-butila e outros, mas também substituintes alquila conduzindo outros substituintes conhecidos na técnica, tais como hidróxi, alcóxi, alquilsulfonila, átomos de halogênio, ciano, nitro, amino, carboxila etc. Assim, “grupo alquila” inclui grupos éter, haloalquilas, nitroalquilas, carboxialquilas, hidroxialquilas, sulfoalquilas etc. Por outro lado, a expressão “porção alquila” é limitada à inclusão de apenas substituintes alquila hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta puros, tais como metila, etila, propila, t-butila e outros. A

expressão “porção hidrocarbila” refere-se a porções orgânicas não substituídas contendo apenas hidrogênio e carbono.

[0022] Como aqui usadas, as expressões “polímero de adição de vinila” ou “copolímero de adição de vinila” pretendem incluir acrilato, metacrilato e polímeros e copolímeros de vinila. A menos que de outra forma indicado, uma referência a um “polímero” pretende também incluir um copolímero. A menos que de outra forma indicado, uma referência a um composto de “(met)acrilato” (em que “met” se ache entre parênteses) se destina a incluir tanto os compostos de acrilato quanto de metacrilato.

[0023] O termo “dispersável” no contexto de um polímero dispersável significa que o polímero pode ser misturado em um veículo para formar uma mistura macroscopicamente uniforme sem o uso de mistura de alto cisalhamento. O termo “dispersável” intenta incluir o termo “solúvel”. Em outras palavras, um polímero solúvel é também um polímero dispersável.

[0024] A expressão “dispersável em água” no contexto de um polímero dispersável em água significa que o polímero pode ser misturado com água para formar uma mistura macroscopicamente uniforme sem o uso de mistura de alto cisalhamento. A expressão “dispersável em água” intenta incluir a expressão “solúvel em água”. Em outras palavras, um polímero solúvel em água também é considerado como sendo um polímero dispersável em água.

[0025] O termo “dispersão”, no contexto de um polímero dispersável, refere-se à mistura de um polímero dispersável com um veículo. O termo “dispersão” intenta incluir o termo “solução”.

## **DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO ILUSTRATIVAS**

[0026] A presente invenção provê novas dispersões (por exemplo, dispersões à base de água) que são adequadas para uso como composições de revestimento e métodos de revestir substratos com o uso destas dispersões.

Dispersões preferidas incluem um polímero dispersável em água tendo oxirano reagido e grupos ácidos e um veículo que inclua água.

[0027] Em uma forma de realização específica, a dispersão inclui o produto da reação de (i) um polímero de adição de vinila oxirano funcional; (ii) um polímero ácido funcional; e (iii) uma amina terciária. O produto da reação é disperso em um veículo (por exemplo, água) com reticuladores opcionais e outros adjuvantes opcionais.

[0028] Assim sendo, em uma forma de realização, o polímero dispersável em água é formado dos polímeros pré-formados (por exemplo, o polímero de adição de vinila oxirano funcional e o polímero ácido funcional) na presença de uma amina terciária. Em outra forma de realização, o polímero dispersável em água é formado a partir de pelo menos um polímero pré-formado (por exemplo, ou o polímero de adição de vinila oxirano funcional ou um polímero ácido funcional) que reage com monômeros para formar o polímero dispersável em água na presença de uma amina terciária. Em outra forma de realização, o polímero dispersável em água é formado de uma mistura de reação em que pelo menos um polímero (por exemplo, ou um polímero de adição de vinila oxirano funcional ou um polímero ácido funcional) é formado *in situ* antes da reação com monômeros para outro polímero na presença de uma amina terciária. Se desejável, um polímero ácido funcional pode ser combinado com uma amina terciária para, pelo menos parcialmente, neutralizá-la antes da reação com o polímero ou oxirano funcional ou monômeros para a formação de um polímero oxirano funcional.

[0029] As composições e dispersões preferidas são substancialmente livres de BPA móvel e de compostos de éter glicidílico aromático (por exemplo, BADGE, BFDGE e novalacs epoxidados), mais preferível essencialmente livres destes compostos, ainda mais preferível e essencialmente, livres completamente destes compostos, e o mais preferível completamente livre destes compostos. A composição de revestimento

também é de preferência substancialmente livre de BPA ligado e de compostos de éter glicídico aromático, mais preferível essencialmente livre destes compostos, e otimamente livre por completo destes compostos.

[0030] Polímeros de adição de vinila oxirano funcionais adequados incluem o acrilato, metacrilato e/ou os polímeros de vinila e copolímeros tendo grupos oxirano funcionais [incluindo, por exemplo, os copolímeros de (met)acrilato tendo grupos de glicidila pendentes].

[0031] Em uma forma de realização, o polímero de adição de vinila oxirano funcional é formado pela reação de um ou mais monômeros oxirano funcionais, monômeros opcionais hidróxi funcionais, e um ou mais outros monômeros (por exemplo, monômeros não funcionais). Esta reação é convenientemente realizada em solução, não obstante outros processos puros possam ser usados, se desejável.

[0032] Monômeros oxirano funcionais adequados incluem os monômeros tendo uma ligação reativa dupla de carbono-carbono e um grupo oxirano (isto é, uma glicidila). Tipicamente, o monômero é um éster de glicidila de um ácido alfa, beta-insaturado, ou seu anidrido. Ácidos alfa, beta-insaturados adequados incluem os ácidos monocarboxílicos ou os ácidos dicarboxílicos. Exemplos de tais ácidos carboxílicos incluem, sem que a estes se limitem, o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido beta-metilacrílico (ácido crotônico), ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiônico, ácido sórbico, ácido alfa-clorossórbico, ácido angélico, ácido cinâmico, ácido p-clorodinâmico, ácido beta-estearilacrílico, ácido itacônico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, tricarboxietileno, anidrido maleico, e misturas destes.

[0033] Exemplos específicos de monômeros adequados contendo um grupo glicidila citam-se o (met)acrilato de glicidila (isto é, o metacrilato de glicidila e o acrilato de glicidila), o itaconato de mono e di-glicidila, e o

formiato de mono- e di-glicidila. É igualmente previsto que o glicidil éter alílico e o glicidil éter vinílico podem ser usados como o monômero oxirano funcional. Um monômero preferido é o metacrilato de glicidila (“GMA”).

[0034] Deve também ser salientado que o polímero de adição de vinila oxirano funcional pode inicialmente ser um copolímero de um ácido alfa, beta-insaturado e um (met)acrilato de alquila, que então é reagido com um haleto ou tosilato de glicidila, por exemplo o cloreto de glicidila, para posicionar grupos glicidila pendentes no copolímero de acrilato. O ácido carboxílico alfa, beta-insaturado pode ser um ácido listado acima, por exemplo. Em uma forma de realização alternativa, um polímero de adição de vinila tendo grupos hidroxila pendentes é primeiro formado. O polímero de adição de vinila tendo grupos hidroxila pendentes pode ser preparado pela incorporação de um monômero como o metacrilato de 2-hidroxietila ou o metacrilato de 3-hidroxipropila no polímero de adição de vinila. O polímero é então reagido para posicionar os grupos glicidila pendentes no polímero. A quantidade de monômero oxirano funcional usada para formar o polímero de adição de vinila oxirano funcional dependerá da funcionalidade em oxirano desejada e do peso molecular desejado do polímero, bem como do peso do monômero oxirano funcional usado. Acredita-se presentemente que a funcionalidade oxirano do polímero formado seja adequadamente de pelo menos 0,5, preferivelmente de pelo menos 0,9, mais preferível de pelo menos 1,2, e o mais preferível de pelo menos 1,4. Acredita-se presentemente que a funcionalidade em oxirano do polímero formado seja adequadamente de no máximo 5, preferivelmente no máximo 3, mais preferível no máximo 2,5, e o mais preferível pelo menos 2. Embora não se pretenda estar ligados pela teoria, uma funcionalidade em oxirano acima de 5 tende a causar gelação prematura da composição, e uma funcionalidade em oxirano abaixo de 0,5 tende a ser insuficiente para promover as propriedades físicas desejadas.

[0035] Também acredita-se presentemente que, para aplicações de

revestimento para acondicionamento, o peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) do polímero de adição de vinila oxirano funcional seja adequadamente de pelo menos 2.500, preferivelmente de pelo menos 4.000, mais preferível de pelo menos 5.000, e o mais preferível de pelo menos 6.000. Também acredita-se presentemente que, para aplicações de revestimento para acondicionamento, o peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) do polímero de adição de vinila oxirano funcional seja adequadamente de no máximo 20.000, preferivelmente de no máximo 12.000, e o mais preferível de no máximo 8.000.

[0036] Usando-se os números da funcionalidade em oxirano acima como um guia, e usando-se monômero oxirano funcional com um peso molecular semelhante ao GMA, para um polímero oxirano funcional de  $M_n$  de 7.000, a quantidade de monômero oxirano funcional usada é adequadamente de pelo menos 1, preferivelmente de pelo menos 2, mais preferível de pelo menos 2,5, e o mais preferível de pelo menos 3 % em peso, com base no peso dos outros monômeros usados para formar o polímero. Usando-se os números da funcionalidade oxirano acima como um guia, e usando-se um monômero oxirano funcional com um peso molecular semelhante a GMA, para um polímero oxirano funcional de  $M_n$  de 7.000, a quantidade de monômero oxirano funcional usada é adequadamente de no máximo 10, preferivelmente no máximo 5, mais preferível no máximo 4, e o mais preferível no máximo 3,5 % em peso, com base no peso dos outros monômeros usados para formar o polímero. Se outros monômeros oxirano funcionais que não o GMA forem usados, ou se o peso molecular desejado for diferente, as quantidades podem necessitar serem ajustadas para responderem pelos diferentes pesos.

[0037] O monômero oxirano funcional é preferivelmente reagido com outros monômeros adequados (e monômeros hidróxi funcionais opcionais). Outros monômeros adequados incluem os (met)acrilatos de alquila, os monômeros de vinila e outros.

[0038] (Met)acrilatos de alquila adequados incluem aqueles que têm a estrutura:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}-\text{OR}^2$  em que  $\text{R}^1$  é hidrogênio ou metila, e  $\text{R}^2$  é um grupo alquila, preferivelmente contendo um a dezesseis átomos de carbono. O grupo  $\text{R}^2$  pode ser substituído por uma ou mais, e tipicamente por uma a três, porções tais como hidróxi, halo, fenila e alcóxi, por exemplo. (Met)acrilatos de alquila adequados, portanto, incluem (met)acrilatos de hidróxi alquila. O (met)acrilato de alquila tipicamente é um éster de ácido acrílico ou metacrílico. Preferivelmente,  $\text{R}^1$  é hidrogênio ou metila e  $\text{R}^2$  é um grupo alquila tendo dois a oito átomos de carbono. O mais preferível é que  $\text{R}^1$  seja hidrogênio ou metila e  $\text{R}^2$  seja um grupo alquila tendo dois a quatro átomos de carbono. Exemplos de (met)acrilatos de alquila adequados incluem, sem que estes fiquem limitados, o (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de isopropila, (met)acrilato de butila, (met)acrilato de isobutila, (met)acrilato de pentila, (met)acrilato de isoamila, (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de cicloxila, (met)acrilato de decila, (met)acrilato de isodecila, (met)acrilato de benzila, (met)acrilato de laurila, (met)acrilato de isobornila, (met)acrilato de octila e (met)acrilato de nonila.

[0039] Monômeros de vinila adequados incluem o estireno, o estireno de metila, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenzeno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, e misturas destes. Os monômeros aromáticos de vinila descritos abaixo em conexão com o polímero ácido funcional também são adequados para uso neste polímero. O estireno é um monômero de vinila presentemente preferido, em parte por causa de seu custo relativamente baixo. Os polímeros oxirano funcionais preferidos são preparados de até 99 % em peso, mais preferível até 80 % em peso, e o mais preferível até 70 % em peso de monômero(s) de vinila, com base no peso total dos monômeros. Polímeros oxirano funcionais preferidos são preparados de pelo menos 30 % em peso, mais preferível de pelo menos

40 % em peso, e o mais preferível de pelo menos 50 % em peso de monômero(s) de vinila, com base no peso total dos monômeros.

[0040] Outros monômeros de vinila polimerizáveis adequados incluem a acrilonitrila, acrilamida, metacrilamida, metacrilonitrila, acetato de vinila, propionato de vinila, butirato de vinila, estearato de vinila, isobutoximetil acrilamida, e outros.

[0041] Nas formas de realização preferidas, o polímero é formado usando-se um ou mais monômeros hidróxi funcionais opcionais [por exemplo o acrilato de hidroxietila (HEA), o metacrilato de hidroxietila (HEMA), o (met)acrilato de hidroxipropila (HPMA), etc. Tipicamente, a quantidade do monômero hidróxi funcional será selecionada para se obter a funcionalidade em hidroxila desejada. Os polímeros oxirano funcionais preferidos são preparados de pelo menos 10 % em peso, mais preferível pelo menos 15 % em peso, e o mais preferível pelo menos 30 % em peso de monômero(s) hidróxi funcionais [se usado(s)], com base no peso total dos monômeros usados. Os polímeros oxirano funcionais preferidos são preparados de no máximo 60 % em peso, mais preferível no máximo 50 % em peso, e o mais preferível no máximo 45 % em peso, de monômero(s) hidróxi funcionais [se usado(s)], com base no peso total dos monômeros usados.

[0042] Os monômeros acima mencionados podem ser polimerizados por técnicas de polimerização de radicais livres padrão, por exemplo usando iniciadores tais como azoalcanos, peróxidos ou peróxi ésteres, para prover um polímero oxirano funcional tendo um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) adequadamente de pelo menos 2.500, preferivelmente pelo menos 4.000, mais preferível pelo menos 5.000, e o mais preferível de pelo menos 6.000. Os monômeros acima mencionados podem ser polimerizados por técnicas de polimerização de radicais livres padrão, por exemplo com o uso de iniciadores tais como azoalcanos, peróxidos ou peróxi ésteres, para prover um polímero oxirano funcional tendo um peso molecular médio numérico ( $M_n$ )

adequadamente de no máximo 20.000, preferivelmente no máximo 16.000, mais preferível no máximo 12.000, e o mais preferível no máximo 8.000.

[0043] Esta reação pode ser realizada com o uso de solventes adequados, se desejável.

[0044] Em uma forma de realização geral preferida, o polímero de adição de vinila oxirano funcional pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) de 30 a 70 partes de estireno, 3 a 10 partes de (met)acrilato de glicidila, e 30 a 70 partes de (met)acrilato de hidroxialquila. Em uma forma de realização específica, o polímero de adição de vinila oxirano funcional pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) 50 partes de estireno, 5 partes de GMA e 45 partes de HEMA. Em outra forma de realização específica, o polímero pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) 55 partes de estireno, 3 partes de GMA e 42 partes de HEMA. Estas formas de realização são ilustrativas de tais polímeros oxirano funcionais adequados.

[0045] Foi verificado que os polímeros oxirano funcionais preferidos “imitam” ou excedem as propriedades da resina epóxi do “tipo 1007” tradicional (isto é, uma resina do mesmo tipo daquela resina epóxi RESOLUTION’S EPON 1007, que tem um peso molecular médio numérico de 3.600 a 4.400 e um peso molecular médio ponderado de 12.000 a 16.000); a resina epóxi “tipo 1009” (isto é, uma resina do mesmo tipo daquela da resina epóxi RESOLUTION’S EPON 1009, que tem um peso molecular médio numérico de 4.200 a 5.000 e um peso molecular médio ponderado de 14.000 a 18.000); e resina epóxi “tipo 9-A-9” (isto é, uma resina que é produzida pela reação de uma resina epóxi do tipo 1009 com ácido adípico, que tem um peso molecular médio numérico de 7.000 a 8.000 e um peso molecular médio ponderado de 24.000 a 29.000), sem conter ou liberar BPA ou compostos aromáticos de éter glicidílico (por exemplo, BADGE, BFDGE e novalacs epoxidadas).

[0046] Polímeros ácido funcional adequados incluem os polímeros poli-ácidos ou poli-anidrido, por exemplo homopolímeros ou copolímeros preparados de monômeros ácidos ou anidridos etilenicamente insaturados (por exemplo, os monômeros de ácido carboxílico ou de anidrido carboxílico) e outros monômeros opcionais (por exemplo, os monômeros de vinila). É também previsto que os polímeros de poliéster de funcionalidade ácida possam ser utilizados.

[0047] Os polímeros ácido funcional preferidos utilizados nesta invenção incluem aqueles preparados por técnicas de polimerização de radicais livres convencionais de pelo menos 15 % em peso, mais preferível de pelo menos 20 % m peso, de monômero ácido funcional insaturado e outro monômero insaturado de equilíbrio. A escolha do(s) monômero(s) insaturado(s) é ditada pelo uso final pretendido da composição de revestimento e é praticamente ilimitada. Esta reação é convenientemente realizada em solução, embora outros processos puros possam ser usados, se desejável. Os polímeros de baixo peso molecular são preferidos para certas aplicações, como é examinado neste relatório.

[0048] Uma variedade de monômeros ácido funcional e funcionais em anidrido pode ser usada; sua seleção depende das propriedades poliméricas finais desejadas. Monômeros ácido funcional etilenicamente insaturados adequados e monômeros funcionais em anidrido para a presente invenção incluem os monômeros que tenham uma ligação dupla reativa de carbono-carbono e um grupo ácido ou anidrido. Tais monômeros preferidos têm de 3 a 20 carbonos, 1 a 4 sítios de insaturação, e de 1 a 5 grupos ácidos ou anidrido ou seus sais. Monômeros ácido funcional adequados incluem os ácidos etilenicamente insaturados (mono-próticos ou dipróticos), anidridos ou monoésteres de um ácido dibásico, os quais sejam copolimerizáveis com o(s) outro(s) monômero(s) opcional(is) usados para preparar o polímero. Ácidos monobásicos ilustrativos são aqueles representados pela estrutura  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)-$

COOH, em que  $R^3$  é hidrogênio ou um grupo alquila de 1 a 6 átomos de carbono. Ácidos dibásicos adequados são aqueles representados pelas fórmulas  $R^4(\text{COOH})\text{C}=\text{C}(\text{COOH})R^5$  e  $R^4(R^5)\text{C}=\text{C}(\text{COOH})R^6\text{COOH}$ , em que  $R^4$  e  $R^5$  são hidrogênio, um grupo alquila de 1 a 8 átomos de carbono, halogênio, cicloalquila de 3 a 7 átomos de carbono ou fenila, e  $R^6$  é um grupo alquilenos de 1 a 6 átomos de carbono. Semi-ésteres destes ácidos com alcanóis de 1 a 8 átomos de carbono são também adequados.

[0049] Exemplos não limitativos de monômeros ácido funcional etilenicamente insaturados úteis incluem os ácidos tais como, por exemplo, o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, ácido alfa-cianoacrílico, ácido crotônico, ácido alfa-fenilacrílico, ácido beta-acriloxipropiônico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido sórbico, ácido alfa-clorossórbico, ácido angélico, ácido cinâmico, ácido p-clorocinâmico, ácido beta-estearilacrílico, ácido citracônico, ácido mesacônico, ácido glutacônico, ácido aconítico, tricarboxietileno, ácido 2-metil maleico, ácido itacônico, ácido 2-metil itacônico, ácido metilenoglutárico, e outros, ou misturas destes. Monômeros ácido funcional insaturados preferidos incluem o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido crotônico, o ácido fumárico, o ácido maleico, o ácido 2-metil maleico, o ácido itacônico, o ácido 2-metil itacônico, e misturas destes. Monômeros ácido funcional insaturados mais preferidos incluem o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido crotônico, o ácido fumárico, o ácido maleico, o ácido itacônico, e as misturas destes. Monômeros ácido funcional insaturados mais preferidos incluem o ácido acrílico, o ácido metacrílico, o ácido maleico, o ácido crotônico, e as misturas destes.

[0050] Exemplos não limitativos de monômeros anidridos adequados etilenicamente insaturados incluem os compostos derivados dos ácidos acima (por exemplo, como anidrido puro ou misturas dele). Anidridos preferidos incluem o anidrido acrílico, o anidrido metacrílico e o anidrido maleico. Se desejável, os sais dos ácidos acima podem também ser empregados.

[0051] Outros monômeros adequados incluem os alquil (met)acrilatos acima mencionados, os monômeros de vinila, e outros. É geralmente preferível que os monômeros funcionais em amina sejam evitados.

[0052] Os monômeros aromáticos de vinila são preferivelmente copolimerizados com os monômeros ácido funcional. Tais monômeros adequados incluem aqueles representados pela estrutura:  $\text{Ar-C(R}^8\text{)=C(R}^9\text{)(R}^{10}\text{)}$ , em que  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  são hidrogênio ou um grupo alquila de 1 a 5 átomos de carbono e Ar é um grupo aromático substituído ou não substituído. Ilustrativos destes monômeros são o estireno, metil estireno, vinil tolueno, e outros. Os monômeros aromáticos de vinila podem estar presentes de 0 a 80 % do polímero ácido funcional, preferivelmente de 5 a 50 %, e o mais preferível de 5 a 40 %.

[0053] Outros monômeros comumente utilizados são as nitrilas insaturadas representadas pela estrutura:  $\text{R}^{11}(\text{R}^{12})\text{C=C(R}^{13}\text{)-CN}$ , em que  $\text{R}^{11}$  e  $\text{R}^{12}$  são hidrogênio, um grupo alquila de 1 a 18 átomos de carbono, tola, benzila ou fenila, e  $\text{R}^{13}$  é hidrogênio ou metila. Os mais comumente utilizados são a acrilonitrila e a metacrilonitrila. O monômero de nitrila pode estar presente de 0 a 40 % com base no polímero ácido funcional.

[0054] Outros monômeros adequados são os ésteres de ácido acrílico, o ácido metacrílico ou misturas destes com alcanóis  $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ . Ésteres preferidos são os ésteres metílicos, etílicos, propílicos, n-butílicos, isobutílicos e 2-etil-hexílicos de ácido acrílico ou ácido metacrílico, ou misturas de tais ésteres.

[0055] Pode-se também utilizar monômeros de (met)acrilato de hidroxialquila, tais como o acrilato de hidroxietila, o acrilato de hidroxipropila, o metacrilato de hidroxietila, o metacrilato de hidroxipropila ou misturas destes.

[0056] Pode ser desejável, para certos usos, incluir no polímero acrilamida, metacrilamida ou uma (met)acrilamida de N-alcoximetila tal como a (met)acrilamida de N-isobutoximetila. Alternativamente, um polímero

contendo acrilamida ou metacrilamida copolimerizadas pode ser pós-reagido com formaldeído e um alanol para produzir um polímero N-alcoximetilado.

[0057] Os polímeros ácido funcional podem ser preparados por polimerização de monômeros adequados, em quantidades apropriadas, em um veículo adequado (por exemplo, um meio líquido orgânico). Preferivelmente, o meio líquido para a polimerização é uma mistura de álcoois. Um catalisador ou iniciador de polimerização é geralmente usado na polimerização dos polímeros ácido funcional, nas quantidades usuais. Isto pode ser qualquer iniciador de radicais livres. Azoalcanos, peróxidos, perbenzoato de butila terciária, peroxipivalato de butila terciária e peroxiisobutirato de butila terciária são adequados.

[0058] Polímeros ácido funcional adequados têm um valor de ácido ("AN") de pelo menos 30, preferivelmente de pelo menos 100, mais preferível de pelo menos 150, e o mais preferível de pelo menos 200, mg de KOH/grama de sólido. Polímeros ácido funcional adequados têm um valor de ácido ("AN") de no máximo 500, preferivelmente de no máximo 400, mais preferível de no máximo 350, e o mais preferível de no máximo 320, mg de KOH/grama de sólido. Por exemplo, 23 por cento em peso de MAA devem fornecer um polímero de AN de aproximadamente 150.

[0059] Os polímeros ácido funcional adequados têm um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de pelo menos 2.000, preferivelmente de pelo menos 3.000, mais preferível de pelo menos 4.000, e o mais preferível de pelo menos 5.000. Polímeros ácido funcional adequados têm um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de no máximo 15.000, preferivelmente de no máximo 12.000, mais preferível de no máximo 9.000 e o mais preferível de no máximo 6.000.

[0060] Em uma forma de realização geral preferida, o polímero ácido funcional pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) de 5 a 20 partes de estireno, de 30 a 70 partes de (Met) acrilato de alquila, e

de 30 a 70 partes de monômero ácido funcional. Em uma forma de realização específica, o polímero ácido funcional pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) 10 partes de estireno, 45 partes de metacrilato de butila e 45 partes de MAA. Em outra forma de realização específica, o polímero ácido funcional pode ser preparado de uma mistura de reação que inclua (em peso) 30 partes de estireno, 10 partes de acrilato de etila e 60 partes de MAA. Estas formas de realização são ilustrativas de tais polímeros adequados.

[0061] O polímero oxirano funcional (ou monômeros para preparar tal polímero) e o polímero ácido funcional (ou monômeros para preparar tal polímero) são preferivelmente reagidos juntos na presença de uma amina terciária e uma pequena quantidade de água. Sob tais condições, um grupo ácido, um grupo oxirano e uma amina formam um sal quaternário. Esta articulação é vantajosa, já que ela não apenas liga os polímeros, mas promove a dispersabilidade em água do polímero ligado. Deve-se observar que um grupo ácido e um grupo oxirano podem também formar um éster. Um pouco desta reação é possível, se bem que esta articulação é menos desejável quando a dispersabilidade em água é pretendida.

[0062] Em uma forma de realização, uma solução (ou dispersão) aquosa de uma amina terciária, especificada abaixo, é colocada em contato com uma solução (ou dispersão) de um de um polímero oxirano funcional em um veículo adequado (por exemplo, um líquido orgânico adequado) ou com uma solução (ou dispersão) de um polímero oxirano funcional e um polímero ácido funcional. Uma ampla variedade de veículos pode ser usada para dissolver ou dispersar (preferivelmente dissolver) os polímeros oxirano funcionais e os polímeros ácido funcional. Entre os veículos mais comumente usados acham-se os álcoois tais como o isopropanol, álcoois butílicos, 2-hidróxi-4-metil-pentano, álcool 2-etil-hexila, ciclo-hexanol, glicóis tais como o etileno glicol, o dietileno glicol, o 1,3-butileno glicol, álcoois etéricos tais

como o éter mono-etílico de etileno glicol, o éter mono-butílico de etileno glicol, o éter mono-metílico de dietileno glicol, misturas destes, e muitos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos particularmente se usados misturados com pelo menos um dos acima.

[0063] Não obstante o modo exato de reação não seja completamente entendido, acredita-se que uma competição entre duas reações exista. Uma reação envolve a amina terciária primeiro reagindo com o polímero ácido funcional formando um íon neutralizado por amina o qual pode então reagir com o polímero oxirano funcional. Uma segunda reação pode envolver a amina terciária livre reagindo diretamente com o polímero oxirano funcional. Em qualquer caso, os respectivos produtos formados são o hidróxi éster do polímero oxirano funcional com o polímero ácido funcional e um sal misto polimérico de amônio quaternário-amina (da amina terciária, polímero oxirano funcional, e o polímero ácido funcional). As condições de reação, incluindo a presença de água como uma modificação da reação, podem ser escolhidas para facilitar ou a reação de esterificação ou a de quaternização. Um alto nível de quaternização melhora a dispersabilidade em água, enquanto um alto nível de esterificação dá viscosidade mais elevada e possivelmente material semelhante a gel. Mediante a variação da relação dos reagente e das condições de reação, o conteúdo de sólidos, a viscosidade, o tamanho de partículas e as propriedades de aplicação do produto, podem ser variadas através de uma ampla faixa.

[0064] A reação das aminas terciárias com materiais contendo grupos de oxirano, quando realizada na presença de água, pode produzir um produto que contenha tanto um grupo hidroxila quanto um hidróxido de amônio quaternário.

[0065] A preparação da composição de revestimento conduzida em água desta invenção é preferivelmente realizada utilizando-se pelo menos uma amina terciária (incluindo, por exemplo, aminas tendo a fórmula:

$R^{14}R^{15}R^{16}N$ , em que  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são grupos alquila monovalentes substituídos ou não substituídos (preferivelmente contendo de 1 a 8 átomos de carbono e, mais preferível, contendo de 1 a 4 átomos de carbono).

[0066] Alguns exemplos de amins terciárias adequadas são as trimetilamina, a dimetil etanolamina (também conhecida como dimetil amino etanol), a metil dietanolamina, a etilmetiletanolamina, a dimetiletil amina, a dimetilpropilamina, a dimetil 3-hidróxi-1-propilamina, a dimetilbenzilamina, a dimetil 2-hidróxi-1-propilamina, a dietilmetilamina, a dimetil 1-hidróxi-2-propilamina, a trietilamina, a tributilamina, a N-metil morfolina e misturas destas.

[0067] Outros exemplos de amins terciárias são apresentados, por exemplo, nas Patentes U.S. 6.300.428, 6.087.417, 4.247.439, 5.830.952, 4.021.396, 5.296.525, 4.480.058, 4.442.246, 4.446.258 e 4.476.262, as quais ficam aqui incorporadas como referência.

[0068] O mais preferível é que a trimetilamina ou a dimetiletanolamina sejam usadas como a amina terciária.

[0069] A quantidade de amina terciária necessária na preparação da composição de revestimento conduzida por água desta invenção, é determinada por vários fatores. No mínimo, é necessário pelo menos 0,8 equivalente de amina terciária por equivalente de grupos oxirano, preferivelmente pelo menos 2 equivalentes, mais preferível pelo menos 3 equivalentes, de amina terciária por equivalente de grupos oxirano para a formação de dispersões estáveis. À medida em que aumenta relação do número de grupos ácidos no polímero ácido funcional, para o número de grupos oxirano no polímero oxirano funcional, a quantidade de amina é também aumentada para manter o polímero ácido funcional dispersável em água. Acredita-se que este excesso de amina forme um sal com algum ou com todos os grupos de ácido excedentes do polímero. É preferível que nenhuma amina excedente, através do número total de equivalentes de grupos ácidos,

seja usada na composição de revestimento desta invenção.

[0070] Foi verificado que a relação estequiométrica da amina para o oxirano (A:Ox) pode influenciar a viscosidade da composição. Em geral, conforme a relação A:Ox aumenta, a viscosidade decresce. Deve ser observado que esta tendência pode nem sempre ser verdadeira, já que as condições de dispersão têm sido observadas também influírem na viscosidade. Preferivelmente, a relação de A:Ox é de pelo menos 0,8:1, mais preferível de pelo menos 2:1, e o mais preferível de pelo menos 2,5:1. Preferivelmente a relação de A:Ox é de no máximo 5:1, mais preferível no máximo de 4:1, e o mais preferível no máximo de 3,5:1. Amina adicional pode ser acrescentada após o polímero ter sido disperso para ainda ajustar a viscosidade.

[0071] A relação em peso de polímero oxirano funcional para polímero ácido funcional, é tipicamente de pelo menos 90:10, preferivelmente de pelo menos 87:13, e mais preferível de pelo menos 84:16. A relação em peso do polímero oxirano funcional para o polímero ácido funcional é tipicamente de no máximo 50:50, preferivelmente de no máximo 70:30, e mais preferível de no máximo 80:20.

[0072] A composição de revestimento transportada por água desta invenção pode ser preparada sem considerar a sequência de adição dos vários componentes. Embora seja preferível que o polímero dispersável em água seja preparado dos polímeros pré-formados (por exemplo, polímero de adição de vinila oxirano funcional e polímero ácido funcional), é possível que os monômeros para um dos polímeros possam ser reagidos como outro polímero que seja ou pré-formado ou formado *in situ*. Se desejável, um polímero ácido funcional pode ser combinado com uma amina terciária para, pelo menos parcialmente, neutralizar o polímero ácido funcional antes da reação com o polímero oxirano funcional ou monômeros para formação de um polímero oxirano funcional.

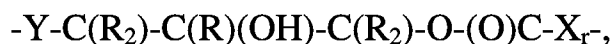
[0073] É preferível, entretanto, primeiro dissolver o polímero oxirano

funcional no polímero ácido funcional, na presença de veículos adequados (por exemplo, líquidos orgânicos). A adição de uma amina terciária adequada, usualmente dissolvida em água, completa a preparação do sal de amônio quaternário polimérico de um ácido polimérico. A água adicional pode então ser acrescentada para se obter uma dispersão aquosa. Amina adicional também pode ser acrescentada para garantir a dispersabilidade ou o ajuste da viscosidade.

[0074] Preferivelmente, a reação pode ser realizada em uma temperatura de pelo menos a temperatura ambiente (por exemplo, 25°C), mais preferível de pelo menos 50°C, e o mais preferível de pelo menos 90°C. De preferência, a reação pode ser realizada em uma temperatura abaixo do ponto de ebulição do meio de reação, e mais preferível em uma temperatura de no máximo 100°C. Nesta faixa de temperatura existe uma rápida velocidade de reação.

[0075] Em outro método preferido de preparação da composição de revestimento, um polímero oxirano funcional é dissolvido em um veículo adequado, tal como o éter mono-butílico de etileno glicol ou de dietileno glicol, seguido pela adição de uma amina terciária adequada. Após a formação do hidróxido de amônio quaternário polimérico estar substancialmente completa, um polímero ácido funcional, dissolvido ou disperso em um veículo adequado, é com ele misturado com agitação. Esta última solução ou dispersão pode também conter qualquer amina adequada adicional, dissolvida em água, necessária à dispersabilidade da composição de revestimento. A mistura dos componentes completa a preparação da composição de revestimento conduzida em água. Esta seqüência de etapas também pode ser realizada entre a temperatura ambiente e as temperaturas abaixo do ponto de ebulição dos meios de reação.

[0076] O produto resultante é uma película curada que inclui um polímero reticulado tendo um segmento de reticulação da fórmula geral:



em que: Y é um grupo orgânico divalente (preferivelmente um grupo orgânico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, mais preferível um grupo orgânico divalente que inclua uma porção C(O)O; X é um grupo orgânico divalente (preferivelmente um grupo orgânico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>); R é H, ou um grupo orgânico C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferivelmente H; e r é 0 ou 1, preferivelmente 0.

[0077] Foi verificado que as composições de revestimento usando as dispersões acima mencionadas podem ser formuladas com o uso de um ou mais agentes de cura opcionais (isto é, resinas de reticulação, algumas vezes referidas como “reticuladores”). A escolha do reticulador particular tipicamente depende do produto específico que está sendo formulado. Por exemplo, algumas composições de revestimento são altamente coloridas (por exemplo, revestimentos dourados). Estes revestimentos podem ser tipicamente formulados com o uso de reticuladores que eles próprios tendam a ter uma cor amarelada. Ao contrário, os revestimentos brancos são geralmente formulados com o uso de reticuladores não amarelentos, ou apenas com uma pequena quantidade de um reticulador amarelento. Os agentes de cura preferidos são substancialmente livres de BPA móvel e compostos de éter glicídico aromáticos (por exemplo, BADGE, BFDGE e novalacs epoxidadas).

[0078] Qualquer das resinas de cura reativas em hidroxila bem conhecidas pode ser usada. Por exemplo, os agentes de cura fenoplásticos e aminoplásticos podem ser usados.

[0079] As resinas fenoplásticas incluem os produtos de condensação de aldeídos com fenóis. O formaldeído e o acetaldeído são aldeídos preferidos. Vários fenóis podem ser empregados, tais como o fenol, o cresol, o p-fenilfenol, o p-terc-butilfenol, o p-terc-amilfenol e o ciclopentilfenol.

[0080] As resinas aminoplásticas são os produtos de condensação de aldeídos tais como o formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído e benzaldeído

com amino ou substâncias contendo o grupo amido, tais como a uréia, a melamina e a benzoguanamina.

[0081] Exemplos de resinas de reticulação adequadas incluem, sem limitação: as resinas de benzoguanamina-formaldeído, as resinas de melamina-formaldeído, melamina-formaldeído esterificada, e as resinas de uréia-formaldeído. Preferivelmente, o reticulador empregado quando da prática desta invenção compreende uma resina de melamina-formaldeído. Um exemplo específico de um reticulador particularmente útil é a resina de melamina-formaldeído completamente alquilada comercialmente disponível da Cytec Industries, Inc., sob o nome comercial de CYMEL 303.

[0082] Como exemplos de outros agentes de cura geralmente adequados são os isocianatos bloqueados ou não bloqueados, alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos di-, tri- ou polivalentes, tais como o diisocianato de hexametileno, o ciclo-hexil-1,4-diisocianato, e outros.

[0083] O nível do agente de cura (isto é, reticulador) necessário dependerá do tipo de agente de cura, do tempo e da temperatura de cozimento, e do peso molecular do polímero. O reticulador está tipicamente presente em uma quantidade de pelo menos 5 % em peso (% em peso), preferivelmente de pelo menos 10 % em peso, e mais preferível de pelo menos 15 % em peso. O reticulador está tipicamente presente em uma quantidade de no máximo 50 % em peso, preferivelmente no máximo 40 % em peso, e mais preferível preferivelmente pelo menos 30 % em peso. Estes percentuais em peso baseiam-se no peso total dos sólidos da resina na composição de revestimento.

[0084] Uma composição de revestimento da presente invenção pode também incluir outros polímeros opcionais que não afetem adversamente a composição de revestimento ou uma composição de revestimento curada dela resultante. Esses polímeros opcionais são tipicamente incluídos em uma composição de revestimento como um material de enchimento, embora eles

possam ser incluídos como um material de reticulação ou para proporcionar propriedades desejáveis. Os polímeros opcionais preferidos são substancialmente livres de BPA móvel e de compostos de éter glicídico aromáticos (por exemplo, BADGE, BFDGE e novalacs epoxidadas).

[0085] Tais materiais poliméricos adicionais podem ser não reativos e, daí, simplesmente funcionam como cargas. Alternativamente, tais materiais poliméricos adicionais ou monômeros podem ser reativos com o polímero dispersáveis em água, com o polímero oxirano funcional, e/ou com o polímero ácido funcional. Se selecionados apropriadamente, tais polímeros e/ou monômeros podem ser envolvidos na reticulação.

[0086] Um ou mais polímeros ou monômeros opcionais (tais como aqueles usados para formar tais polímeros opcionais) podem ser adicionados à composição após o polímero dispersável em água ter sido disperso em um veículo. Alternativamente, um ou mais polímeros ou monômeros opcionais (como aqueles usados para formar tais polímeros) podem ser adicionados a uma mistura de reação em vários estágios da reação (isto é, antes que o polímero dispersável em água seja disperso em um veículo).

[0087] Por exemplo, um polímero de enchimento não reativo pode ser adicionado após dispersão do polímero dispersável em água no veículo. Alternativamente, um polímero de enchimento não reativo pode ser adicionado antes da dispersão do polímero dispersável em água no veículo, o que pode ser antes, durante ou após a reação do polímero de adição de vinila oxirano funcional e do polímero de adição de vinila ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária.

[0088] Tais polímeros de enchimento não reativos opcionais incluem, por exemplo, poliésteres, acrílicos, poliamidas, poliéteres e novalacs.

[0089] Se desejável, os polímeros reativos podem ser incorporados nas composições da presente invenção, para prover funcionalidade adicional para várias finalidades, incluindo a reticulação.

[0090] Exemplos de tais polímeros reativos incluem, por exemplo, poliésteres funcionalizados, acrílicos, poliamidas e poliéteres.

[0091] Um ou mais polímeros opcionais (por exemplo, polímeros de enchimento) podem ser incluídos em uma quantidade suficiente para servir a uma finalidade pretendida, porém não em uma quantidade tal que afete adversamente uma composição de revestimento ou uma composição de revestimento curada deles resultantes.

[0092] Uma composição de revestimento da presente invenção pode também incluir outros ingredientes opcionais que não afetem adversamente a composição de revestimento ou uma composição de revestimento curada deles resultantes. Tais ingredientes opcionais são tipicamente incluídos em uma composição de revestimento para intensificar a estética da composição, para facilitar a fabricação, o processamento, a manipulação e a aplicação da composição, e para ainda melhorar uma propriedade funcional específica de uma composição de revestimento ou uma composição de revestimento curada deles resultantes.

[0093] Tais ingredientes opcionais incluem, por exemplo, catalisadores, corantes, pigmentos, tonalizantes, extensores, cargas, lubrificantes, agentes anti\*corrosão, agentes de controle de fluxo, agentes tixotrópicos, agentes dispersantes, antioxidantes, promotores de aderência, estabilizadores de luz, e misturas destes. Cada ingrediente opcional é incluído em uma quantidade suficiente para atender à sua finalidade pretendida, mas não em uma quantidade tal que afete adversamente uma composição de revestimento ou uma composição de revestimento curada deles resultantes.

[0094] Um ingrediente opcional é um catalisador para aumentar o grau de cura. Se usado, um catalisador está preferivelmente presente em uma quantidade de pelo menos 0,05 %, e mais preferível de pelo menos 0,1 %, em peso, de material não volátil. Se usado, um catalisador está de preferência presente em uma quantidade de no máximo 1 %, e mais preferível de no

máximo 0,5 %, em peso de material não volátil.

[0095] Exemplos de catalisadores incluem, sem que a estes se limitem, os ácidos fortes (por exemplo, o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ddbsa, disponível como CYCAT 600), o ácido metano sulfônico (msa), o ácido p-tolueno sulfônico (ptsa), o ácido dinonilnaftalno dissulfônico (dnndsas) e o ácido triflúico), os compostos de amônio quaternário, os compostos de fósforo e os compostos de estanho e zinco, como um haleto de tetraalquil amônio, um iodeto ou acetato de tetraalquil ou tetraaril fosfônio, octoato de estanho, octoato de zinco, trifenilfosfina, e catalisadores semelhantes conhecidos das pessoas habilitadas na técnica.

[0096] Outro ingrediente opcional útil é um lubrificante, como uma cera, que facilite a fabricação de fechamentos de metal comunicando lubricidade às folhas de substrato de metal revestido. Um lubrificante está preferivelmente presente na composição de revestimento em uma quantidade de 0 a 2 % e, preferivelmente, de 0,1 a 2 %, em peso do material não volátil. Lubrificantes preferidos incluem, por exemplo, a cera de carnaúba e os lubrificantes do tipo de polietileno.

[0097] Outro ingrediente opcional útil é um pigmento, como o dióxido de titânio. Um pigmento como o dióxido de titânio se acha opcionalmente presente na composição de revestimento em uma quantidade de 0 a 70 % em peso, mais preferível de 0 a 50 % em peso, e o mais preferível de 0 a 40 % em peso, com base no peso total dos sólidos na composição de revestimento.

[0098] A composição de revestimento acima mencionada é em particular bem adaptada para uso como um revestimento para artigos para acondicionamento (tipicamente uma extremidade de metal laminado). Os revestimentos da presente invenção são adequados para uso em situações de contato de alimentos e podem ser usados sobre o lado interno de tais latas.

[0099] Como descrito nas seções anteriores, a presente invenção é

demonstrada possuir um alto grau de utilidade como uma pulverização aplicada, revestimento líquido para o interior de latas de alimentos de folha-de-flandres coberta de ferro laminada em duas peças (daqui por diante “latas D&I de folha-de-flandres”). A presente invenção também oferece utilidade em outras aplicações. Estas aplicações adicionais incluem, sem que fiquem limitadas: revestimento por lavagem, revestimento da bobina, revestimento de folha e revestimentos de costura lateral, por exemplo os revestimentos de costura lateral de latas de alimentos.

[00100] Um revestimento de lavagem é comercialmente descrito como o revestimento do exterior de latas laminadas de duas peças e coberto de ferro (“D&I”) com uma camada fina de revestimento protetor. O lado externo destas latas D&I são “revestidas por lavagem” passando-se as latas D&I de duas peças pré-formadas sob uma cortina de revestir. As latas são invertidas, isto é, a extremidade aberta da lata fica em uma posição ‘para baixo’ quando passam através da cortina. Esta cortina de revestir assume uma aparência ‘semelhante a cachoeira’. Logo que estas latas passam sob esta cortina de revestir, o material de revestir líquido efetivamente cobre o lado externo de cada lata. O revestimento em excesso é removido através do uso de uma ‘faca de ar’. Logo que a quantidade desejada de revestimento é aplicada ao lado externo de cada lata, cada lata é passada através de um forno de cura térmica e/ou ultravioleta e/ou eletromagnética para secar e curar o revestimento. O tempo de permanência da lata revestida dentro dos limites do forno de cura é de 1 a 5 minutos. A temperatura de cura dentro deste forno variará entre 150 e 220°C.

[00101] Um revestimento da bobina é descrito como o revestimento de uma bobina contínua composta de um metal (por exemplo aço ou alumínio). Uma vez revestida, a bobina de revestimento é submetida a um curto ciclo de cura térmica e/ou ultravioleta e/ou eletromagnética, o qual leva à secagem e cura do revestimento. Os revestimentos da bobina provêm substratos de metal

revestido (por exemplo, aço e/ou alumínio) que podem ser fabricados para artigos formados tais como latas de alimentos laminadas em 2 peças, latas para alimentos de 3 peças, extremidades de latas para alimentos, latas laminadas e cobertas de ferro, extremidades de latas para bebidas, etc.

[00102] Um revestimento de folha é descrito como o revestimento de peças separadas de uma variedade de materiais (por exemplo, aço ou alumínio) que tenham sido pré-cortados em ‘folhas’ quadradas ou retangulares. As dimensões típicas destas folhas são de aproximadamente um metro quadrado. Uma vez revestida, cada folha é curada. Uma vez secadas e curadas, as folhas do substrato revestido são coletadas e preparadas para a fabricação subsequente. Os revestimentos da bobina provêm substrato de metal revestido (por exemplo, aço ou alumínio) que pode ser fabricado com sucesso em artigos formados, tais como latas para alimentos laminadas em 2 peças, latas para alimentos de 3 peças, extremidades para latas de alimentos, latas laminadas e cobertas de ferro, extremidades para latas de bebidas, etc.

[00103] Um revestimento de costura lateral é descrito como a aplicação em pulverização de um revestimento líquido sobre a área soldada de latas para alimentos formadas de três peças. Quando as latas para alimentos de três peças estejam sendo preparadas, uma peça retangular do substrato revestido é formada em um cilindro. A formação do cilindro é tornada permanente por causa da soldagem de cada lato do retângulo através de soldagem térmica. Uma vez soldada, cada lata tipicamente necessita de uma camada de revestimento líquido, a qual protege a ‘solda’ exposta contra a corrosão subsequente ou outros efeitos para o gênero alimentício contido. Os revestimentos líquidos que funcionam neste papel são denominados ‘tiras de costuras laterais’. Tiras de costuras laterais típicas são aplicadas por pulverização e curadas rapidamente através de calor residual da operação de soldagem além de um pequeno forno térmico e/ou ultravioleta e/ou eletromagnético.

[00104] Outra aplicação comercial do revestimento e métodos de cura são também previstos, por exemplo o eletrorevestimento, o revestimento de extrusão, a laminação, o revestimento em pó, e outros. Em uma forma de realização presentemente preferida, a composição de revestimento é adaptada para situações de contato de alimentos e tem 24 % em peso a 30 % em peso de sólidos, e menos do que 0,36 kg/litro (3 libras/galão) de VOC.

### **EXEMPLOS**

[00105] Os seguintes exemplos são oferecidos para auxiliar no entendimento da presente invenção e não devem ser interpretados como limitativos do seu escopo. A menos que de outra forma indicado, todas as partes e percentuais são em peso. As construções citadas foram avaliadas por testes, como segue:

#### **Uniformidade do Revestimento/Exposição do Metal**

[00106] Este método de teste determina a quantidade da superfície interna da lata que não tenha sido eficazmente revestida pelo revestimento pulverizado. Esta determinação é feita através do uso de uma solução eletricamente condutiva (NaCl 1 % em água deionizada). A lata revestida é enchida com esta solução condutiva. Uma sonda elétrica é articulada em contato com o lado externo da lata (não revestido, eletricamente condutivo) e uma segunda sonda é imersa na solução salina no centro do lado interno da lata. Se qualquer metal não revestido estiver presente sobre o lado interno da lata, então uma corrente é passada entre estas duas sondas e registra como um valor sobre um vídeo de LED. O LED exibe as correntes conduzidas em miliamperes, ou mais comumente referidas como 'mAs'. A corrente que passa é diretamente proporcional à quantidade de metal que não tenha sido efetivamente coberto com o revestimento. O objetivo é obter 100 % de cobertura do revestimento sobre o lado interno da lata, que resulte em uma leitura no LED de 0,0 mAs. Os valores de exposição de metal comercialmente aceitáveis são tipicamente menores do que 3,0 mAs em média.

**Dispersabilidade do Revestimento/Umedecimento**

[00107] Este teste é essencialmente uma determinação da capacidade de um revestimento de eficazmente ‘umedecer’ ou dispersar-se uniformemente através da superfície interna da lata pulverizada. É desejável que o revestimento pulverizado se disperse uniformemente sem defeitos visuais tais como furos, deformações, defeitos ou outros, que podem resultarem um valor mais elevado de exposição do metal ou outros fenômenos visualmente objetáveis. Acredita-se que uma classificação de excelente indique que uma lata seja de qualidade comercialmente aceitável. A escala de classificação é verbal e é definida como segue: Excelente: Nenhum defeito visual; Bom: Muito poucos defeitos mínimos; Regular: poucos defeitos significativos; Fraco: Ocorrência freqüente de defeitos significativos.

**Formação de Bolhas:**

[00108] Este teste é essencialmente uma inspeção visual de uma tendência dos revestimentos de ‘empolar’ ou formar bolhas de ar indesejáveis localizadas dentro da lata pulverizada. É comercialmente indesejável que o revestimento interno de uma lata possua empolamento visível. Como tal, uma classificação de empolamento ‘Excelente’ indica latas que, acredita-se, sejam de qualidade comercial. A escala de classificação é verbal e é definida como segue: Excelente: Nenhum empolamento visual; Bom: Muito poucos pequenos empolamentos; Regular: Ocorrência freqüente de pequenos empolamentos; Fraco: Ocorrência freqüente de grandes empolamentos.

**Desempenho da Película Curada:**

[00109] Existe uma ampla variedade de produtos alimentícios que são ‘embalados’ comercialmente dentro de latas D&I de folha-de-flandres, revestidas. Para fins de pesquisa e desenvolvimento de revestimentos, vários “testes de triagem” de revestimentos têm sido desenvolvidos para ajudar a prever se ou não um revestimento possui o desempenho de oxidação, aderência e corrosão necessário para funcionar de forma aceitável como um

verniz interno para latas de folha-de-flandres D&I comercialmente preparadas e embaladas. De particular interesse é o desempenho de revestimentos sob ciclos de esterilização de alimentos, mais comumente referidos como ‘retortas alimentícias’. Esta retorta é uma esterilização térmica da lata embalada que é conduzida em vapor e/ou água superaquecidos e/ou pressurizados.

[00110] As retortas de esterilização comerciais típicas passam nas latas de alimentos embalados através de vapor ou água superaquecidos por um período de tempo variando de 10 minutos até várias (1 a 3) horas, dependendo de fatores tais como o tamanho da lata e o produto alimentício de interesse. A temperatura do vapor ou água é de aproximadamente 121°C. É sob estas condições de retorta que o revestimento interno das latas pode começar a falhar nos desempenhos dos revestimentos, tais como a resistência à oxidação, aderência ou resistência à corrosão. A função do revestimento interno é proporcionar a proteção da lata do produto embalado (resistência à corrosão, oxidação) bem como proteger o produto embalado em relação à lata (exposição, aderência ao metal). É comercialmente indesejável que o revestimento interno das latas D&I apresente falhas dramáticas nestas áreas sob condições de embalagem, esterilização ou armazenagem. Como tal, um protocolo de teste foi eficazmente desenvolvido para prever o desempenho comercial de quaisquer novos interiores de latas D&I em perspectiva.

[00111] De particular interesse é a área do ‘espaço superior’ da lata, onde as exigências de desempenho tendem a ser as mais difíceis. O espaço superior é a pequena área no topo da lata (tipicamente de 0,5 a 1,0 cm) em que não existe nenhum produto alimentício. O espaço superior é deixado em cada lata para levar em conta a expansão do produto durante a retorta, sem explosão da lata pela pressão de seu conteúdo. Avaliações adicionais foram algumas vezes feitas nas seções do domo e nos rebordos das latas.

[00112] De modo a conduzir esta avaliação, um número suficiente de latas de teste são preparadas usando-se as variáveis de revestimento, que

devam ser testadas. Uma vez as latas estejam completamente revestidas com os revestimentos de interesse, vários meios de teste de produtos alimentícios são selecionados para conduzir os testes de resistência aos produtos alimentícios. Para as variáveis de douração, os produtos selecionados são representativos de uma longa lista de produtos que tipicamente são comercialmente embalados em latas D&I douradas. Uma vez os produtos alimentícios reais sejam selecionados, eles são colocados dentro do corpo da lata nas temperaturas que são comercialmente empregadas. Deve-se consultar um guia de enlatamento comercial para maiores detalhes ou referência. Tipicamente, cada lata é enchida até dentro de 1,25 cm (espaço superior) para levar em conta a expansão do produto durante a retorta. Uma vez enchida, cada lata é apropriadamente fechada através da costura dupla de uma extremidade da lata de alimentos de diâmetro apropriado. Uma vez costuradas, dá-se às latas o ciclo de esterilização de retorta (tempo, temperatura) de acordo com práticas comerciais. Em seguida à esterilização de retorta, as latas são adequadamente esfriadas e abertas com um abridor de latas convencional manualmente operado. Uma vez abertas, são esvaziadas dos seus conteúdos, o lado interno da lata é lavado com água limpa, a lata é cortada em quatro lugares lateralmente através da parede lateral e a lata “aplainada” é adequadamente secada. Neste estágio, as latas estão prontas para as seguintes avaliações da película:

**Aderência:**

[00113] A região do espaço superior da lata é ‘hachurada’ em um padrão ‘semelhante a um jogo-da-velha’ com um objeto com ponta afiada. Uma vez este padrão hachurado seja feito, esta região é pesquisada com fita Scotch® 610 para avaliar a capacidade do revestimento de manter a aderência nesta área. A escala de classificação da aderência é de 0 a 10, com ‘10’ significando que 100 % do revestimento nesta área manteve a aderência. Um ‘0’ é atribuído quando 100 % do revestimento nesta região é removido pela

fita. A classificação da aderência relatada é uma classificação média de três latas.

### **Corrosão:**

[00114] O espaço superior da lata é visivelmente analisado quanto à ocorrência de corrosão óbvia. A escala de classificação para a corrosão também é de 0 a 10, com um '10' indicando que não existe nenhuma ocorrência visível, e um '0' indicando que 100 % da área do espaço superior estão apresentando corrosão. A classificação da corrosão relatada é uma classificação média de três latas.

[00115] O seguinte refere-se às condições usadas de enchimento e retorta:

1. Milho cremoso pré-aquecido a 71°C antes do enchimento e do fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

2. Cenouras em Salmoura: Solução de Salmoura pré-aquecida a 88°C antes do enchimento e fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

3. Feijões verdes abastecidos em temperatura ambiente. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

4. Espinafre pré-aquecido a 88°C antes do enchimento e fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

5. Caldo de galinha pré-aquecido a 82°C antes do enchimento e fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

6. Tomates pré-aquecidos a 88°C antes do enchimento e do fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

7. ervilhas pré-aquecidas a 71°C antes do enchimento e do fechamento da lata. Condições de retorta 1,5 hora a 121°C.

### **Exemplo 1**

#### **Preparação De Polímeros Oxirano Funcionais**

#### **Exemplo 1, Corrida 1**

[00116] Um frasco de 5 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Em um vaso separado, uma pré-mistura monomérica contendo 1162 partes de estireno, 888 partes de metacrilato de hidroxietila, 64,1 partes de metacrilato de glicidila, e 90,4 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Ao frasco de 5 litros foram adicionadas 245 partes de butanol e 804 partes de cellosolve butílico. O frasco foi aquecido a 98°C, e 14,2 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas. Após 5 minutos, a pré-mistura foi adicionada ao frasco durante duas horas e meia, enquanto se mantinha em 97°C a 101°C. Uma pré-mistura iniciadora compreendendo 105 partes de cellosolve butílico e 45,1 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Quando a adição da pré-mistura monomérica estava completa, o vaso da pré-mistura foi lavado com 43 partes de cellosolve butílico. A pré-mistura iniciadora foi imediatamente adicionada durante um período de uma hora. Quando se completou a adição da pré-mistura iniciadora, o vaso foi lavado com 27 partes de cellosolve butílico. A batelada foi mantida em 98°C a 99°C por uma hora. No final deste tempo, 4,34 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas e a batelada foi mantida por uma hora. No final desta uma hora, uma segunda adição de 4,34 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora adicional. No final desta uma hora, uma terceira adição de 4,34 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora. A batelada foi então esfriada e produziu um polímero com 62,5 % de NV, um valor de oxirano de 0,018 eq/100 gramas de resina sólida, um valor de ácido de 2,6, e uma viscosidade de 210.000 centipoises a 26,7°C.

[00117] Uma batelada adicional produzida seguindo-se o procedimento acima forneceu um polímero tendo 62,6 % de NV, um valor de oxirano de 0,019, um valor de ácido de 2,5 e uma viscosidade de 222.000 centipoise. Uma segunda batelada adicional forneceu um polímero tendo 64,8 % de NV, um valor de oxirano de 0,019, um valor de ácido de 1,8 e uma viscosidade de

268.000 centipoise.

### **Exemplo 1, Corrida 2**

[00118] Um frasco de 5 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Em um vaso separado, uma pré-mistura monomérica contendo 1162 partes de estireno, 888 partes de metacrilato de hidroxietila, 64,1 partes de metacrilato de glicidila, e 90,4 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Ao frasco de 5 litros foram adicionadas 524,5 partes de butanol e 524,5 partes de cellosolve butílico. O frasco foi aquecido a 98°C, e 14,2 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas. Após 5 minutos, a pré-mistura foi acrescentada ao frasco durante duas horas e meia, enquanto se mantinha em 97°C a 101°C. Uma pré-mistura iniciadora compreendendo 105 partes de cellosolve butílico e 45,1 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Quando a adição de pré-mistura monomérica estava completa, o vaso da pré-mistura foi lavado com 43 partes de cellosolve butílico. A pré-mistura iniciadora foi imediatamente adicionada durante um período de uma hora. Quando se completou a adição da pré-mistura iniciadora, o vaso foi lavado com 27 partes de cellosolve butílico. A batelada foi mantida em 98°C a 99°C por uma hora. No final desta hora, 4,34 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas e a batelada foi mantida por uma hora. No final desta uma hora, uma segunda adição de 4,34 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora adicional. No final desta uma hora, uma terceira adição de 4,34 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora. A batelada foi então esfriada e produziu um polímero com 62,3 % de NV, um valor de oxirano de 0,020 eq/100 gramas de resina sólida, e uma viscosidade de 183.000 centipoises a 26,7°C.

[00119] Bateladas adicionais foram produzidas com o uso do processo acima e forneceram polímeros tendo 62,4 % de NV, valor de oxirano de 0,018 a 0,019 e 166.000 a 175,200 centipoises.

**Exemplo 1, Corrida 3**

[00120] Um frasco de 12 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Em um vaso separado, uma pré-mistura monomérica contendo 1726,1 partes de estireno, 1319,2 partes de metacrilato de hidroxietila, 95,2 partes de metacrilato de glicidila, e 134,3 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Ao frasco de 12 litros foram adicionadas 363,9 partes de butanol e 1194,3 partes de cellosolve butílico. O frasco foi aquecido a 98°C, e 21,0 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas. Após 5 minutos, a pré-mistura foi adicionada ao frasco durante três horas e meia, enquanto se mantinha em 97°C a 101°C. Uma pré-mistura iniciadora de 156 partes de cellosolve butílico e 67 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Quando a adição da pré-mistura monomérica estava completa, o vaso da pré-mistura foi lavado com 63,9 partes de cellosolve butílico. A pré-mistura iniciadora foi imediatamente adicionada durante um período de uma hora. Quando se completou a adição da pré-mistura iniciadora, o vaso foi lavado com 39,6 partes de cellosolve butílico. A batelada foi mantida em 98°C a 99°C por uma hora. No final desta hora, 6,5 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas e a batelada foi mantida por uma hora. No final desta uma hora, uma segunda adição de 6,5 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora adicional. No final desta uma hora, uma terceira adição de 6,5 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora. A batelada foi então esfriada e produziu um polímero com 64,5 % de NV, um valor de oxirano de 0,018 eq/100 gramas de resina sólida, e um valor de ácido de 3,3.

[00121] Uma batelada de repetição forneceu um polímero tendo 64,2 % de NV, um valor de oxirano de 0,017 eq/100 gramas de resina sólida, um valor de ácido de 2,2 e uma viscosidade Brookfield de 216.400 centipoises.

**Exemplo 1, Corrida 4**

[00122] Um frasco de 12 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Em um vaso separado, uma pré-mistura monomérica contendo 1412,2 partes de estireno, 1079,4 partes de metacrilato de hidroxipropila, 77,9 partes de metacrilato de glicidila, e 109,9 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Ao frasco de 12 litros foram adicionadas 297,8 partes de butanol e 967,3 partes de cellosolve butílico. O frasco foi aquecido a 94°C, e 17,3 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas. Após 5 minutos, a pré-mistura foi adicionada ao frasco durante três horas e meia, enquanto se mantinha em 97°C a 100°C. Uma pré-mistura iniciadora de 127,7 partes de cellosolve butílico e 54,8 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Quando a adição da pré-mistura monomérica ficou completa, o vaso da pré-mistura foi lavado com 52,3 partes de cellosolve butílico. A pré-mistura iniciadora foi imediatamente adicionada durante um período de uma hora. Quando se completou a adição da pré-mistura iniciadora, o vaso foi lavado com 32,4 partes de cellosolve butílico. A batelada foi mantida em 98°C a 99°C por uma hora. No final desta hora, 5,3 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas e a batelada foi mantida por uma hora. No final desta uma hora, uma segunda adição de 5,3 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora adicional. No final desta uma hora, uma terceira adição de 5,3 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora. A batelada foi então esfriada e produziu um pré-polímero acrílico com 63,6 % de NV, um valor de oxirano de 0,021 eq/100 gramas de resina sólida, um valor de ácido de 2,0, e uma viscosidade Brookfield de 89.900 centipoises.

## **Exemplo 2**

### **Preparação De Polímeros Ácido Funcional**

#### **Exemplo 2, Corrida 1**

[00123] Uma pré-mistura de 163,6 partes de ácido metacrílico glacial,

163,6 partes de metacrilato de butila, 36,4 partes de estireno, e 23,4 partes de peróxido de benzoíla (70 % de umidade de água) foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 1 litro foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Dez por cento da pré-mistura foram adicionados ao frasco junto com 129,6 partes de butanol e 9,8 partes de água deionizada. À pré-mistura remanescente foram adicionadas 183,0 partes de butanol e 12,2 partes de água deionizada. Com uma manta de nitrogênio circulando no frasco, o conteúdo foi aquecido a 93°C. Quando o conteúdo atingiu os 93°C, o aquecimento externo foi interrompido e o material foi deixado subir em temperatura por quinze minutos. Após os quinze minutos, a batelada estava em 97°C, e a pré-mistura remanescente foi acrescentada uniformemente durante duas horas, mantendo-se em 97°C a 100°C. A formação de espuma foi controlada pela redução da agitação. Após três horas, o aquecimento foi descontinuado e 75 partes de cellosolve butílico foram acrescentadas. O pré-polímero acrílico resultante foi de 44,9 % de NV, com um valor de ácido de 300 e uma viscosidade de 24.000 centipoises.

[00124] Duas bateladas adicionais foram produzidas usando-se o mesmo processo. A primeira batelada adicional forneceu um polímero tendo 44,7 % de NV, número ácido de 304 e uma viscosidade de 30.100 centipoises. A segunda batelada adicional forneceu um polímero tendo 44,7 % de NV, número ácido de 306 e uma viscosidade de 27.500 centipoises.

### **Exemplo 2, Corrida 2**

[00125] Uma pré-mistura de 512,6 partes de ácido metacrílico glacial, 512,6 partes de acrilato de butila, 114,0 partes de estireno, e 73,2 partes de peróxido de benzoíla (70 % de umidade de água) foi preparada em um vaso separado. Um frasco de 3 litros foi equipado com um agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Dez por cento da pré-mistura foram adicionados ao frasco junto com 405,9 partes de

butanol e 30,6 partes de água deionizada. À pré-mistura remanescente foram adicionadas 496,1 partes de butanol e 38,3 partes de água deionizada. Com uma manta de nitrogênio circulando no frasco, o conteúdo foi aquecido a 93°C. Quando o conteúdo atingiu os 93°C, o aquecimento externo foi interrompido e o material foi deixado subir em temperatura por quinze minutos. Após os quinze minutos, a batelada estava em 97°C, e a pré-mistura remanescente foi acrescentada uniformemente durante duas horas, mantendo-se em 97°C a 100°C. Quando a adição da pré-mistura se completou, o vaso de pré-mistura foi lavado com 5 partes de butanol. A batelada foi mantida na temperatura por duas horas e meia. O aquecimento foi descontinuado e 317,7 partes de cellosolve butílico foram acrescentadas. O pré-polímero acrílico resultante foi de 44,4 % de NV, com um valor de ácido de 314 e uma viscosidade de 5.080 centipoises.

### **Exemplo 3**

#### **Preparação da Dispersão**

##### **Exemplo 3, Corrida 1**

[00126] Um frasco de 3 litros foi equipado como descrito acima. Ao frasco foram adicionadas 894,6 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 2, 277,3 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1, e 13,7 partes de água deionizada. O conteúdo do frasco foi aquecido a 99°C. Uma vez na temperatura, 30,3 partes de dimetil etanolamina foram adicionadas durante cinco minutos. A batelada foi mantida por quatro horas em 96°C a 99°C. Ao final das quatro horas, o aquecimento foi interrompido, 1036 partes de água deionizada foram acrescentadas em agitação elevada durante uma hora e quinze minutos, quando a temperatura foi deixada decrescer. A dispersão resultante foi de 30,4 % de NV, tamanho de partícula de 0,25 micron, pH de 6,75, valor de ácido de 49,3, e tinha uma viscosidade Brookfield de 307 centipoises.

##### **Exemplo 3, Corrida 2**

[00127] Usando-se o processo delineado no Exemplo 3, Corrida 1, 881 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 2, 273,1 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 2, 13,5 partes de água deionizada, 29,8 partes de dimetil etanolamina, e 1020 partes de água deionizada, foram usadas para preparar uma dispersão. A dispersão tinha 30,3 % de NV, um tamanho de partícula de 0,21 micron, um pH de 6,96 e uma viscosidade Brookfield de 3.700 centipoises.

[00128] Uma batelada de repetição tinha 30,4 % de NV, um tamanho de partícula de 0,22 micron, e uma viscosidade de 7.500 centipoises.

### **Exemplo 3, Corrida 3**

[00129] Usando-se o processo delineado no Exemplo 3, Corrida 1, 1417 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 2, 434,8 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1, 21,5 partes de água deionizada, 47,5 partes de dimetil etanolamina, e 945 partes de água deionizada, foram usadas para preparar uma dispersão. A dispersão tinha 37,8 % de NV, um tamanho de partícula de 0,25 micron, um pH de 6,71, um valor de ácido de 47,1, e uma viscosidade Brookfield de 14.300 centipoises.

[00130] Uma batelada de repetição tinha 37,7 % de NV, um tamanho de partícula de 0,29 micron, um valor de ácido de 50,2 e uma viscosidade de 16.600 centipoises.

### **Exemplo 3, Corrida 4**

[00131] Usando o processo delineado no Exemplo 3, Corrida 1, 1672 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 1, 513 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1, 25,4 partes de água deionizada, 56,0 partes de dimetil etanolamina e 1115,1 partes de água deionizada, foram usadas para preparar uma dispersão. A dispersão teve 37,9 % de NV, um tamanho de partícula de 0,30 micron, um valor de ácido de 50,2 e uma viscosidade Brookfield de 8.270 centipoises.

[00132] Uma primeira batelada de repetição teve 37,3 % de NV, um

tamanho de partícula de 0,25 micron, um valor de ácido de 50,2 e uma viscosidade Brookfield de 8.150 centipoises. Uma segunda batelada de repetição teve 37,9 % de NV, um tamanho de partícula de 0,29 micron, um valor de ácido de 49,2 e uma viscosidade Brookfield de 15.580 centipoises.

### **Exemplo 3, Corrida 5**

[00133] Usando o processo delineado no Exemplo 3, Corrida 1, 4920,6 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 3, 1.509,3 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1, 74,8 partes de água deionizada, 164,6 partes de dimetil etanolamina e 3280,7 partes de água deionizada, foram usadas para preparar uma dispersão. A dispersão teve 38,2 % de NV, um tamanho de partícula de 0,31 micron, um pH de 6,84 e uma viscosidade Brookfield de 27.500 centipoises.

[00134] Uma batelada de repetição teve 38,0 % de NV, um tamanho de partícula de 0,34 micron, um pH de 6,91 e uma viscosidade Brookfield de 32.000 centipoises.

### **Exemplo 3, Corrida 6**

[00135] Um frasco de 12 litros foi equipado como descrito acima. Ao frasco foram adicionadas 4740,4 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 3, e 1454 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1. O conteúdo do frasco foi aquecido a 98°C. Uma vez na temperatura, 72 partes de água deionizada e 158,6 partes de dimetil etanolamina foram adicionadas durante cinco minutos. A batelada foi mantida por 3 horas e meia em 99 a 100°C. No final das três horas e meia, 791,1 partes de Rutaphen 9989 LB (solução fenólica de 60 % de sólidos da Bakelite AG), 401,1 partes de Santolink EP 560 (solução fenólica de 80 % de sólidos da Solutia), e 326 partes de Varcum 2227-B-55 (solução fenólica de 55 % de sólidos da Reichhold) foram adicionadas com a temperatura ajustada em 90°C a 95°C. A batelada foi mantida por 30 minutos. O aquecimento foi interrompido e 3160,6 partes de água deionizada foram acrescentadas em agitação elevada

durante três horas, enquanto se deixava a temperatura cair. No dia seguinte, um adicional de 2963 partes de água deionizada foi adicionado. A dispersão resultante tinha 37,5 % de NV e um pH de 7,21.

### **Exemplo 3, Corrida 7**

[00136] Um frasco de 12 litros foi equipado como descrito acima. Ao frasco foram adicionadas 4072,2 partes do pré-polímero acrílico do Exemplo 1, Corrida 4, e 1249,3 partes do pré-polímero do Exemplo 2, Corrida 1. O conteúdo do frasco foi aquecido a 97°C. Uma vez na temperatura, 61,8 partes de água deionizada e 136,3 partes de dimetil etanolamina foram adicionadas durante cinco minutos. A batelada foi mantida por quatro horas em 99 a 100°C. No final das quatro horas, o aquecimento foi interrompido e 2715,2 partes de água deionizada foram acrescentadas em agitação elevada durante duas horas, enquanto se deixava a temperatura cair. Imediatamente após o acréscimo, 400 partes de água deionizada foram adicionadas durante quinze minutos. A dispersão resultante tinha 36,9 % de NV, tamanho e partícula de 0,29 micron, pH de 6,84, valor de ácido de 56,6, e uma viscosidade Brookfield de 6320 centipoises.

## **Exemplo 4**

### **Preparação das Composições de Pasta**

#### **Exemplo 4, Corrida 1**

[00137] Em um recipiente foram misturadas 481,1 partes do Exemplo 3, Corrida 3, 518,9 partes de pigmento de Óxido de Zinco, 130 partes de água deionizada, 33 partes de cellosolve butílico, e 85,3 partes de butilcarbitol. Uma vez uniforme, o conteúdo foi colocado em um moinho de areia e moído até que uma finura de moagem >7 fosse obtida.

#### **Exemplo 4, Corrida 2**

[00138] Em um recipiente adequado, 383,8 partes do Exemplo 3, Corrida 4, 416,2 partes de pigmento de Óxido de Zinco, e 170,0 partes de butilcarbitol são misturadas. Uma vez uniforme, o conteúdo foi colocado em

um moinho de areia e moído até que uma finura de moagem  $>7,5$  fosse obtida.

#### **Exemplo 4, Corrida 3**

[00139] Uma pasta branca contendo pigmento de  $\text{TiO}_2$  foi preparada pela mistura de 125 partes do Exemplo 3, Corrida 3, com 46,6 partes de água deionizada, 0,5 parte de dimetil etanolamina, 5 partes de cellosolve butílico, e 250 partes de pigmento de  $\text{TiO}_2$ . A mistura foi então agitada com uma lâmina Hockmeyer para se obter uma moagem. Uma vez obtida a moagem, o material foi reduzido com 40 partes do Exemplo 3, Corrida 3, 28 partes de água deionizada e 0,8 parte de dimetil etanolamina.

#### **Exemplo 4, Corrida 4**

[00140] Em um recipiente adequado, 378,15 partes do Exemplo 3, Corrida 5, com 98,4 partes de água deionizada, 1,5 partes de dimetil etanolamina, 756,15 partes de pigmento de  $\text{TiO}_2$ , 15,15 partes de cellosolve butílico, e 42,6 de água deionizada, foram misturadas com uma lâmina Hockmeyer. Uma vez obtida uma moagem, o material foi reduzido com 121,05 partes do Exemplo 3, Corrida 5, 84,6 partes de água deionizada e 1,0 parte de dimetil etanolamina.

#### **Exemplo 4, Corrida 5**

[00141] Em um recipiente adequado, 60 partes do revestimento 3610HVL (disponível da The Valspar Corporation) e 40 partes de pigmento de Óxido de Zinco, foram misturadas. Uma vez uniforme, o conteúdo foi colocado em um moinho de areia e moído até que uma finura de moagem de  $>7,5$  fosse obtida.

#### **Exemplo 4, Corrida 6**

[00142] Em um recipiente adequado, 1238,4 partes do Exemplo 3, Corrida 4, 1288,4 partes de pigmento de Óxido de Zinco, e 522,2 partes de butilcarbitol foram misturadas. Uma vez uniforme, o conteúdo foi colocado em um moinho de areia e moído até que uma finura de moagem de  $>7$  fosse

obtida.

#### **Exemplo 4, Corrida 7**

[00143] Em um recipiente adequado, 1471,5 partes do Exemplo 3, Corrida 6, com 277,9 partes de água deionizada, 5,5 partes de dimetil etanolamina, 2776,1 partes de pigmento de  $\text{TiO}_2$ , 55,7 partes de cellosolve butílico, e 156,4 de água deionizada, foram misturadas com uma lâmina Hockmeyer. Uma vez obtida uma moagem, o material foi reduzido com 470,9 partes do Exemplo 3, Corrida 6, 284,1 partes de água deionizada e 1,8 parte de dimetil etanolamina.

### **Exemplo 5**

#### **Preparação das Composições de Douração**

#### **Exemplo 5, Corrida 1**

[00144] Em um jarro de vidro de uma quarta (0,946 litro) com um propulsor de agitação plástico foram misturadas 715 partes do Exemplo 3, Corrida 1. Sob agitação, 44,2 partes de Rutaphen 9989 LB, 22,5 partes de Santolink EP 560, 18,2 partes de Varcum 2227-B-55 e 5,4 partes do Exemplo 4, Corrida 5, a pasta de Óxido de Zinco foi lentamente adicionada. Água deionizada foi incrementalmente acrescentada até uma viscosidade de 20,4 segundos em uma taça Ford número 4. Este material foi então ajustado com água deionizada e dimetil etanolamina a 30 % de NV e viscosidade de 21,2 segundos em uma taça Ford número 4.

[00145] Usando-se o processo delineado no Exemplo 5, Corrida 1, dourações adicionais foram preparadas:

| <b>Tabela 5</b>                 |     |     |      |       |      |       |       |      |
|---------------------------------|-----|-----|------|-------|------|-------|-------|------|
| Ex. 5, Corrida                  | 2   | 3   | 4    | 5     | 6    | 7     | 8     | 9    |
| Ingrediente<br>(partes em peso) |     |     |      |       |      |       |       |      |
| Ex. 3, Corrida 2                | 800 | 878 | 715  | 774,6 | -    | -     | -     | -    |
| Ex. 3, Corrida 1                | -   | -   | -    | -     | 715  | -     | -     | -    |
| Ex. 3, Corrida 4                | -   | -   | -    | -     | -    | 723,1 | 1674  | 604  |
| Ex. 4, Corrida 5                | -   | 4,3 | 5,4  | -     | 5,4  | 7,1   | -     | -    |
| Ex. 4, Corrida 1                | -   | -   | -    | -     | -    | -     | -     | 6,3  |
| Rutaphen 9989                   | -   | -   | 44,2 | 47,9  | 44,2 | 58,6  | 135,7 | 49   |
| Santolink EP560                 | -   | -   | 22,5 | 24,4  | 22,5 | 29,8  | 69,1  | 24,9 |
| Varcum 227-B-55                 | -   | -   | 18,2 | 19,7  | 18,2 | 24,0  | 55,6  | 20,1 |

| Tabela 5       |      |      |       |       |      |       |     |      |
|----------------|------|------|-------|-------|------|-------|-----|------|
| Ex. 5, Corrida | 2    | 3    | 4     | 5     | 6    | 7     | 8   | 9    |
| Água           | 20,2 | 22,5 | 118,6 | 108,4 | 80,9 | 107,3 | 248 | 89,4 |

### Exemplo 6

#### Preparação da Composição de Revestimento Branco

##### Exemplo 6, Corrida 1

[00146] Em uma lata de uma quarta (0,946 litro) equipada com um propulsor de agitação de metal, 115,9 partes do Exemplo 3, Corrida 1, foram adicionadas. Sob agitação, 115,9 partes de pigmento de TiO<sub>2</sub> PW0099B, 17,2 partes de cellosolve butílico, e 2,2 partes de dimetil etanolamina, foram acrescentadas. Este material foi moído até que uma moagem de 7 a 7,5 em uma calibre de moagem de Hegman fosse obtida. Depois, 439,6 partes do Exemplo, Corrida 1 adicional foram adicionadas. Após misturar 2,6 partes do Exemplo 4, Corrida 5, pasta de Óxido de Zinco, 18,0 partes de Cymel 303, 9,7 partes de solução fenólica à base de bisfenol-A, e 227,0 partes de água deionizada, foram adicionadas e agitadas até a uniformidade. A mistura foi então ajustada a viscosidade de 25,6 segundos em uma taça Ford número 4 com dimetil etanolamina.

### Exemplo 7

#### Preparação de Composições de Revestimento Dourado e Branco

##### Exemplo 7, Corridas 1 e 2

[00147] A Tabela 7 detalha os componentes da formulação de revestimento dourado e branco. Cada revestimento foi preparado em um recipiente de 4 litros de plástico de polietileno. Uma lâmina de mistura do 'tipo Hochmeyer' de aço inoxidável foi usada para fornecer agitação e subsequente mistura ao vaso. Uma velocidade de agitação de 1000 rpm foi usada para preparar cada revestimento. Cada material bruto foi adicionado ao recipiente seqüencialmente enquanto a velocidade de agitação era mantida em 1000 rpm. Logo que um ingrediente era adicionado, um período de tempo de 5 a 10 minutos era deixado para que o ingrediente fosse adequadamente incorporado e a mistura de revestimento completamente homogeneizada.

Logo que todos os ingredientes haviam sido adicionados, o revestimento foi deixado em mistura contínua por um adicional de 20 a 30 minutos, para garantir que todos os ingredientes tivessem sido adequadamente incorporados. Em seguida a este “período de retenção” de 20 a 30 minutos, cada revestimento foi passado através de um filtro de fibra em que o tamanho interno dos poros era de 10 microns. Isto foi feito para garantir que o revestimento ficasse livre de qualquer particulado indesejável, substância insolúvel que pudesse influir negativamente na capacidade de pulverização ou no desempenho da película curada da variável de revestimento.

| <b>Tabela 7</b>                                 |                  |                  |
|-------------------------------------------------|------------------|------------------|
| <b>Exemplo 7, Corrida:</b>                      | <b>1</b>         | <b>2</b>         |
| <b>Ingredientes</b>                             | <b>% em peso</b> | <b>% em peso</b> |
| Dispersão do Ex. 3, Corrida 5                   | 47,63%           | 36,36%           |
| Pasta de Dióxido de Titânio do Ex. 4, Corrida 4 | 0,00%            | 22,54%           |
| Pasta de óxido de Zinco do Ex. 4 Corrida 2      | 0,69%            | 0,25%            |
| Água Deionizada                                 | 16,60%           | 0,00%            |
| Resina Fenólica de Rutaphen 9989                | 3,90%            | 0,73%            |
| Resina Fenólica de Santolink EP 560             | 1,90%            | 0,00%            |
| Resina Fenólica de Varcum 2227                  | 1,60%            | 0,00%            |
| Cymel 303                                       | 0,00%            | 1,76%            |
| Éter Monobutílico de Etileno Glicol             | 0,00%            | 0,90%            |
| Água deionizada                                 | 22,91%           | 35,26%           |
| N-Butanol                                       | 4,50%            | 1,80%            |
| Dimetil Etanolamina                             | 0,27%            | 0,40%            |
| Totais                                          | 100,00%          | 100,00%          |
| Viscosidade do Revestimento (Taça Ford, 25°C)   | 16,0 segundos    | 24,0 segundos    |

### **Exemplo 8**

#### **Preparação das Composições Adicionais de Revestimento Dourado e Branco**

##### **Exemplo 8, Corridas 1 e 2**

[00148] Revestimentos Adicionais foram desenvolvidos e testados quanto às propriedades de aplicação por pulverização. Como descrito abaixo, observou-se que estes revestimentos oferecem propriedades de aplicação por pulverização significativamente melhoradas. Os revestimentos foram preparados como descrito de uma maneira geral no Exemplo 7, com variações nos sistemas de solventes. As formulações para estes dois revestimentos são apresentadas abaixo nas Tabelas 8A e 8B.

| <b>Tabela 8A</b>                                |                  |                  |
|-------------------------------------------------|------------------|------------------|
| <b>Exemplo 8, Corrida</b>                       | <b>1</b>         | <b>2</b>         |
| <b>Ingrediente</b>                              | <b>% em peso</b> | <b>% em peso</b> |
| Base de Resina do Ex. 3, Corrida 5              | 0,00%            | 36,33%           |
| Base de Resina do Ex. 3, Corrida 6              | 65,24%           | 0,00%            |
| água deionizada                                 | 23,20%           | 0,00%            |
| Pasta de Dióxido de Titânio do Ex. 4, Corrida 4 | 0,00%            | 22,52%           |
| Pasta de Óxido de Zinco do Ex. 4, Corrida 2     | 0,22%            | 0,25%            |
| Éter Monobutílico de Etileno Glicol             | 3,98%            | 0,00%            |
| Água Deionizada                                 | 5,61%            | 0,00%            |
| Éter Monoexílico de Dietileno Glicol            | 1,14%            | 0,00%            |
| Resina Fenólica de Rutaphen 9989                | 0,00%            | 0,73%            |
| Cymel 303                                       | 0,00%            | 1,76%            |
| Éter Monobutílico de Etileno Glicol             | 0,00%            | 0,90%            |
| Água Deionizada                                 | 0,61%            | 35,32%           |
| N-Butanol                                       | 0,00%            | 1,79%            |
| Dimetil Etanolamina                             | 0,00%            | 0,4%             |
| <b>Totais</b>                                   | <b>100,00%</b>   | <b>100,00%</b>   |
| Viscosidade do Revestimento (Taça Ford, 25°C)   | 20,0 segundos    | 24,6 segundos    |

| <b>Tabela 8B</b>                              |                  |                  |
|-----------------------------------------------|------------------|------------------|
| <b>Exemplo 8, Corrida:</b>                    | <b>3</b>         | <b>4</b>         |
| <b>Ingrediente</b>                            | <b>% em peso</b> | <b>% em peso</b> |
| Base de Resina do Ex. 3, Corrida 7            | 54,21%           | 38,40%           |
| Água Deionizada                               | 8,53%            | 33,44%           |
| Rutaphen 9989 LB                              | 4,31%            | 0,73%            |
| Santolink EP 560                              | 2,19%            | 0,00%            |
| Varcum 2227-B-55                              | 1,77%            | 0,00%            |
| Cymel 303                                     | 0,00%            | 1,75%            |
| Água Deionizada                               | 6,26%            | 0,00%            |
| Éter Monobutílico de Etileno Glicol           | 3,74%            | 0,90%            |
| Água Deionizada                               | 7,58%            | 0,00%            |
| Éter Monoexílico de etileno Glicol            | 1,10%            | 0,00%            |
| Pasta de Óxido de Zinco do Ex. 4, Corrida 6   | 0,83%            | 0,26%            |
| Água Deionizada                               | 3,94%            | 0,00%            |
| Água Deionizada                               | 5,17%            | 0,00%            |
| Pasta de TiO <sub>2</sub> do Ex. 4, Corrida 7 | 0,00%            | 22,42%           |
| Butanol                                       | 0,00%            | 1,79%            |
| Dimetil Etanolamina                           | 0,37%            | 0,28%            |
| Cycat 600                                     | 0,00%            | 0,03%            |
| <b>Totais</b>                                 | <b>100,00%</b>   | <b>100,00%</b>   |
| Viscosidade do Revestimento (Taça Ford, 25°C) | 20,0 segundos    | 20,0 segundos    |

## Exemplo 9

### Desempenho do Revestimento Branco Versus Controle

| <b>Tabela 9</b>                    |                                          |                                          |
|------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                                    | <b>Controle 10Q51EE **</b>               | <b>Exemplo 6, Dês. 1</b>                 |
|                                    | <b>Domo / Rebordos / Espaço Superior</b> | <b>Domo / Rebordos / Espaço Superior</b> |
| Feijões Verdes e 2,5 % de Salmoura |                                          |                                          |
| Corrosão                           | 10/10/6-10                               | 10/10/7-10                               |
| Aderência                          | 10/10/7-10                               | 10/10/10                                 |

|                             |            |              |
|-----------------------------|------------|--------------|
| Cenouras & 2,5% Salmoura    |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/9-10 | 10/10/10     |
| Aderência                   | 10/10/9-10 | 10/10/10     |
| Teste da Ervilha            |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/6-10 | 10/10/4-9    |
| Aderência                   | 10/10/5-9  | 10/10/4-9    |
| Oxidação Superficial*       | 8 ~ 9      | 7-9          |
| Pasta                       |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/7-8  | 10/10/8-9    |
| Aderência                   | 10/10/8-9  | 10/9-10/10   |
| Oxidação Superficial        | 8-9        | 8            |
| Caldo de Galinha            |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/8-9  | 10/10/9-9    |
| Aderência                   | 10/10/9-10 | 10/10/9-10   |
| Oxidação Superficial        | 9          | 8            |
| Salmoura                    |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/10   | 10/10/10     |
| Aderência                   | 10/10/10   | 10/9-10/9-10 |
| Sopa de Manjerição e Tomate |            |              |
| Corrosão                    | 10/10/10   | 10/10/10     |
| Aderência                   | 10/10/9-10 | 10/10/10     |
| Oxidação Superficial        | 8          | 8            |

\* Uma leitura global única foi tomada para o teste de Oxidação Superficial.

\*\* O controle para o revestimento branco foi o 10Q51EB, um revestimento comercialmente aceitável fornecido pela The Valspar Corporation.

## Exemplo 10

### Desempenho dos Revestimentos Dourados

| Tabela 10         |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
|-------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
|                   | Controle *<br>(10Q25) | Ex. 5,<br>Corrida 2 | Ex. 5,<br>Corrida 3 | Ex. 5,<br>Corrida 4 | Ex. 5,<br>Corrida 5 | Ex. 5,<br>Corrida 7 | Ex. 5,<br>Corrida 8 | Ex. 5,<br>Corrida 9 |  |
| 2,5 % de Salmoura |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
| Corrosão          | 9/9/7                 | 9,5/7/7             | 10/7,5/7            | 10/7,5/1            | 9,5/6/7             | 10/10/9,5           | 10/1015,5           | 10/10/9             |  |
| Aderência         | 10/10/10              | 10/5,5/6,5          | 10/10/6,5           | 9/6,5/8,5           | 10/4,5/6            | 10/9,5/9,5          | 8,5/6,5/6,5         | 10/9,5/9            |  |
| NE Clam           |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
| Corrosão          | 10/10/8               | 10/10/4,5           | 10/10/7             | 10/10/8             | 10/10/8             | 10/10/9             | 10/10/10            | 10/10/9             |  |
| Aderência         | 10/10/9,5             | 10/10/5             | 10110/6             | 10110/8             | 10/10/8             | 10/10/9,5           | 10/10/9,5           | 10/10/9,5           |  |
| Oxidação          | 9                     | 6,5                 | 7,5                 | 7                   | 7,5                 |                     |                     |                     |  |
| Tomate Manipicão  |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
| Corrosão          | 10/10/9,5             | 10/10/7             | 10/10/6,5           | 10/10/9             | 10/10/8             |                     |                     |                     |  |
| Aderência         | 10/10/8               | 10/10/7,5           | 10/10/7,5           | 10/10/8,5           | 10/10/8,5           |                     |                     |                     |  |
| Caldo de Galinha  |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
| Corrosão          |                       |                     |                     |                     |                     | 10/10/10            | 10110/10            | 10/10/10            |  |
| Aderência         |                       |                     |                     |                     |                     | 10/10/10            | 10/10/10            | 10/10/10            |  |
| Oxidação          |                       |                     |                     |                     |                     | 10/4/7,5            | 4/3,5/7,5           | 10/7,5/8            |  |
| Teste da Ervilha  |                       |                     |                     |                     |                     |                     |                     |                     |  |
| Aderência         |                       |                     |                     |                     |                     | 10/10/9,5           | 10/8,5/7            | 7/10/8              |  |
| Oxidação          |                       |                     |                     |                     |                     | 0/3/6               | 0/4/7               | 0/4/7               |  |

\* O controle para a variável de revestimento dourado foi 10Q25AB, um revestimento comercialmente aceitável fornecido pela The Valspar Corporation.

**Exemplo 11****Teste de Aplicação de Pulverização**

[00149] Um dos usos potenciais da presente invenção é como um revestimento de pulverização transportado pela água para o interior das latas de alimentos de duas peças, de folha de flandres, laminada e coberta de ferro (D&I). Estes tipos de latas estão se tornando crescentemente mais predominantes dentro da indústria de latas para alimentos.

[00150] Para facilitar a ‘aplicação por pulverização’ do protótipo de revestimento ao interior das latas D&I de folha de flandres pré-formadas, comercialmente disponíveis, a viscosidade de cada revestimento foi reduzida de tal modo que a taxa de fluxo de cada revestimento através de uma taça de viscosidade Ford (orifício 4) situou-se na faixa de 16 a 30 segundos. Esta medição da viscosidade foi conduzida com revestimento limpo filtrado em uma temperatura de 25°C.

[00151] A aplicação de cada revestimento foi conduzida usando-se uma unidade de pulverização de D&I de escala de laboratório, comercialmente disponível da H. L. Fisher Co. Esta unidade de laboratório é considerada uma réplica eficaz de unidades de pulverização de D&I comerciais.

[00152] A aplicação e os testes de cada revestimento foram realizados em latas D&I de folhas de flandres comercialmente disponíveis com as dimensões comerciais identificadas como ‘300 x 407’. Isto indica um tamanho de lata comercial cuja altura é de 0,113 m e cujo diâmetro é de 0,076 m. Isto produz uma lata cuja área interna é de 0,032 m<sup>2</sup>. A todas as latas que foram usadas para os testes foi também fornecido o ‘rebordo da parede lateral” familiar que comunica à lata resistência melhorada ao esmagamento. Além disso, cada lata foi ‘rebordada’, o que leva em conta a costura/ fechamento eficaz da lata com uma extremidade da lata de alimentos comercialmente disponível apropriada de ‘diâmetro 300’.

[00153] Quanto à douração, uma quantidade suficiente de revestimento úmido foi liberada ao interior da lata de D&I para produzir um peso total de 250,0 mg da película curada por lata. Os revestimentos brancos foram aplicados de tal modo que um peso total de 350,0 mg da película curada por lata fosse obtido. Estes pesos dos revestimentos são consistentes com aqueles correntemente empregados na produção em escala completa de latas D&I de folha-de-flandres comercialmente revestidas.

[00154] As latas foram termicamente curadas usando-se um forno de latas D&I de escala de laboratório comercialmente disponível da Ross Co. Os controles sobre este forno foram programados para liberarem uma dosagem térmica que fosse consistente com as dosagens térmicas empregadas na preparação de latas D&I de folha-de-flandres comercialmente revestidas. O tempo de permanência de cada lata dentro do forno foi de aproximadamente 5,5 minutos. Cada lata alcançou uma temperatura máxima de 213°C por aproximadamente 2,0 minutos. Em seguida a este processo de secagem térmica, uma avaliação de cada aparência do revestimento, a uniformidade (continuidade da película seca) e outras propriedades relacionadas à aplicação, foram coletadas. Os detalhes destas análises são encontrados na Tabela 11 abaixo.

| <b>Tabela 11 .</b>                                                      |                                                                       |                        |                     |                         |
|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------|-------------------------|
| <b>Código do revestimento</b>                                           | <b>10Q25AB*.</b>                                                      | <b>Ex. 7 Corrida 1</b> | <b>10Q51EA*</b>     | <b>Ex. 7, Corrida 2</b> |
| <b>Substrato</b>                                                        | Latas D&I de folha-de-flandres '300 x 407' comercialmente disponíveis |                        |                     |                         |
| <b>Peso da película</b>                                                 | 240-260 mg por lata                                                   |                        | 340-360 mg por lata |                         |
| <b>Faixa de uniformidade do Revestimento/ Exposição do Metal Média;</b> | 0,0-1,8 mAs                                                           | 0,0-7,0 mAs            | 0,0-7,0 mAs         | 0,0-2,0 mAs             |
|                                                                         | 0,7 mAs                                                               | 2,0 mAs                | 0,6 mAs             | 0,4 mAs                 |
| <b>Dispersabilidade do Revestimento/ Umedecimento</b>                   | Excelente                                                             | Bom                    | Bom                 | Bom                     |
| <b>Empolamento</b>                                                      | Excelente                                                             | Regular                | Excelente           | Regular                 |

\*Produtos comercialmente disponíveis da The Valspar Corporation.

## **Exemplo 12**

### **Desempenho da Película Curada**

[00155] Ambos os protótipos, dourado e branco, foram avaliados quanto às propriedades da película curada em relação aos revestimentos de

controle de pulverização D&I branco e dourado apropriados, comercialmente disponíveis. Os resultados destes testes são observados nas Tabelas 12A e 12B.

| Tabela 12A                                                       |         |                  |
|------------------------------------------------------------------|---------|------------------|
|                                                                  | 10Q25AB | Ex. 7, Corrida 1 |
| <u>Sopa de Ervilha, Presunto, Toucinho Defumado</u><br>esmagados |         |                  |
| Aderência                                                        | 10      | 9                |
| Corrosão                                                         | 10      | 9                |
| <u>Cenouras Frescas em 2,5 % de Salmoura</u>                     |         |                  |
| Aderência                                                        | 10      | 8                |
| Corrosão                                                         | 10      | 8                |
| <u>Salada de Três Feijões</u>                                    |         |                  |
| Aderência                                                        | 10      | 10               |
| Corrosão                                                         | 8       | 8                |
| <u>Sopa de Tomate Manjeriçã</u>                                  |         |                  |
| Aderência                                                        | 9       | 9                |
| Corrosão                                                         | 8       | 6                |
| <u>Caldo de Galinha</u>                                          |         |                  |
| Aderência                                                        | 10      | 10               |
| Corrosão                                                         | 10      | 10               |
| <u>Ensopado de Mariscos New England</u>                          |         |                  |
| Aderência                                                        | 9       | 8                |
| Corrosão                                                         | 7       | 4                |
| <u>Massa em Molho de Tomate</u>                                  |         |                  |
| Aderência                                                        | 8       | 8                |
| Corrosão                                                         | 5       | 7                |
| <u>Sopa de Queijo Cheddar</u>                                    |         |                  |
| Aderência                                                        | 8       | 9                |
| Corrosão                                                         | 8       | 8                |

| Tabela 12B                                         |         |                  |
|----------------------------------------------------|---------|------------------|
|                                                    | 10Q51EA | Ex. 7; Corrida 2 |
| <u>Creme de Milho</u>                              |         |                  |
| Aderência                                          | 10      | 10               |
| Corrosão                                           | 10      | 7                |
| <u>Cenouras Frescas em 2,5 % de Salmoura</u>       |         |                  |
| Aderência                                          | 9       | 10               |
| Corrosão                                           | 9       | 10               |
| <u>Feijões Verdes Frescos em 2,5 % de Salmoura</u> |         |                  |
| Aderência                                          | 10      | 9                |
| Corrosão                                           | 10      | 7                |
| <u>Espinafre Fresco</u>                            |         |                  |
| Aderência                                          | 9       | 10               |
| Corrosão                                           | 9       | 6                |
| <u>Caldo de Galinha</u>                            |         |                  |
| Aderência                                          | 10      | 10               |
| Corrosão                                           | 10      | 10               |
| <u>Tomates em Cubos</u>                            |         |                  |
| Aderência                                          | 9       | 10               |
| Corrosão                                           | 2       | 3                |
| <u>Ervilhas Frescas em 2,5 % de Salmoura</u>       |         |                  |
| Aderência                                          | 10      | 10               |

| Tabela 12B |           |                  |
|------------|-----------|------------------|
|            | 10Q51EA . | Ex. 7; Corrida 2 |
| Corrosão   | 10        | 10               |

### Exemplo 13

#### Propriedades De Pulverização dos Revestimentos Dourados e Brancos

[00156] As propriedades do desempenho da pulverização dos revestimentos dourados e brancos foram avaliadas e são apresentadas abaixo na Tabela 13.

| Tabela 13 .                                                     |                                                                       |                 |                     |                  |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------|------------------|
| Código do revestimento                                          | 10Q25AB*.                                                             | Ex. 7 Corrida 1 | 10Q51EA*            | Ex. 7, Corrida 2 |
| Substrato                                                       | Latas D&I de folha-de-flandres '300 x 407' comercialmente disponíveis |                 |                     |                  |
| Peso da película                                                | 240-260 mg por lata                                                   |                 | 340-360 mg por lata |                  |
| Faixa de uniformidade do Revestimento/Exposição do Metal Média: | 0,0-2,0 mAs                                                           | 0,0 mAs         | 0,0-2,5 mAs         | 0,0-3,0 mAs      |
|                                                                 | 0,5 mAs                                                               | 0,0 mAs         | 0,8 mAs             | 0,8 mAs          |
| Dispersabilidade do Revestimento/Umedecimento                   | Excelente                                                             | Excelente       | Bom                 | Bom              |
| Empolamento                                                     | Excelente                                                             | Bom             | Excelente           | Bom              |

\*Produtos comercialmente disponíveis da The Valspar Corporation

### EXEMPLO 14

[00157] Um frasco de 12 litros foi equipado com agitador, condensador de refluxo, termopar, camisa de aquecimento e manta de nitrogênio. Em um vaso separado, uma pré-mistura monomérica contendo 1030,8 partes de estireno, 787,8 partes de metacrilato de hidroxipropila, 56,9 partes de metacrilato de glicidila, e 80,3 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Ao frasco de 12 litros foram adicionadas 217,3 partes de butanol e 706,0 partes de cellosolve butílico. O frasco foi aquecido a 98°C, e 12,6 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas. Após 5 minutos, a pré-mistura foi adicionada ao frasco durante três horas e meia, enquanto se mantinha em 96°C a 100°C. Uma segunda pré-mistura iniciadora de 93,2 partes de cellosolve butílico e 40,0 partes de peroctoato de t-butila, foi preparada. Quando a adição da pré-mistura monomérica estava completa, o vaso da pré-mistura foi lavado com 38,0 partes de cellosolve butílico. A segunda pré-mistura iniciadora foi imediatamente adicionada durante um período de uma hora. Quanto se completou a adição da pré-mistura iniciadora, o vaso foi lavado com 23,7 partes de cellosolve butílico. A batelada foi mantida em

98°C a 99°C por uma hora. No final desta hora, 3,8 partes de peroctoato de t-butila foram adicionadas e a batelada foi mantida por uma hora. No final desta uma hora, uma segunda adição de 3,8 partes de peroctoato de t-butila foi feita e a batelada foi mantida por uma hora. A batelada foi então esfriada. No dia seguinte, a batelada foi aquecida a 50°C e 950,5 partes do Exemplo 2, Corrida 1 foram adicionadas e 47,1 partes de água deionizada. A batelada foi então aquecida a uma temperatura de 96 a 100°C, 103,6 partes de dimetil etanolamina foram adicionadas durante cinco minutos. A batelada foi mantida por quatro horas em 99°C a 100 °C. No final das quatro horas, 17,5 partes de dimetil etanolamina, 511,9 partes de Rutaphen 9989 LB (solução fenólica de 60 % de sólidos da Bakelite AG), 264,4 partes de Santolink EP 560 (Solução fenólica de 80 % de sólidos da Solutia), e 215,3 partes de Varcum 2227-B-55 (Solução fenólica de 55 % de sólidos da Reichhold) foram adicionadas e agitadas por 15 minutos e aquecidas. Depois dos 15 minutos, o aquecimento foi descontinuado e 2370,0 partes de água deionizada foram adicionados durante uma hora e quarenta e cinco minutos. Depois, 2411,7 partes de água deionizada foram adicionadas durante 8 minutos. A batelada foi então esfriada. No dia seguinte, a batelada foi aquecida até refluxo e 1300 partes do destilado foram removidas. A dispersão resultante foi de 34,1 % de NV com um pH de 6,88, e um tamanho de partícula de 0,37 micron com uma viscosidade Ford nº 4 de 17 segundos.

[00158] Tendo sido assim descritas as formas de realização preferidas da presente invenção, aqueles habilitados na técnica facilmente observarão que os preceitos aqui apresentados podem ser aplicados ainda a outras formas de realização dentro do escopo das reivindicações aqui anexadas. As apresentações completas de todas as patentes, documentos de patentes e publicações ficam incorporadas neste relatório descritivo como referência, como se individualmente incorporados.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de que compreende: uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal compreende o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária.

2. Método para formar uma dispersão compreendida na composição como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5;

prover um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500;

reagir o polímero de adição de vinila oxirano funcional e o polímero ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária para formar um polímero dispersável em água; e

dispersar o polímero dispersável em água em um veículo compreendendo água.

3. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero dispersável em água contém menos do que 1000 partes por milhão (ppm) de BPA móvel e de compostos de éter glicidílico aromáticos.

4. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero dispersável em água contém menos do que 100 partes por milhão (ppm) de BPA e de compostos de éter glicidílico aromáticos.

5. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero dispersável em água contém menos do que 20 partes por bilhão (ppb) de BPA e de compostos de éter glicidílico aromáticos.

6. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo

fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional é formado pela reação de um ou mais monômeros oxirano funcionais com um ou mais outros monômeros.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero oxirano funcional é um éster glicídico de um ácido alfa, beta-insaturado, ou seu anidrido.

8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o monômero oxirano funcional é selecionado do grupo consistindo de (met)acrilato de glicidila, itaconato de mono- e di-glicidila, maleato de mono- e di-glicidila, e formiato de mono- e di-glicidila, e misturas destes.

9. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional é formado pela reação de um copolímero de um ácido alfa, beta-insaturado e um (met)acrilato de alquila com um haleto ou tosilato de glicidila para posicionar grupos glicidila pendentes no copolímero de acrilato.

10. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional tem uma funcionalidade em oxirano de 0,9 a 3.

11. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional tem um peso molecular médio numérico de 2.500 a 20.000.

12. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o um ou mais outros monômeros são selecionados do grupo consistindo de (met)acrilato de alquila, estireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenzeno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, e misturas destes.

13. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional é formado

pela reação de um ou mais monômeros oxirano funcionais com um ou mais monômeros hidróxi funcionais e com um ou mais outros monômeros.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o um ou mais monômeros oxirano funcionais são selecionados do grupo consistindo de (met)acrilato de glicidila, itaconato de mono- e di-glicidila, maleato de mono- e di-glicidila, e formiato de mono- e di-glicidila, e misturas destes; o um ou mais monômeros hidróxi funcionais são selecionados do grupo consistindo de (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila, e misturas destes; e o um ou mais outros monômeros são selecionados do grupo consistindo de estireno, haloestireno, isopreno, dialilftalato, divinilbenzeno, butadieno conjugado, alfa-metilestireno, vinil tolueno, vinil naftaleno, e misturas destes.

15. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila oxirano funcional compreende (em peso) de 30 a 70 partes de estireno; de 3 a 10 partes de (met)acrilato de glicidila; e de 30 a 70 partes de (met)acrilato de hidroxialquila.

16. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero ácido funcional é um polímero de adição de vinila ácido funcional e compreende homopolímeros e copolímeros preparados de monômeros de ácidos ou de anidrido etilenicamente insaturados, e outros monômeros opcionais.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila ácido funcional tem um peso molecular médio numérico de 2.000 a 15.000.

18. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que o polímero de adição de vinila ácido funcional compreende de 5 a 20 partes (em peso) de estireno, 30 a 70 partes de (met)acrilato de alquila, e de 30 a 70 partes de monômero ácido funcional.

19. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado

pelo fato de que a amina terciária é selecionada do grupo:  $R^{14}R^{15}R^{16}N$ , em que  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  e  $R^{16}$  são grupos alquila monovalentes substituídos ou não substituídos contendo de um a oito átomos de carbono na porção alquila.

20. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a amina terciária é selecionada do grupo consistindo de: trimetilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, etilmetiletanolamina, dimetiletilamina, dimetilpropilamina, dimetil 3-hidróxi-1-propilamina, dimetilbenzilamina, dimetil 2-hidróxi-1-propilamina, dietilmetilamina, dimetil 1-hidróxi-2-propilamina, e misturas destas.

21. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero dispersável em água compreende pelo menos 0,8 equivalente de amina terciária por equivalente do grupo oxirano.

22. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o polímero dispersável em água é fornecido em uma composição de revestimento compreendendo uma resina de reticulação.

23. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que ainda compreende adicionar um polímero de enchimento não reativo antes ou após a dispersão do polímero dispersável em água no veículo.

24. Método de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo fato de que o polímero de enchimento não reativo é adicionado antes, durante ou após a reação do polímero de adição de vinila oxirano funcional com o polímero de adição de vinila ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária.

25. Método de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que ainda compreende adicionar um polímero reativo ou monômeros antes ou após a dispersão do polímero dispersável em água no veículo.

26. Método de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o polímero reativo ou monômeros são adicionados antes,

durante ou após a reação do polímero de adição de vinila oxirano funcional com o polímero de adição de vinila ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária.

27. Método para formar uma dispersão compreendida na composição como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5;

prover um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500;

prover uma amina terciária;

combinar o polímero ácido funcional com a amina terciária para formar uma mistura e, pelo menos parcialmente, neutralizar o polímero ácido funcional;

combinar o polímero de adição de vinila oxirano funcional e a mistura para formar um polímero dispersável em água; e

dispersar o polímero dispersável em água em um veículo compreendendo água.

28. Método de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de que a mistura é adicionada durante um período de tempo ao polímero de adição de vinila oxirano funcional.

29. Método para formar uma dispersão compreendida na composição como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um primeiro conjunto de monômeros para produzir um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5;

prover um segundo conjunto de monômeros para produzir um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500;

prover uma amina terciária;  
polimerizar pelo menos um conjunto dos monômeros para formar um primeiro polímero;  
polimerizar o outro conjunto de monômeros na presença do primeiro polímero;  
adicionar amina terciária para formar um polímero dispersável em água; e  
dispersar o polímero dispersável em água em um veículo compreendendo água.

30. Método de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que a polimerização para formar um primeiro polímero ocorre na presença do outro conjunto de monômeros.

31. Método para formar uma dispersão compreendida na composição como definida na reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende:

prover um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5 e um peso molecular médio numérico de 2.500 a 20.000;

em que o polímero de adição de vinila oxirano funcional é o produto da reação de 1 a 10% em peso de monômero oxirano funcional, 0 a 60% em peso de monômero hidróxi funcional, e o outro monômero de equilíbrio;

prover um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500 e um peso molecular médio numérico de 2.000 a 15.000; em que o polímero ácido funcional é um polímero de vinila formado como o produto de reação de pelo menos 15% em peso de monômero ácido funcional e do outro monômero de equilíbrio;

reagir o polímero de adição de vinila oxirano funcional e o polímero ácido funcional juntos na presença de uma amina terciária para

formar um polímero dispersável em água; e

dispersar o polímero dispersável em água em um veículo compreendendo água;

em que a relação em peso do polímero de adição de vinila oxirano funcional para o polímero ácido funcional é de 90:10 a 50:50, e a relação de amina:grupos oxirano é de 0,8:1 a 5:1.

32. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de que compreende:

uma composição como definida na reivindicação 1, que compreende uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal compreende o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária; e

um reticulador.

33. Método para revestir um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar a composição como definida na reivindicação 1 a uma superfície de substrato, e endurecer a composição.

34. Método para revestir um artigo, caracterizado pelo fato de que compreende aplicar a composição de revestimento como definida na reivindicação 32 a uma superfície de substrato, e endurecer a composição.

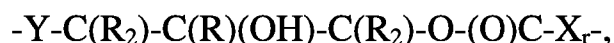
35. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato tendo nele uma película não curada, em que a película compreende uma composição como definida na reivindicação 1, que compreende uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal compreende o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; e uma amina terciária.

36. Artigo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado

pelo fato de que a película ainda compreende um reticulador.

37. Artigo, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato tendo nele uma película curada, em que a película curada é preparável de uma composição de revestimento como definida na reivindicação 32 compreendendo uma dispersão aquosa de um sal de amônio quaternário, em que o sal compreende o produto da reação de um polímero de adição de vinila oxirano funcional tendo uma funcionalidade em oxirano de 0,5 a 5; um polímero ácido funcional tendo um valor de ácido de 30 a 500; uma amina terciária; e um reticulador opcional.

38. Artigo revestido pelo método como definido na reivindicação 33, caracterizado pelo fato de que compreende um substrato tendo nele uma película curada, em que a película curada compreende um polímero reticulado tendo um segmento de reticulação da fórmula geral:



em que: Y é um grupo orgânico divalente; X é um grupo orgânico divalente; R é H, ou um grupo orgânico de C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>; e r é 0 ou 1.