

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

(21) **PI0706441-1 A2**

(22) Data de Depósito: 05/01/2007
(43) Data da Publicação: 29/03/2011
(RPI 2099)



(51) *Int.Cl.:*

C08F 8/12
C08F 30/02
C08F 210/02
C09D 5/08

(54) Título: **COPOLÍMEROS, PROCESSOS PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, USO DE COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, SUPERFÍCIE DE POLÍMERO OU SUPERFÍCIE DE METAL, ARTIGO, E, FORMULAÇÃO AQUOSA**

(30) Prioridade Unionista: 09/01/2006 EP 06100170.7

(73) Titular(es): Basf SE

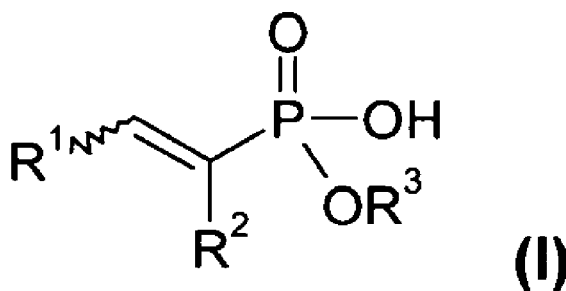
(72) Inventor(es): Andreas Fechtenkötter, Fabio Nicolini, Frank Dietsche, Frank-Olaf Mähling, Helmut Witteler, Michael Ehle, Thomas Heidenfelder, Thomas Pfeiffer

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007050111 de 05/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/080152 de 19/07/2007

(57) Resumo: COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, USO DE COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, SUPERFÍCIE DE POLÍMERO OU SUPERFÍCIE DE METAL, ARTIGO, E, FORMULAÇÃO AQUOSA A invenção refere-se a copolímeros que contêm, polimerizados com os mesmos, como comonômeros (a) etileno, (b) um ou mais compostos da fórmula geral 1, (c) opcionalmente um ou mais diésteres alquênifosfônicos, (d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis, as variáveis definidas como a seguir: R¹ é selecionado entre hidrogênio e C₁-C₁₀-alquila não ramificado ou ramificado, R² é selecionado entre hidrogênio e C₁-C₁₀-alquila não ramificado ou ramificado, R³ é selecionado entre hidrogênio, fenila, benzila e C₁-C₁₀-alquila não ramificado ou ramificado ou hidróxi-C₂-C₁₀-alquila não ramificado ou ramificado, como um ácido livre ou parcialmente ou completamente neutralizado com metal alcalino, metal alcalino-terroso ou amina orgânica.

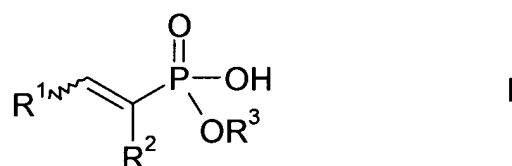


“COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE COPOLÍMEROS, USO DE COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, SUPERFÍCIE DE POLÍMERO OU SUPERFÍCIE DE METAL, ARTIGO, E, FORMULAÇÃO AQUOSA”

5 A presente invenção refere-se copolímeros que compreendem como copolímeros na forma copolimerizada:

(a) etileno,

(b) um ou mais compostos de fórmula geral I



(c) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônico,

10 (d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis,

cujas variáveis são definidas como a seguir:

R^1 é selecionado entre hidrogênio e C_1 - C_{10} -alquila não ramificado e ramificado,

15 R^2 é selecionado entre hidrogênio e C_1 - C_{10} -alquila não ramificado e ramificado,

R^3 é selecionado entre hidrogênio, fenila, benzila e C_1 - C_{10} -alquila não ramificado e ramificado e hidróxi- C_2 - C_{10} -alquila, não ramificado e ramificado

20 como ácido livre ou parcialmente ou completamente neutralizado com metal alcalino, metal alcalino-terroso ou amina orgânica.

A presente invenção também se refere a um processo para a preparação de copolímeros da invenção. A presente invenção adicionalmente refere-se ao uso dos copolímeros da invenção com a finalidade, por exemplo,
25 de tratar superfícies. A presente invenção adicionalmente refere-se a superfícies revestidas com o copolímero da invenção.

O tratamento de superfície, por exemplo, de superfícies de metal ou de superfícies de polímero é um campo de grande importância econômica. O tratamento de superfície pode, por exemplo, ser um tratamento com a finalidade adesão de material de revestimento, com a finalidade de
5 proteger um material de revestimento sob exposição corrosiva proveniente de difusão de ferrugem sub-filme, com a finalidade de melhorar o coeficiente de atrito com outras superfícies, particularmente no caso de moldagem a frio, tais como repuxamento profundo, dobra, ondulação ou entortamento, com a finalidade conseguir uma aparência decorativa, brilho e rugosidade, por
10 exemplo, ou com a finalidade de melhorar capacidade de adesão, a possibilidade de rotação e, em particular, a proteção contra a corrosão.

É conhecido o ato de conferir resistência à corrosão a superfícies pelo tratamento das mesmas com compostos tais como, por exemplo, 1, 12-dodecanodi (dimetil éster do ácido fosfônico). Tal tratamento
15 tem a desvantagem, no entanto, de agir exclusivamente como proteção contra a corrosão sub-filme para combinações de metais em particular com materiais de revestimento especiais e quando empregados sozinhos não constroem uma camada de proteção contra corrosão.

O objetivo foi, portanto, fornecer um processo para o
20 tratamento de superfícies de metal ou de polímero, por exemplo, e assim conseguir uma melhoria global nas propriedades e em particular, uma melhor proteção contra corrosão. Um outro objetivo foi fornecer superfícies revestidas. Um outro objetivo ainda foi descobrir materiais adequados com especial compatibilidade para o tratamento de superfícies. Em particular o
25 objetivo foi fornecer compostos que são capazes de agir não somente em solução aquosa como um inibidor de corrosão, mas também depois da secagem sobre uma superfície de metal como uma camada de proteção contra corrosão.

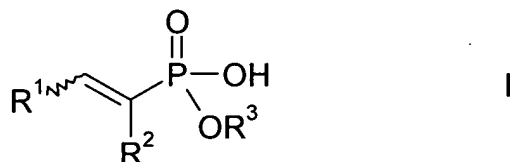
A invenção conseqüentemente fornece os copolímeros

definidos acima e o processo definido no início.

Os copolímeros da invenção compreendem em forma copolimerizada:

(a) etileno,

(b) pelo menos um composto de fórmula geral I



cujas variáveis são definidas como a seguir:

R^1 é selecionado entre C_1 - C_{10} -alquila ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decila; mais preferivelmente C_1 - C_4 -alquila tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila e com preferência muito especial, hidrogênio,

R^2 é selecionado C_1 - C_{10} -alquila entre ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decil; mais preferivelmente C_1 - C_4 -alquila tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila e com preferência muito especial hidrogênio,

R^3 é diferente ou, de preferência, idêntico e é selecionado entre hidrogênio;

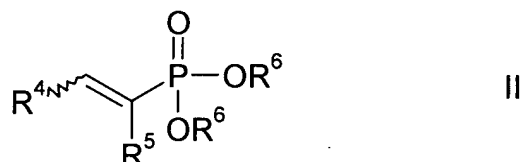
fenila, não substituído ou substituído um a três vezes, por exemplo, por halogênio, cloro, por exemplo, ou, por exemplo, por C_1 - C_4 -alquila não ramificado tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila,

benzila,

e C₁-C₁₀-alquila ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decila; mais preferivelmente C₁-C₄-alquila não ramificado tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila,

e hidróxi-C₂-C₁₀-alquila ramificado e de preferência não ramificado, de preferência 2-hidróxi-C₂-C₆-alquila ou ω-hidróxi-C₂-C₆-alquila. Exemplos de 2-hidróxi-C₂-C₆-alquila são 2-hidroxietila, 2-hidróxi-n-propila, 2-hidróxi-n-butila, 2-hidróxi-n-hexila, 2-hidróxi-n-hexila e 2-hidroxiisopropila. Exemplos de ω-hidróxi-C₂-C₆-alquila são 3-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, 5-hidroxipentila, 6-hidroxihexila e, em particular, 2-hidroxietila.

(c) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônicos, o diéster alquenilfosfônico (c) de preferência sendo um composto de fórmula II



cujas variáveis são definidas como a seguir:

R⁴ é selecionado entre C₁-C₁₀-alquila ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decila; mais preferivelmente C₁-C₄-alquila tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila,

e com preferência muito especial, hidrogênio,

R⁵ é selecionado entre C₁-C₁₀-alquila ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-

butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1, 2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decila; mais preferivelmente C₁-C₄-alquila tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila,

5 e com preferência muito especial, hidrogênio,

R⁶ é diferente ou, de preferência, idêntico e é selecionado entre fenila, não substituído ou substituído um a três vezes, por exemplo, por halogênio, cloro, por exemplo, ou, por exemplo, por C₁-C₄-alquila não ramificado tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila,

10

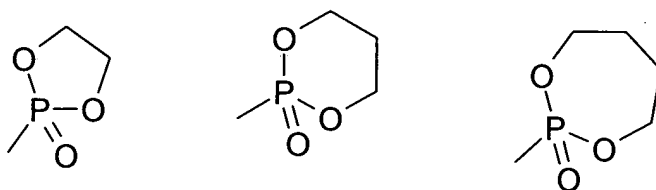
benzila,

e C₁-C₁₀-alquila ramificado e de preferência não ramificado, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, n-heptila, n-octila, 2-etilhexila, n-nonila, n-decila; mais preferivelmente C₁-C₄-alquila não ramificado tais como metila, etila, n-propila ou n-butila, especialmente metila.

15

Os radicais R⁶ podem estar associados um a outro para formar um anel de cinco a 10 elementos. Desse modo, o grupo P(O)(OR⁶)₂ pode ser, por exemplo:

20



(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis.

Em uma modalidade da presente invenção um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis (d) são selecionados entre ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido crotônico e especialmente ácido (met) acrílico, C₁-C₁₀-alquil ésteres de

25

ácido (met) acrílico,

especialmente (met) acrilato de metila, (met) acrilato de etila,
(met) acrilato de n-butila e (met) acrilato de 2-etilhexila,

formiato de vinila,

5 vinil ésteres do ácido C_1 - C_{10} -alquilcarboxílico, tal como
acetato de vinila ou propionato de vinila,

ácidos C_4 - C_{10} -dicarboxílicos etilenicamente insaturados e
anidridos dos mesmos,

C_1 - C_{20} -alquil vinil éteres e C_1 - C_{20} - alquil alil éteres e

10 α -olefinas que têm 3 a 40 átomos de carbono, tais como
isobuteno, 1-buteno, diisobuteno, 1-hexeno e 1-dodeceno, por exemplo.

Os comonômeros (d) preferidos são selecionados entre ácidos
carboxílicos etilenicamente insaturados, tais como ácido crotônico e
especialmente ácido (met) acrílico e entre ácidos C_4 - C_{10} -dicarboxílicos
15 etilenicamente insaturados e anidridos dos mesmos, especialmente anidrido
itaônico e muito particularmente anidrido maléico.

Em uma modalidade da presente invenção os copolímeros da
invenção não compreendem outro comonômero (d) na forma copolimerizada.

No contexto da presente invenção “compreendem na forma
20 copolimerizada” em associação com os compostos de fórmula geral I não
significa necessariamente que um composto de fórmula geral I como tal é
reagido com etileno e, se apropriado, com um ou mais diésteres
alquenilfosfônicos (c) e/o um ou mais comonômeros (d). Em vez disso, os
copolímeros da invenção formalmente compreendem pelo menos um
25 composto de fórmula geral I na forma copolimerizada; ou seja, eles
compreendem unidades que derivam formalmente de um ou mais compostos
de fórmula geral I como comonômero.

Em uma modalidade da presente invenção os dois radicais R^6
são diferentes, um radical R^6 sendo metila e o outro etila ou n-propila ou

isopropila, por exemplo.

Em uma outra modalidade preferida da presente invenção os dois radicais R^6 são idênticos e em particular são selecionados entre metila e etila.

5 Em uma modalidade da presente invenção R^1 e R^2 são, cada um, hidrogênio e R^3 é selecionado entre C_1 - C_4 -alquila, em particular selecionado entre metila e etila.

10 Em uma modalidade da presente invenção R^4 e R^5 são, cada um, hidrogênio e os radicais R^6 são cada um idêntico e selecionado entre C_1 - C_4 -alquila, em particular selecionado entre metila e etila.

Em uma modalidade da presente invenção R^3 e R^6 são em cada caso idênticos.

15 Em uma modalidade da presente invenção R^1 e R^4 , R^2 e R^5 e R^3 e R^6 , em cada caso em pares, são idênticos; em outras palavras, R^1 e R^4 são cada um idêntico, R^2 e R^5 são cada um idêntico e R^3 e R^6 são cada um idêntico.

De preferência R^1 , R^2 , R^4 e R^5 são, cada um idêntico e com particular preferência são, cada um, hidrogênio.

20 Em uma modalidade da presente invenção os copolímeros da invenção compreendem dois compostos diferentes de fórmula I em forma copolimerizada, dos quais R^1 e R^4 e também R^2 e R^5 , em cada caso em pares, são idênticos e dos quais um R^3 é hidrogênio e o outro R^3 é selecionado entre fenila, benzila, C_1 - C_{10} -alquila e C_2 - C_{10} -hidroxialquila, especialmente C_1 - C_4 -alquila linear, e, com preferência muito especial, metila.

25 Em uma modalidade da presente invenção o copolímero da invenção compreende copolímero que tem um peso molecular M_w na faixa de 1000 até 500 000 g/mol, de preferência 1000 até 200 000 g/mol e muito preferivelmente 1500 a 150 000 g/mol.

Em uma modalidade da presente invenção o copolímero da

invenção uma vazão da massa fundida (MFR) na faixa de 1 a 50 g/10 min, de preferência de 5 a 20 g/10 minutos, mais preferivelmente de 7 a 15 g/10 minutos, medida a 160 °C sob uma carga de 325 g de acordo com EN ISO 1133.

5 Em uma modalidade da presente invenção o copolímero da invenção tem uma viscosidade cinemática no estado fundido v a 120 °C de 60 mm²/s até 100 000 mm²/s, de preferência de 100 mm²/s até 50 000 mm²/s.

 Em uma modalidade da presente invenção a faixa de fusão do copolímero da invenção está situada na faixa de 50 até 120 °C, de preferência
10 na faixa de 60 até 110 °C, determinada por DSC de acordo com DIN 51007.

 Em uma modalidade da presente invenção a faixa de fusão do copolímero da invenção pode ser ampla e pode se referir a uma faixa de temperatura de pelo menos 7 até não mais do que 20 °C, de preferência pelo menos 10 °C e não mais do que 15 °C.

15 Em uma outra modalidade da presente invenção o ponto de fusão do copolímero da invenção é nitidamente definida e fica dentro de uma faixa de temperatura menor do que 2 °C, de preferência menor do que 1 °C, determinada de acordo com DIN 51007.

 A densidade do copolímero da invenção é tipicamente de
20 desde 0,89 até 1,10 g/cm³, de preferência de 0,92 até 0,99 g/cm³, determinada de acordo com DIN 53479.

 Em uma modalidade da presente invenção o número de ácido do copolímero da invenção está situado na faixa de 10 até 250 mg de KOH/g de copolímero, de preferência 20 até 200 mg de KOH/g de copolímero,
25 determinada de acordo com DIN 53402.

 Os copolímeros da invenção podem ser copolímeros alternados ou copolímeros em bloco ou, de preferência, copolímeros desordenados.

 Em uma modalidade específica da presente invenção o copolímero da invenção compreende copolímeros substancialmente

desordenados que podem ter uma ou mais seqüências alternadas de comonômero ou uma ou mais seqüências de comonômero com caráter de bloco, em forma copolimerizada.

Os copolímeros da invenção podem estar presentes como
 5 ácido livre ou parcialmente ou completamente neutralizado, por exemplo, com cátions divalentes ou polivalentes, tais como cátions de metal alcalino-terroso, Zn^{2+} , Zr^{4+} , ZrO^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} , V^{2+} , V^{3+} , de preferência Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} ou Mn^{2+} e Cr^{3+} , de preferência com
 10 cátions monovalentes tais como metal alcalino, tais como Na^+ ou K^+ ou com amônia ou amina orgânica, especialmente C_1 - C_4 -monoalquilamina, di- C_1 - C_4 -alquilamina, tri- C_1 - C_4 -alquilamina ou tetra- C_1 - C_4 -alquilamônio.

Em uma modalidade da presente invenção, todos ou até 90 % molar, de preferência até 75 % molar, dos grupos ácidos carboxílicos e/ou $\text{P}(\text{O})\text{-OH}$ grupos de copolímeros da invenção são neutralizados com
 15 hidroxialquilamônio, em particular de fórmula $(\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alquila})_x(\text{C}_2\text{-C}_4\text{-}\omega\text{-hidroxialquila})_y\text{NH}_{4-x-y}$, em que

x é um número inteiro na faixa de zero a três, de preferência zero ou um,

y é um número inteiro na faixa de um a quatro,

20 com a condição de que a soma de x e y não excede um valor de quatro.

Exemplos preferidos de $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-}\omega\text{-hidroxialquila}$ são 3-hidroxipropila, 4-hidroxibutila, e, em particular, 2-hidroxietila, denominada a seguir as hidroxietila.

25 Exemplos de hidroxialquilamônio particularmente preferidos são N, N-dihidroxietilamônio, N-metil-N-hidroxietilamônio, N, N-dimetil-N-hidroxietilamônio, N-metil-N, N-dihidroxietilamônio, N-n-butil-hidroxietilamônio e N-n-butil-N, N-dihidroxietilamônio.

As aminas particularmente adequadas para neutralização são

trialquilaminas e alcanolaminas que tenham menos do que 30, mais preferivelmente menos do que 10 átomos de carbono.

As aminas especialmente preferidas para neutralização são (3-aminopropil) amino-2-etanol, 1, 1-dimetilpropin-2-ilamina, 1,2-etanodiamina, 1,2-propilenodiamina, 1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1-amino-2-propanol, 2-(dimetilamino)etanol, 2-fenilaminoetanol, 6-amino-1-hexanol, ciclohexilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, dimetilamina, dimetilaminoetoxietanol, etanolamina, etilamina, amina graxa de coco, trietanolamina, ciclohexilamina e N, N-dimetilaminociclohexano.

Outras aminas orgânicas adequadas para neutralização são, por exemplo, morfolina, imidazol, imidazolinas, oxazolinas, triazóis e aminas graxas.

Os agentes neutralizadores adequados são, também, KOH, NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 e KHCO_3 .

Em uma modalidade da presente invenção a neutralização pode ser realizada usando-se quantidades estequiométricas ou um excesso de complexos de metal de transição, tais como de uma ou mais aminas de metal de transição ou complexos de amônio de metal de transição, de preferência um ou mais complexos de zinco-amina e/ou de zinco-amônia, exemplos sendo sais de $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ tais como sulfatos ou nitratos, por exemplo. Em particular o uso de complexos de zinco-amônia tem a vantagem de que, depois da secagem, é formado um filme que é reticulado por íons de zinco, que não se dissolvem facilmente até mesmo em meios agressivos e que portanto oferece uma melhor proteção contra corrosão.

A presente invenção também fornece um processo para a preparação de copolímeros da invenção.

Os copolímeros da invenção podem ser preparados, por exemplo, sujeitando-se etileno (a), um ou mais compostos de fórmula geral I (b) e, se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônicos (c), e, se

apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis (d) para copolimerização entre si.

Os copolímeros da invenção podem ser preparados, especialmente quando R^1 e R^4 , R^2 e R^5 e R^3 e R^6 , em cada caso em pares, 5
forem idênticos, por meio de preferência de copolimerização de etileno (a) iniciada por radical livre, pelo menos um diéster alquenilfosfônico (c), e, se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis (d) sob condições de alta pressão, tais como autoclaves agitadas a alta pressão ou em reatores de tubo a alta pressão, por exemplo, 10
seguida pela hidrólise menos parcial de diéster alquenilfosfônico (c) copolimerizado.

A presente invenção também fornece um processo para a preparação de copolímeros da invenção que compreende sujeitar

(a) etileno,
15 (b) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônico,
(c) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis.

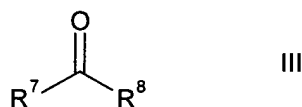
à copolimerização entre si a 500 até 4000 bar e temperaturas da reação na faixa de 150 a 300 °C, de preferência com iniciação com radical 20
livre e subsequente a uma hidrólise pelo menos parcial.

A copolimerização iniciada com radical livre, também denominada abreviadamente simplesmente copolimerização a seguir, é conduzida de preferência em autoclaves agitadas a alta pressão. As autoclaves agitadas a alta pressão são por si conhecidas: é encontrada uma descrição em 25
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª. edição, palavra chave: Ceras, vol. A 28, p. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basle, Cambridge, Nova York, Tóquio, 1996. A razão de comprimento / diâmetro de tais como autoclaves está predominantemente nas faixas de desde 5:1 até 30:1, de preferência de 10:1 até 20:1. Os reatores de tubo a alta pressão que são

igualmente possíveis de serem empregados são encontrados similarmente em *Ullmann's Encyclopedia de Industrial Chemistry*, 5ª. edição, palavra chave: Ceras, vol. A 28, p. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basle, Cambridge, Nova York, Tóquio, **1996**.

5 As condições adequadas de pressão para a copolimerização são de 500 até 4000 bar, de preferência 1500 até 2500 bar. As condições desta espécie também são citadas a seguir como alta pressão. As temperaturas da reação estão na faixa de 150 até 300 °C, de preferência na faixa de 195 até 280 °C.

10 A copolimerização pode ser realizada na presença de um regulador. Os reguladores usados incluem, por exemplo, hidrogênio ou pelo menos um aldeído alifático ou pelo menos uma cetona alifática de fórmula geral III



ou misturas dos mesmos.

15 Os radicais R^7 e R^8 são idênticos ou diferentes e são selecionados entre hidrogênio;

C_1 - C_6 -alquila, tais como metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, n-pentila, isopentila, sec-pentila, neopentila, 1,2-dimetilpropila, isoamila, n-hexila, isohexila, sec-hexila, mais
20 preferivelmente C_1 - C_4 -alquila tais como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, isobutila, sec-butila e terc-butila;

C_3 - C_{12} -cicloalquila como ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclohexila, cicloheptila, ciclooctila, ciclonoila, ciclodecila, cicloundecila e ciclododecila; preferência é dada a ciclopentila, ciclohexila e cicloheptila.

25 Em uma modalidade em particular os radicais R^7 e R^8 estão ligados covalentemente entre si para formar um anel de 4 a 13 elementos. Desse modo, por exemplo, R^7 e R^8 podem juntos ser $-(\text{CH}_2)_4-$, $-(\text{CH}_2)_5-$,

$-(\text{CH}_2)_6$, $-(\text{CH}_2)_7$ -, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ou
 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Os reguladores particularmente preferidos são propionaldeído, acetona e etil metil cetona.

5 Exemplos de reguladores adequados também incluem compostos alquilaromáticos, exemplos sendo tolueno, etilbenzeno ou um ou mais isômeros de xileno. Exemplos de reguladores altamente adequados incluem ainda parafinas tais como, por exemplo, isododecano (2, 2, 4, 6, 6-pentametilheptano) ou isooctano.

10 Os iniciadores que podem ser usados para a copolimerização com radical livre são os iniciadores de radical livre típicos tais como peróxidos orgânicos, compostos de oxigênio ou de azo, por exemplo. As misturas de dois ou mais iniciadores de radical livre são também adequados.

Os peróxidos adequados, selecionados entre substâncias
 15 comercialmente disponíveis, são

- peróxido de didecanoíla, 2,5-dimetil-2, 5-di (2-
 etilhexanoilperóxi) hexano, peroxipivalato de terc-amila, peroxipivalato de
 terc-butila, peróxi-2-etilhexanoato de terc-amila, peróxido de dibenzoíla, terc-
 butil peróxi-2-etilhexanoato de terc-butila, peroxidietilacetato de terc-butila,
 20 peroxidietilisobutirato de terc-butila, 1,4-di (terc-butilperoxicarboil)
 ciclohexano como uma mistura de isômero, perisononanoato de terc-butila, 1,
 1-di(terc-butilperóxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di (terc-butilperoxi)
 ciclohexano, peróxido de metil isobutil cetona, carbonato de terc-butil
 peroxiisopropila, 2,2-di (terc-butilperóxi) butano ou peroxiacetato de terc-
 25 butila;

- peroxibenzoato de terc-butila, peróxido de di-terc-amila,
 peróxido de dicumila, os di (terc-butilperoxiisopropil) benzenos isoméricos,
 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperoxihexano, peróxido de terc-butil cumila, 2,5-
 dimetil-2,5-di (terc-butilperoxi) hex-3-ino, peróxido de di-terc-butila,

monohidroperóxido de 1, 3-diisopropilbenzeno, hidroperóxido de cumeno ou hidroperóxido de terc-butila ou

- peróxidos de cetona diméricos ou triméricos, como conhecidos pela EP-A 0 813 550,

5 Os peróxidos particularmente adequados são peróxido de di-terc-butila, peroxipivalato de terc-butila, peroxiisononanoato de terc-butila ou peróxido de dibenzoíla ou misturas dos mesmos. Como um exemplo de um composto azo pode ser feita menção à azobisisobutferroitrila (AIBN). Os iniciadores de radical livre são medidos e adicionados em quantidades típicas
10 para as polimerizações.

Numerosos peróxidos orgânicos comercialmente disponíveis são misturados com o que são chamados passivadores antes de serem comercializados, para melhorar as suas qualidades de manipulação. Exemplos de passivadores adequados incluem óleo branco ou hidrocarbonetos tal como
15 isododecano em particular. Sob as condições de polimerização sob alta pressão é possível que tais passivadores possam ter um efeito regulador de peso molecular. Com as finalidades da presente invenção o uso de reguladores de peso molecular pretende sugerir o uso de outros reguladores de peso molecular além do uso dos passivadores.

20 A proporção dos comonômeros no caso de adição medida tipicamente não corresponde exatamente à proporção das unidades nos copolímeros da invenção, pois os diésteres alquenilfosfônicos (c) são geralmente incorporados mais facilmente aos copolímeros do que o etileno.

Os comonômeros (a), (c) e, se apropriado, (d) são tipicamente
25 medidos juntos ou separadamente.

Os comonômeros (a), (c) e, se apropriado, (d) podem ser induzidos à pressão da polimerização usando-se uma bomba de alta pressão. Em uma outra modalidade, os comonômeros (a), (c) e, se apropriado, (d) são induzidos primeiro a uma mais alta pressão de 150 a 400 bar, por exemplo, de

preferência, 200 a 300 bar e, em particular 260 bar, usando-se um compressor e são então induzidos à pressão de polimerização real usando um compressor adicional. Em uma outra modalidade, os comonômeros (a) são primeiro induzidos a uma mais alta pressão de 150 a 400 bar, por exemplo, de preferência, de 200 a 300 bar e, em particular, de 260 bar, por meio de um compressor e são então induzidos à pressão de polimerização real com um compressor adicional e os comonômeros (c) e, se apropriado, (d) são ao mesmo tempo induzidos à pressão de polimerização por meio de uma bomba de alta pressão.

10 A copolimerização pode ser realizada alternativamente na ausência e na presença de solventes - óleos minerais, óleo branco e outros solventes presentes durante a polimerização no reator e usados com a finalidade de passivar o iniciador ou os iniciadores de radical livre não são considerados solventes com as finalidades da presente invenção. Exemplos de
15 solventes adequados incluem tolueno, isododecano e isômeros de xileno, acetona e metil etil cetona.

Depois da copolimerização, foi possível, por exemplo, remover o comonômero não copolimerizado (a), (c) e/ou, se apropriado, (d).

A copolimerização descrita acima produz um copolímero que
20 no contexto da presente invenção também é denominado copolímero precursor.

A copolimerização de (a), (c) e, se apropriado, de (d) é seguida de uma hidrólise pelo menos parcial de diéster alquenilfosfônico (c) copolimerizado.

25 Em uma modalidade da presente invenção, a hidrólise pelo menos parcial é realizada tal que o copolímero precursor seja reagido com um ou mais hidróxidos inorgânicos, de preferência, hidróxidos de metal alcalino, especialmente hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, a granel ou, de preferência, em solvente orgânico ou em água ou em uma mistura de solvente

orgânico e água. Em uma modalidade da presente invenção a hidrólise pelo menos parcial é realizada tal que o copolímero precursor seja reagido com amônia ou com uma amina orgânica em uma mistura de solvente orgânico e água ou em água. Em uma modalidade da presente invenção a hidrólise pelo menos parcial é realizada tal que o copolímero precursor seja reagido com amônia ou com uma amina orgânica a granel ou em um solvente orgânico e então tratada com água.

Em uma outra modalidade da presente invenção a hidrólise pelo menos parcial é realizada tal que o copolímero precursor seja reagido com um ou mais ácidos, de preferência ácido clorídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido p-toluenossulfônico e ácido metanossulfônico, na presença de água e, se apropriado, de um solvente orgânico.

Em uma modalidade da presente invenção o copolímero precursor é reagido a uma temperatura na faixa de 60 até 150 °C, mais preferivelmente 75 até 120 °C.

Em uma modalidade da presente invenção o copolímero precursor é reagido sob pressão atmosférica. Em uma outra modalidade da presente invenção o copolímero precursor é reagido a uma pressão na faixa de 1,1 até 20 bar, em uma autoclave, por exemplo.

Em uma modalidade da presente invenção o copolímero precursor é reagido em um solvente orgânico selecionado entre álcoois, dióis tais como etileno glicol, éteres, tolueno, xileno e sulfóxido de dimetila; é dada preferência a C₁-C₄-alcanóis tais como, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol e n-butanol e com particular preferência a isopropanol.

A proporção em peso de copolímero precursor para solvente orgânico pode ser de 20:1 até 1:20.

A proporção em peso de copolímero precursor para água pode ser de 1:1 até 1:100.

O tempo de reação para a hidrólise parcial pode ser, por

exemplo, de 30 minutos até 30 horas.

Em uma modalidade da presente invenção, baseada em éster alquenilfosfônico (c) copolimerizado em copolímero precursor, são empregados 0,1 equivalente até 100 equivalentes, de preferência 1
5 equivalente até 10 equivalentes, de hidróxido, amônia ou amina orgânicas.

Em uma modalidade da presente invenção o hidróxido inorgânico serve simultaneamente como agente para neutralização.

Sem que se deseje ficar preso a nenhuma teoria em particular, os autores são incapazes de rejeitar a formação, naqueles casos em que a
10 amônia ou amina é empregada na hidrólise de compostos que contenham ligações de P-N como intermediários.

A presente invenção também é responsável pelo uso do copolímero da invenção para o tratamento de superfícies. Adicionalmente é fornecido pela presente invenção um método de revestimento de superfícies
15 que usa o copolímero da invenção, também denominado a seguir processo de tratamento da invenção.

O processo de tratamento da invenção é realizado partindo de uma ou mais superfícies, que pode ser de qualquer material desejado. O material preferido compreende plásticos, mais preferivelmente mesclas de
20 polímero em fase única ou em multifase ou formulações de composto, em particular com frações termoplásticas para engenharia tais como, por exemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamidas, poliacrilonitrila, PMMA e metais, o termo "metais" com as finalidades da presente invenção também compreendendo ligas. As ligas particularmente adequadas são
25 aquelas com predominância de ferro, alumínio, níquel, cromo, cobre, titânio, zinco, estanho, magnésio e cobalto, uma liga particularmente adequada sendo de aço, tais como aço de cromo-níquel, aço inoxidável ou então aço galvanizado, por exemplo. As superfícies compostas de um ou mais dos metais acima podem ser de um revestimento que recubra completamente ou

parcialmente uma superfície de um outro metal, madeira ou plástico.

As superfícies para tratamento da invenção podem adotar quaisquer formas desejadas: elas podem ser planas ou curvas e elas podem ser as superfícies internas ou externas de um ou mais artigos.

5 As superfícies para tratamento da invenção podem ser lisas e em particular podem ter uma aparência lisa para o olho humano nu ou então podem ser texturizadas - por exemplo, elas podem ter elevações ou depressões, em formato de pontos ou na forma de ranhuras, por exemplo.

10 O processo de tratamento da invenção pode ser implementado por exemplo, como a seguir:

Em uma modalidade da presente invenção um procedimento possível é umedecer uma superfície de metal ou uma superfície de polímero com uma solução de copolímero da invenção. Para esta finalidade um procedimento possível, por exemplo, é dissolver ou dispersar ou emulsificar o
15 copolímero da invenção em um líquido, tal como em um solvente orgânico ou em água, por exemplo e então fazê-lo entrar em contato com a superfície a ser tratada. Nesta modalidade é omitida a secagem subsequente da superfície tratada da invenção.

20 Em uma modalidade a superfície a ser tratada é a superfície interna de uma instalação que serve como um circuito para resfriamento em automóveis ou em estações de força, por exemplo. Se for desejável tratar, de forma original, as superfícies das instalações que servem como circuitos para resfriamento, então o copolímero da invenção pode ser dissolvido, disperso ou emulsificado em um líquido, que possa servir ao mesmo tempo como um
25 constituinte do meio ou dos meios de resfriamento, solução de sal, por exemplo, e a solução, a dispersão ou as emulsões podem ser alimentadas para o circuito de resfriamento. As concentrações adequadas de copolímero da invenção no líquido global que serve como meio de resfriamento são, por exemplo, de 0,05 % até 30 %, de preferência de 0,1 até 10 %, em peso. O

copolímero da invenção pode ser alimentado em uma só vez ou continuamente ou periodicamente. Quando as superfícies de instalações que servem como circuitos de resfriamento forem tratadas de forma original, é observado um efeito de inibição de corrosão.

5 Em uma modalidade da presente invenção os circuitos de resfriamento em questão são constituintes de refrigeradores ou de congeladores de alto poder de congelamento.

10 Em uma modalidade da presente invenção uma superfície de metal ou de plástico é umedecida durante a perfuração, fresagem, tratamento em torno, corte, abrasão, rosqueamento ou laminação e/ou estiramento com a solução do copolímero da invenção.

15 Em uma outra modalidade da presente invenção uma superfície de metal ou de polímero, que pode não ser pré-tratada ou ser pré-tratada, é dotada de uma camada de copolímero da invenção. Para esta finalidade um procedimento possível, por exemplo, é aplicar o copolímero da invenção na forma de um filme à superfície a ser tratada e depois disso secá-la. Durante a secagem o filme de copolímero da invenção pode ser curado.

20 De forma original, as superfícies de metal ou de polímero pré-tratadas ou não pré-tratada são de preferência superfícies de metais base, tais como superfícies de ferro, de aço, de zinco ou de ligas de zinco, de alumínio ou de ligas de alumínio, estanho ou de ligas de estanho, de magnésio ou de ligas de magnésio, por exemplo. Os aços podem ser aços de baixa liga ou de alta liga.

25 O processo da invenção é particularmente adequado para a passivação de superfícies de zinco, de ligas de zinco, de alumínio ou de ligas de alumínio. Estas podem ser superfícies de peças trabalhadas ou de elementos compostos inteiramente do metais mencionado acima e/ou da liga mencionada acima. Alternativamente elas podem ser superfícies de peças trabalhadas ou de elementos revestidos com zinco, ligas de zinco, alumínio ou

ligas de alumínio, os elementos ou as peças trabalhadas em questão sendo compostos de outros materiais, tais como de outros metais, de ligas, de polímeros ou de compósitos, por exemplo. A superfície em questão podem em particular ser de ferro galvanizado ou de aço. O termo "galvanizado" também abrange o revestimento com uma liga de zinco, especialmente galvanização por imersão a quente com ligas de ZnAl e galvanização eletrolítica com ligas de ZnNi, ZnFe, ZnMn e ligas de ZnCo.

As ligas de Zn ou as ligas de Al são conhecidas do perito na técnica. Os constituintes típicos das ligas de zinco compreendem, em particular, Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu ou Cd. As ligas em questão também podem ser ligas de Al/Zn em que Al e Zn estão presentes em quantidades aproximadamente iguais. Os revestimentos podem ser revestimentos amplamente homogêneos ou então revestimentos que exibam gradientes de concentração. Por meio de exemplo o substrato em questão pode compreender aço galvanizado ao qual foi fornecido revestimento adicional com vapor com Mg. Por este motivo é possível que uma liga de Zn/Mg seja produzida na superfície. Os constituintes típicos de ligas de alumínio compreendem, em particular, Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu ou Ti.

Em uma modalidade preferida do processo da invenção a superfície em questão é aquela de uma serpentina de metal, de preferência de alumínio ou de ligas de alumínio ou de ferro ou de aço, especialmente serpentinas de aço galvanizado eletroliticamente ou galvanizado ou por imersão a quente.

A superfície que se deseja tratar de forma original com o copolímero da invenção, particularmente uma superfície de metal, pode em primeiro lugar ser pré-tratada, por exemplo, limpa, especialmente desengordurada e/ou isenta de óleo. Em muitas modalidades o desengorduramento ou a eliminação de óleo também compreende uma ou mais etapas de limpeza preliminares anteriores. Depois de realizada a etapa de

limpeza preliminar, se apropriado, de gordura ou de óleo contaminantes, que possam ter sido formados, por exemplo, na forma de manchas ou de uma camada de óleo ou de gordura, é removido na etapa de limpeza atual por meio de pelo menos um banho de limpeza, por imersão por exemplo, ou por meio

5 de pelo menos um agente de limpeza para a aplicação à superfície a ser limpa, sendo possível aplicar o dito agente por borrifação, por derramamento sobre a superfície a ser limpa, ou por esguicha usando, por exemplo, uma mangueira. Os resíduos de banho de limpeza ou de agente de limpeza podem ser removidos subsequente, com um ou mais banhos de lavagem

10 sucessivos, por exemplo e finalmente a superfície é seca. Os banhos de desengorduramento e de eliminação de óleo devem ser descartados a intervalos regulares. Para o descarte da gordura ou do óleo acumulado o banho de desengorduramento ou de eliminação de óleo é separado da fase aquosa em uma operação adicional. Devido à presença de tensoativos no

15 banho de desengorduramento ou de eliminação de óleo, são necessários outros produtos químicos (desemulsificadores, agentes de separação) como auxiliares para o descarte. Os detalhes de desengorduramento ou de eliminação de óleo de metais e também de formulações e aparelhagem úteis para a finalidade são apresentados, por exemplo, sob a palavra chave "Metals,

20 Surface Treatment" em Ullmann's Encyclopedia de Industrial Chemistry, 6ª. edição, 2000, Wiley-VCH-Verlag GmbH, Weinheim, Alemanha.

Em uma modalidade o desengorduramento ou a eliminação de óleo é realizada com um banho aquoso de limpeza ou de desengorduramento, de preferência em um banho de limpeza alcalino ou em um banho de limpeza

25 de desengorduramento alcalino que compreendem como tensoativo um ou mais álcoois graxos polialcoxilados sulfatados ou um ou mais fenóis polialcoxilados sulfatados, tendo, em cada caso, por exemplo, um peso molecular M_n na faixa de 800 a 3000 g/mol, em uma concentração que pode estar, por exemplo, na faixa de desde 0,01 % até 20 %, de preferência de 0,02

% até 10 % e mais preferivelmente pelo menos 0,1 % em peso. O banho alcalino de limpeza ou de desengorduramento empregado pode, por exemplo, ter um pH na faixa de 8 a 14, de preferência de pelo menos 9 e mais preferivelmente de 11 a 13.

5 Os banhos de limpeza e de desengorduramento, especialmente banhos de limpeza e de desengorduramento alcalinos, podem ter uma temperatura na faixa de 10 até 80 °C.

A limpeza ou o desengorduramento ou a eliminação de óleo pode ser realizado, por exemplo, durante um período de tempo na faixa de 0,1
10 até 30 segundos.

Subseqüente a qualquer pré-tratamento realizado, se apropriado, o copolímero da invenção é aplicado à superfície a ser tratada de forma original. Isto pode ser feito fazendo uso de técnicas comuns. Para fins de exemplo é possível aplicar uma formulação, selecionada entre soluções,
15 dispersões ou emulsões de copolímero da invenção, ou uma massa fundida do copolímero da invenção, porém, de preferência uma dispersão, a uma superfície que foi pré-tratada, se apropriado, e assim produzir uma camada de copolímero da invenção. De acordo com a invenção pode ser providenciada uma camada de espessura não uniforme ou, de preferência, uniforme do
20 copolímero da invenção.

Em uma modalidade da presente invenção a aplicação pode ser realizada por respingamento, borrifação, imersão, revestimento com espátula, calandragem, pinceladas ou revestimento por eletroforese.

A espessura da camada de copolímero da invenção pode estar,
25 por exemplo, na faixa de 10 nm a 100 µm, de preferência de 100 nm a 10 µm. A espessura da camada de copolímero da invenção pode ser influenciada, por exemplo, por meio da natureza e da quantidade dos componentes aplicados e também pelo tempo de exposição. É preferível ajustar a espessura da camada de copolímero da invenção por meio da concentração de copolímero da

invenção de preferência na formulação aquosa que é usada para revestimento. Isto pode adicionalmente ser influenciado por parâmetros técnicos, tais como pela remoção de excesso de formulação aplicada usando lâminas ou rolos, por exemplo. A espessura da camada no contexto da presente invenção é medida
5 depois da secagem e pode ser determinada gravimetricamente ou por meio de fluorescência com raios X (fósforo).

O copolímero da invenção com a finalidade de revestimento é de preferência aplicada como uma formulação em um solvente adequado ou em uma mistura de solventes diferentes. Particular preferência é dada à
10 utilização de água como o único solvente. Outros componentes de uma mistura de solventes diferentes compreendem, em particular, solventes miscíveis em água. Os seguintes podem ser mencionados para fins de exemplo: monoálcoois tais como metanol, etanol ou propanol, álcoois superiores tais como etileno glicol ou poliéter polióis e éter álcoois tais como
15 n-butil glicol ou metoxipropanol. Uma mistura preferida de água com solventes orgânicos compreende pelo menos 75 %, mais preferivelmente pelo menos 85 % e muito preferivelmente pelo menos 95 % em peso de água. Os números referem-se em cada caso à quantidade total de solventes usados para a preparação da formulação em questão.

20 O copolímero da invenção pode ser dissolvido, emulsificado ou disperso em solvente ou em mistura de solventes. O processo da invenção é de preferência realizado usando-se uma dispersão de copolímero da invenção, que é similarmente fornecido pela presente invenção. A concentração de copolímero da invenção pode, por exemplo, ser de 0,1 % até
25 40 %, de preferência de 1 % até 30 % e mais preferivelmente de 3 % até 25 % em peso. Os valores da quantidade mencionada acima referem-se a uma soma de todos os componentes da formulação. O copolímero da invenção é de preferência formulado em água como o único solvente e a concentração de copolímero da invenção está de preferência na faixa de desde 0,5 % até 40 %

em peso.

Também é possível empregar misturas de dois ou mais copolímeros da invenção.

Da mesma forma que os componentes solvente citado e
5 copolímero da invenção, a formulação da invenção também pode compreender componentes adicionais, que no contexto da presente invenção também são citados como adjuvantes. Os adjuvantes podem ser, por exemplo, ácidos orgânicos ou inorgânicos que possam servir como agente para neutralização ou como solução tampão. Outros adjuvantes usados
10 opcionalmente compreendem compostos tensoativos (dispersantes, emulsificantes, tensoativos), inibidores de corrosão tais como antioxidantes, por exemplo, agentes hidrotrópicos, agentes de prevenção de congelamento, biocidas, agentes de formação de complexos, veículos, ceras, sais de metal, bases e outros polímeros sem ser o copolímero da invenção. Um adjuvante
15 pode ter mais do que apenas uma função em uma tal formulação.

Os compostos tensoativos a serem citados para fins de exemplo incluem tensoativos, emulsificantes e/ou dispersantes, que podem ser catiônicos, aniônicos, zwitteriônicos ou não iônicos. Os tensoativos adequados são, por exemplo, alcoxilatos de alquila e alcoxilatos de alquenila
20 do tipo R^9-EO_v/PO_w , em que os radicais R^9 são geralmente radicais C_6-C_{30} -alquila ou alquenila lineares ou ramificados, de preferência radicais C_8-C_{20} -alquila e EO é uma unidade de óxido de etileno e PO é uma unidade de óxido de propileno, sendo possível que EO e PO estejam dispostos em qualquer ordem, inclusive aleatoriamente e v e w podem ser idênticos ou diferentes ou,
25 de preferência, diferentes e são de preferência ≤ 100 , com a condição de que v e w não sejam simultaneamente zero; de preferência v ou w está na faixa de 3 a 50. Exemplos de tensoativos não iônicos comercialmente disponíveis são Emulan®, Lutensol® e Plurafac® da BASF Aktiengesellschaft. Outros exemplos são etoxilatos de alquilfenol, copolímeros em bloco de EO/PO tal

como $\text{EO}_7\text{PO}_8\text{EO}_7$, por exemplo. Exemplos de tensoativos aniônicos adequados são $\text{R}^9\text{EO}_v\text{SO}_3\text{Na}$ e $\text{R}^9\text{EO}_v\text{SO}_3\text{K}$. Exemplos de catiônicos adequados são sais de alquilamônio, tais como sulfatos ou halogenetos de $\text{R}^9\text{N}(\text{CH}_3)_3$, conhecidos como quats.

5 Os inibidores de corrosão a serem citados como exemplos incluem butinodiol, benzotriazol, aldeídos, carboxilatos de amina, benzotriazóis, derivados de benzotriazol tais como metilenobenzotriazol e 2-mercaptobenzotriazol, aminofenóis e nitrofenóis, amino álcoois tais como, por exemplo, trietanolamina, aminobenzimidazol, imidazolinas, 10 aminoimidazolinas, aminotriazol, benzimidazolaminas, benzotriazóis, ésteres de ácido bórico com alcanolaminas, tal como o éster de dietanolamina do ácido bórico, ácidos carboxílicos e seus ésteres, derivados de quinolina, sulfóxido de dibenzila, ácidos dicarboxílicos e seus ésteres, ácido diisobutenilsuccínico, ácido ditiofosfônico, aminas graxas e amidas de ácido 15 graxo, guanidina e derivados de guanidina, uréia e derivados de uréia, cloreto de laurilpiridínio, maleamidas, mercaptobenzimidazol, ácido N-2-etilhexil-3-aminossulfopropiônico, sais de fosfônio, ftalamidas, monoésteres fosfóricos de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquil álcoois neutralizados com amina e com sódio e também os próprios ésteres fosfóricos correspondentes, os ésteres fosfóricos de 20 polialcoxilatos e especialmente de polietileno glicol, polieteraminas, sais de sulfônio, ácidos sulfônicos tais como, por exemplo, ácido metanossulfônico, tioéteres, tiuréias, sulfetos de tiuramida, ácido cinâmico e derivados dos mesmos, fosfatos de zinco e silicatos de zinco, fosfatos de zircônio e silicatos de zircônio. Os inibidores de corrosão – se empregados nas composições da 25 invenção – são empregados em uma quantidade geralmente de 0,01 até 50 g/l, de preferência de 0,1 até 20 g/l, mais preferivelmente de 1 até 10 g/l.

Os dispersantes podem ser usados em forma não estabilizada ou estabilizada com um ou mais espessantes. Exemplos de espessantes adequados incluem polissacarídeos não modificados ou modificados de

xantano, alginato, guar ou do tipo da celulose. Os polissacarídeos modificados particularmente adequados são metilcelulose e carboximetilcelulose.

Os agentes hidrotrópicos a serem citados para fins de exemplo incluem uréia e xilenossulfonato de sódio.

5 Os agentes preventivos de congelamento a serem citados para fins de exemplo incluem etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, glicerol e sorbitol.

Os biocidas a serem citados para fins de exemplo incluem 2-bromo-2-nitropropano-1, 3-diol, glutaraldeído, fenoxietanol e fenoxipropanol, 10 glioxal, álcool 2, 4-diclorobenzílico, cloroacetamida, formalina, 1, 2-benzisotiazolin-3-ona, prata e polivinilpirrolidona-iodo.

Os agentes de formação de complexo a serem citados para fins de exemplo incluem, por exemplo, ácido nitrilotriacético, ácido etilenodiaminatetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido metilglicinadiacético, 15 ácido dietilenopentaminapentaacético e também os seus respectivos sais, especialmente sais de metal alcalino.

Os veículos adequados são ácidos policarboxílicos, tal como ácido poli (met) acrílico ou ácido polimaléico, se apropriado, em forma parcialmente ou completamente neutralizada, poliacrilonitrila parcialmente ou 20 completamente hidrolizada, poliacrilamida, copolímeros de poliacrilamida, ácido lignossulfônico e sais do mesmo, amido, derivados de amido (por exemplo, amido oxidado), celulose, ácido C₁-C₁₀-alquilsulfônico e ácido 1-aminoalquil-1, 1-difosfônico.

Os sais de metal a serem citados para fins de exemplo incluem 25 fosfatos. Estes podem ser fosfatos dissolvidos ou particulados. Eles podem ser, por exemplo, ortofosfatos, bifosfatos, dihidrogênio fosfatos ou difosfatos (pirofosfatos). Exemplos de fosfatos adequados compreendem Zn₃(PO₄)₂, Zn(H₂PO₄)₂, Mg₃(PO₄)₂ ou Ca(H₂PO₄)₂ e hidratos correspondentes dos mesmos.

Os ácidos a serem citados para fins de exemplo incluem ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido metanofosfônico e ácido fosfônico.

Os polímeros sem ser o copolímero da invenção que podem ser citados para fins de exemplo incluem poliacrilatos, poliuretanas e poliamidas, cada um de preferência na forma de solução aquosa ou de dispersão aquosa.

Em uma modalidade particularmente preferida uma formulação da invenção compreende pelo menos uma cera dispersa. O termo "cera" é conhecido do perito na técnica e é definido, por exemplo, em Römpp Lexikon der Chemie, palavra chave "Paints e Prinestanhog Inks", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nova York **1998**, pp. 615/616 ou Ullmann's Enciclopedia, 6ª. edição, palavra chave "Ceras; 1.2. Definition" e o termo compreende substâncias cerosas fluoradas tais como aquelas conhecidas como ceras de PTFE, por exemplo (ver, por exemplo, Römpp, op. cit., páginas 466/467).

As ceras preferidas são substâncias oligoméricas ou poliméricas que têm um peso molecular M_w de desde 1000 até 100 000 g/mol, mais preferivelmente de 2000 até 30 000 g/mol.

Em uma modalidade da presente invenção as ceras preferidas têm uma fração em peso que totaliza pelo menos 50 % em peso de elementos estruturais selecionados do grupo de $(-CH_2-CH_2-)$, $(-CH_2-CH<)$, $(-CH_2-CH(CH_3)-)$, (CH_3) , $[C(R^8)_2-C(R^8)_2]$ e $[C(R^8)_2-C(R^8)(C(R^8)_3)]$, sendo possível que R^8 seja idêntico ou diferente e R^8 sendo H ou F e com a condição de que os elementos estruturais citados acima estão associados entre si de uma maneira tal que eles compreendam predominantemente unidades de pelo menos 12 átomos de carbono diretamente ligados um ao outro. Será considerado que pode ser usada uma mistura de diferentes ceras.

As ceras também podem ter funções de ácido, especialmente grupos ácidos carboxílicos, que podem estar em forma neutralizada ou não

neutralizada. As ceras que têm um número de ácido ≤ 200 mg de KOH/g, determinada de acordo com DIN 53402, são preferidas. As ceras particularmente preferidas são aquelas que têm um número de ácido na faixa de 10 a 190 mg de KOH/g. São preferidas as ceras que têm um ponto de fusão. Particular preferência é dada às ceras que têm um ponto de fusão de 40 até 150 °C. As ceras que têm um ponto de fusão na faixa de 50 a 120 °C são especialmente preferidas.

Exemplos de ceras particularmente adequadas para a realização da presente invenção compreendem [números CAS entre colchetes]:

ceras de polietileno [9002-88-4],
ceras de parafina [8002-74-2],
ceras montânica e refinados de montânica, por exemplo [8002-53-7],

ceras de polietileno-polipropileno,
ceras de polibuteno,
ceras de Fischer-Tropsch,
ceras de carnaúba,
ceras oxidadas, tal como cera de polietileno oxidada correspondente a [68441-17-8],

ceras de polietileno copoliméricas, exemplos sendo copolímeros de etileno com ácido acrílico, ácido metacrílico, anidrido maléico, acetato de vinila, álcool vinílico, por exemplo [38531-18-9], [104912-80-3], [219843-86-4] ou copolímeros de etileno com dois ou mais dos monômeros mencionados antes,

ceras de polipropileno modificadas polares, por exemplo [25722-45-6],

ceras microcristalinas, exemplos sendo ceras microcristalinas de parafina [63231-60-7],

ácidos montânicos, por exemplo [68476-03-9],

sais de metal de ácidos montânicos, tais como sais de sódio [93334-05-5] e sais de cálcio [68308-22-5],

ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa com álcoois de
5 cadeia longa, um exemplo sendo o estearato de n-octadecila [2778-96-3],

ésteres montânicos de álcoois polihídricos, exemplos sendo
glicerídeos de cera montânica [68476-38-0], que incluem aquelas com
hidrólise parcial, ésteres montânico de trimetilolpropano [73138-48-4],
ésteres montânicos de 1, 3-butanodiol [73138-44-0], inclusive aqueles com
10 hidrólise parcial, ésteres montânicos de etileno glicol [73138-45-1], inclusive
aqueles com hidrólise parcial, etoxilatos de cera montânica, por exemplo
[68476-04-0],

amidas de ácido graxo, exemplos sendo Erucamid [112-84-5],
oleamida [301-02-0] e 1, 2-etilenobis (estearamida) [110-30-5]

15 éteres de cadeia longa, n-octadecil fenil éter, por exemplo.

Misturas de ceras são adicionalmente adequadas, exemplos
sendo

- misturas de estearato de n-octadecila e ésteres montânicos de
álcoois polihídricos parcialmente hidrolisados

20 - misturas de ceras de parafina e ésteres montânicos de álcoois
polihídricos parcialmente hidrolisados e/ou ácidos montânicos

- misturas de cera de polietileno e de polietileno glicol

As ceras particularmente preferidas são aquelas que podem ser
incorporadas com particular facilidade à formulação da invenção, tais como
25 ceras micronisadas e/ou dispersões de ceras, por exemplo.

As ceras micronisadas com a finalidade da presente invenção
são particularmente pós de partícula fina que têm um diâmetro médio da
partícula de preferência abaixo de 20 μm , mais preferivelmente de 2 a 15 μm .
As dispersões de cera são preparações aquosas de ceras que compreendem

água, opcionalmente ainda, solventes miscíveis em água, partículas esféricas de cera e, geralmente, um ou mais auxiliares. As dispersões de cera preferidas para uso no contexto da presente invenção têm um diâmetro médio da partícula abaixo de 1 μm , de preferência de 20 a 500 nm, mais preferivelmente de 50 a 200 nm. As ceras micronizadas e as dispersões de cera são comercialmente disponíveis.

São usados auxiliares em dispersões de cera para, por exemplo, garantir a dispersibilidade da cera e a sua estabilidade em armazenagem. Os auxiliares podem ser, por exemplo, bases para neutralização completa ou parcial de funções ácidas na cera, exemplos sendo hidróxidos de metal alcalino, amônia, aminas ou alcanolaminas. Os grupos ácidos também podem ser completamente ou parcialmente neutralizados com cátions, exemplos sendo Ca^{++} ou Zn^{++} . Outros auxiliares possíveis são substâncias tenso ativas, de preferência tensoativos não iônicos ou aniônicos. Exemplos de tensoativos não iônicos compreendem etoxilatos e propoxilatos baseados em álcoois e hidroxiaromáticos e também os seus produtos de sulfatação e de sulfonação. Exemplos de tensoativos aniônicos compreendem alquilsulfonatos, arilsulfonatos e alquilarilsulfonatos.

Particularmente adequadas para a realização da presente invenção são dispersões de cera que tenham um pH na faixa de 8 a 11.

De acordo com a invenção a cera é usada em uma quantidade de 0,01% até 60 %, de preferência de 0,1 % até 40 %, mais preferivelmente de 0,25 % até 20 %, muito preferivelmente de 0,5 % até 10 % e por exemplo de 1 % até 5 % em peso, baseado em cada caso na formulação da invenção como um todo.

Em uma modalidade da invenção as formulações da invenção compreendem no total na faixa de 0,01 a 600 g/l, de preferência de 0,1 até 100 g/l, de adjuvante (s).

A duração do tratamento com o copolímero da invenção pode

estar na faixa significativamente menor do que um segundo até alguns minutos: por exemplo, na faixa de 0,1 segundo até 10 minutos. No caso de processo contínuo foi descoberto ser particularmente apropriado por em contato a superfície sob tratamento com o copolímero da invenção durante um período de tempo de 1 a 60 segundos.

Em uma modalidade específica da presente invenção, o copolímero da invenção é formulado em um material de revestimento em pó e é aplicado à superfície a ser tratada de forma original de acordo com um processo de revestimento com pó.

Em uma versão do processo da invenção uma superfície de metal ou uma superfície de polímero, que pode ser não tratada ou pré-tratada, é dotada de uma camada de copolímero da invenção e depois disso de um outro material de revestimento, tal como uma tinta, em particular um material de revestimento em pó. Em uma versão específica uma superfície de metal ou uma superfície de plástico é primeiro revestida com o copolímero da invenção e subsequente é aplicado um revestimento em pó.

Se for desejável efetuar a aplicação do revestimento da invenção por imersão, então a aplicação do revestimento ocorre a uma temperatura relevante do banho de imersão na faixa de 15 a 90 °C, de preferência de 25 a 80 °C e mais preferivelmente de 30 a 60 °C. Para esta finalidade o banho de imersão que compreende a formulação que compreende o copolímero da invenção pode ser aquecido. Se for desejável de acordo com a invenção revestir artigos que tenham uma superfície de metal, também pode ocorrer uma temperatura elevada automaticamente pela imersão o metal quente em questão no banho de imersão que compreende a formulação que compreende o copolímero da invenção.

Se for desejável realizar o processo da invenção por respingamento, borrifação, pinceladas, revestimento com espátula, calandragem ou revestimento por eletroforese, então é possível operar de

preferência a uma temperatura na faixa de 15 até 40 °C, de preferência de 20 a 30 °C.

O processo da invenção pode ser realizado em batelada ou, de preferência, continuamente. Um processo descontínuo pode estar relacionado, por exemplo a um processo de imersão para tecidos vendidos por peça, em que os tecidos vendidos por peça podem estar suspensos em prateleiras ou podem estar presentes como produto solto dentro de tambores perfurados. Um processo contínuo é especialmente adequado para o tratamento de metais em serpentina. O metal em serpentina neste caso é passado através de um tanque ou de uma aparelhagem para borrifação com uma formulação que compreende o copolímero da invenção e também, opcionalmente, através de outras estações para pré-tratamento ou para pós-tratamento.

Em uma versão do processo da invenção a superfície de metal ou a superfície de polímero é tratada de acordo com um processo contínuo em serpentina.

A aplicação real de copolímero da invenção é seguida por secagem. A secagem pode ocorrer à temperatura ambiente por simples evaporação ao ar à temperatura ambiente.

A secagem também pode ser auxiliada por meio de dispositivos auxiliares adequados e/ou por medidas auxiliares, tal como por aquecimento e/ou por passagem de correntes gasosas, especialmente correntes de ar, sobre os sistemas de secagem, em particular por meio de secagem em um túnel de secagem. A secagem também pode ser auxiliada por meio de lâmpadas IV. Foi descoberto que é apropriado realizar a secagem a uma temperatura de 40 °C até 160 °C, de preferência desde 50 °C até 150 °C e mais preferivelmente de 70 °C até 130 °C. A temperatura citada é aquela na superfície de polímero ou de metal; pode ser necessário ajustar uma temperatura mais alta no secador.

A própria secagem pode ser precedida pela permissão de o

artigo que contém a superfície revestida com o copolímero da invenção seque sem ficar amassada, para remover o excesso da formulação. Quando o artigo que contém as superfícies revestidas com o copolímero da invenção compreender placas de metal ou folhas de metal, o excesso da formulação pode ser removido por rodo ou extração com lâmina, por exemplo.

É possível enxaguar a superfície com um líquido para limpeza, em particular com água, depois do tratamento da invenção porém antes da secagem, para remover resíduos em excesso da formulação empregada da superfície tratada de maneira original. Depois disso ocorre a secagem.

Também é possível realizar a secagem do modo que é denominada operação “sem enxágüe”. A formulação que compreende o copolímero da invenção é seca imediatamente depois da sua aplicação, sem enxágüe interior, em uma estufa para secagem.

Por meio do tratamento da invenção de superfícies com o copolímero da invenção, as frações de pelo menos copolímero da invenção e também, se apropriado, outros componentes da formulação, são quimiossorbidos pela superfície do polímero ou de metal e/ou reagem com a superfície, de modo que aconteça uma adesão firme entre a superfície e o copolímero da invenção.

As superfícies revestidos de acordo com a invenção podem ser providenciadas, de uma maneira que é conhecida em princípio, com um ou mais filmes de revestimento aplicados em cima do outro. Estes podem ser, por exemplo, filmes de revestimento de cor ou de efeito. Os materiais típicos de revestimento, a sua composição e seqüências típicas de filme no caso de dois ou mais filmes de revestimento, são por si conhecidos. Observa-se que o revestimento aplicado de forma original pode ser em muitos casos facilmente super-revestido com materiais de revestimento comercialmente costumeiros.

Em uma modalidade da presente invenção a superfície que se deseja revestir, que pode ou não ter sido pré-tratada, é com o que se denomina

uma camada base antes da operação de revestimento propriamente dita. As camadas base para citar por meio de exemplo incluem poliaminas e polietilenoiminas. Isto é seguido pelo revestimento com o copolímero da invenção, como descrito acima. Neste caso é ajustada uma espessura de
5 camada de copolímero da invenção de preferência na faixa de $\geq 4 \mu\text{m}$ até $100 \mu\text{m}$. Depois disso é possível fornecer um ou mais filmes de revestimento.

Em uma outra modalidade da presente invenção o copolímero da invenção é aplicado como uma camada base, com uma espessura da camada, por exemplo na faixa de 50 nm a $50 \mu\text{m}$, de preferência de 100 nm a
10 $10 \mu\text{m}$ e com preferência muito especial de 300 nm a $3 \mu\text{m}$. Depois disso é possível aplicar um ou mais filmes de revestimento.

Em uma outra modalidade da presente invenção o copolímero da invenção é aplicado como um material de revestimento ou um constituinte de um material de revestimento, de preferência a uma superfície de metal não
15 pré-tratada. Nesta modalidade, é preferida uma espessura da camada de copolímero da invenção na faixa de 100 nm até $3 \mu\text{m}$.

A presente invenção também fornece superfícies de polímero ou superfícies de metal revestidas com o copolímero da invenção que compreende como comonômeros em forma copolimerizada:

- 20 (a) etileno,
(b) um ou mais compostos de fórmula geral I, como definido acima,
(c) um ou mais diésteres alquenilfosfônico,
(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros
25 radicalmente livres copolimerizáveis.

A presente invenção também fornece artigos que têm pelo menos uma superfície de acordo com a invenção.

As superfícies da invenção e, conseqüentemente, os artigos com as superfícies de acordo com a invenção apresentam uma proteção contra

a corrosão particularmente boa, tendo, por exemplo, estabilidade melhorada contra corrosão oxidativa em relação a meios oxidantes sólidos, líquidos e gasosos.

A presente invenção também fornece formulações aquosas, tais como soluções aquosas, emulsões aquosas e, em particular, dispersões aquosas, que compreendam 0,01 % até 40 % em peso de copolímero da invenção que compreende como comonômeros em forma copolimerizada:

(a) etileno,

(b) um ou mais compostos do fórmula geral I, como definido

10 acima,

(c) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônico,

(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis.

Em uma modalidade da presente invenção é possível que as formulações aquosas da invenção compreendam pelo menos um adjuvante selecionado entre dispersantes, tensoativos, inibidores de corrosão, antioxidantes, biocidas, ceras, agentes de formação de complexo, sais de metal, ácidos e bases.

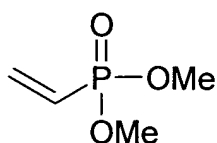
Exemplos de trabalho

20

I. Preparação de precursores de copolímero

I.1 Preparação de precursor de copolímero (A.1) a (A.5) e também (A.11) e (A.12)

Uma autoclave com alta pressão como descrito na literatura (M. Buback e outros, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, 66, 510) foi usada para copolimerizar etileno, a quantidade de vinilfosfonato de dimetila II.1



II.1

Me = CH₃

Especificada na Tabela 1, seja a granel ou como uma solução

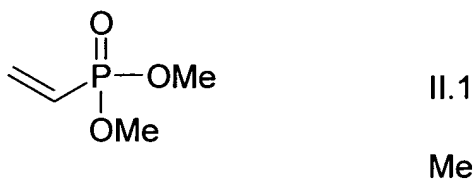
em tolueno (para concentração ver a Tabela 1) e ácido metacrílico (Tabela 1). Para esta finalidade etileno (10,0 ou 12,0 kg/hora) foi alimentado continuamente à autoclave de alta pressão sob uma pressão de 1700 bar. O vinilfosfato de dimetila foi medido e introduzido continuamente na autoclave de alta pressão usando uma bomba de alta pressão sob uma pressão de 1700 bar. Separadamente da mesma a quantidade de ácido metacrílico especificada na Tabela 1 foi primeiro comprimida até uma pressão intermediária de 260 bar, usando um compressor e então alimentada continuamente à autoclave de alta pressão, usando um compressor adicional, sob a pressão da reação de 1700 bar. Separadamente, a quantidade de solução de iniciador especificada na Tabela 1, que consiste de peroxipivalato de terc-amila (em isododecano; para concentração ver a Tabela 1), foi alimentada continuamente à autoclave de alta pressão sob a pressão da reação de 1700 bar. Separadamente, a quantidade de propionaldeído especificada na Tabela 1 (a granel ou como uma solução em isododecano; para concentração ver a Tabela 1) foi primeiro comprimida até uma pressão intermediária de 260 bar, usando um compressor e então alimentada continuamente à autoclave de alta pressão, usando um compressor adicional, sob uma pressão da reação de 1700 bar. A temperatura da reação era de aproximadamente 220 °C. Isto forneceu copolímero precursor que tem os dados analíticos evidentes pela Tabela 2.

Os Exemplos (A.11) e (A.12) foram realizados usando-se um reator de tubo como descrito na EP 0 101 343 (comprimento: 595 m, diâmetro interno: 15/21 mm) que tem uma razão de comprimento / diâmetro de aproximadamente 35.000 e que inclui três posições para a adição medida de peroxipivalato de terc-amila. A duração da reação é caracterizada pelas temperaturas máximas a jusante das posições em que é medido o peroxipivalato de terc-amila. T11: 228/225/224°C, T12: 219/226/225°C.

I.2 Preparação de precursores de copolímero (A.6 a (A.10))

Uma autoclave de alta pressão como descrito na literatura (M.

Buback e outros, *Chem. Ing. Tech.* **1994**, *66*, 510) foi usada para copolimerizar etileno, a quantidade de vinilfosfonato de dimetila II.1



especificada na Tabela 1, seja a granel ou como uma solução em tolueno (para concentração ver a Tabela 1) e ácido metacrílico (Tabela 1).

- 5 Para esta finalidade o etileno (10,0 kg/hora) foi alimentado continuamente à autoclave de alta pressão sob a pressão da reação de 1700 bar. O vinilfosfonato de dimetila foi alimentado continuamente à autoclave de alta pressão usando um compressor adicional sob pressão da reação de 1700 bar. Separadamente a quantidade de ácido metacrílico especificada na Tabela 1 foi
- 10 em primeiro lugar comprimida até uma pressão intermediária de 260 bar, usando um compressor e então alimentada continuamente à autoclave de alta pressão, usando um compressor adicional, sob a pressão da reação de 1700 bar. Separadamente, a quantidade de solução de iniciador especificada na Tabela 1, que consiste de peroxipivalato de terc-amila (em isododecano; para
- 15 concentração ver Tabela 1), foi alimentada continuamente à autoclave de alta pressão sob a pressão da reação de 1700 bar. Separadamente, a quantidade de propionaldeído especificada na Tabela 1 (a granel ou como uma solução em isododecano; para concentração ver Tabela 1) foi primeiro comprimida até uma pressão intermediária de 260 bar, usando um compressor e então
- 20 alimentada continuamente à autoclave de alta pressão, usando um compressor adicional, sob a pressão da reação de 1700 bar. A temperatura da reação era de aproximadamente 220 °C. Isto forneceu um copolímero precursor que tem os dados analíticos aparentes pela Tabela 2.

Tabela 1 Preparação de precursor de copolímero (A.1) – (A.12)

Nº.	T _{reator} [°C]	Etileno [kg/h]	DVP [l/h]	Solução de DVP [l/h]	c(DVP) [% em vol.]	MAA [l/h]	PO em ID [l/h]	c(PO) [l/h]	PA [l/h]	PA em OID [l/h]	c(PA) [% em vol]	Conversão do etileno [% em peso]	Conversão de DVP [% em peso]	Descarga (PCP) [kg/h]
(A.1)	219	10	-	0,77	50	-	2,02	0,02	0,41	---	-	18	66	2,1
(A.2)	217	10	-	0,77	50	-	1,83	0,02	---	0,54	20	18	75	2,1
(A.3)	221	10	0,79	-	-	-	1,26	0,02	0,53	-	-	20	68	2,6
(A.4)	217	10	0,79	-	-	-	1,07	0,02	-	0,55	20	19	67	2,5
(A.5)	219	12	0,85	-	-	-	1,29	0,02	-	0,29	11	13	50	2,1
(A.6)	221	10	-	0,58	33	0,95	1,48	0,09	0,69	-	-	17	55	2,5
(A.7)	220	10	-	0,56	33	0,85	1,35	0,08	-	0,93	33	19	64	2,8
(A.8)	224	10	-	0,75	33	0,75	1,23	0,06	0,38	-	-	18	49	2,6
(A.9)	220	10	0,53	-	-	0,55	1,14	0,05	0,37	-	-	17	62	2,6
(A.10)	220	10	0,81	-	-	0,40	1,29	0,04	0,40	-	-	16	60	2,5
(A.11)	T11	3200	140	-	-	-	17	0,5	-	-	-	23	98	870
(A.12)	T12	3200	230	-	-	-	16	0,5	-	-	-	21	97	900

T_{reator} é a temperatura interna máxima da autoclave de alta pressão.

Abreviações: DVP: vinilfosfato de dimetila, ID: isododecano (2, 2, 4, 6, 6-pentametilheptano), PO: peroxipivalato

de terc-amila, c(PO): concentração de PO em ID em mol/l, c(PA): concentração de PO em ID em % em peso,

c(DVP): concentração de DVP em tolueno em % em peso

PCP: copolímero precursor, MAA: ácido metacrílico

Tabela 2: Dados analíticos de copolímero precursor (A.1) - (A.11)

Nº.	Teor de etileno [% em peso]	Teor de DVP [% em peso]	Teor de MAA [% em peso]	Teor de etileno [% molar]	Teor de DVP [% molar]	Teor de MAA [% molar]	Nº. de ácido [mg KOH/g]	v/mm ² /s	T _{melt} [°C]	ρ [g/cm ³]
(A.1)	86,1	13,9	-	96,8	3,2	-	-	285	100,1	0,9438
(A.2)	84,2	15,8	-	96,3	3,7	-	-	5300	99,6	0,9439
(A.3)	76,4	23,6	-	94,0	6,0	-	-	220	73,9	0,9614
(A.4)	75,6	24,4	-	93,8	6,2	-	-	5000	89,0	0,9631
(A.5)	77,0	23,0	-	94,2	5,8	-	-	26900	n.d.	n.d.
(A.6)	67,1	4,9	27,9	86,9	1,3	11,8	181,7	5300	66,1	n.d.
(A.7)	68,6	4,9	26,5	87,7	1,3	11,0	172,4	19800	70,4	n.d.
(A.8)	71,1	5,4	23,5	89,0	1,4	9,6	152,9	5700	70,3	n.d.
(A.9)	67,3	14,4	18,3	88,3	3,9	7,8	119,4	5100	70,7	n.d.
(A.10)	64,9	22,2	12,9	88,1	6,2	5,7	84,3	4800	69,5	n.d.
(A.11)	84,2	15,8	-	96,3	3,7	-	-	5300	99,5	0,9439
(A.12)	75,5	24,5	-	93,7	6,3	-	-	5400	91,3	0,9636

O teor de MAA foi determinado pela medição do número de ácido de acordo com DIN 53402.

Os teores de etileno e de DVP foram determinados por espectroscopia ¹H RMN.

O teor de fósforo foi determinado adicionalmente para (A.6) e (A.10) por meio de análise elementar: (A.6):

P = 1,1 g / 100 g de copolímero precursor, correspondentes a 4,8 % em peso (1,3 % molar) DVP; (A.10):

P = 4,9 g / 100 g de copolímero precursor, correspondentes a 21,6 % em peso (6,0 % molar) de DVP.

A densidade foi determinada de acordo com DIN 53479. O ponto de fusão ou faixa de fusão T_{melt} foi determinado por DSC (calorimetria diferencial de varredura) de acordo com DIN 51007.

II. Preparação dos copolímeros da invenção

II.1 Preparação do copolímero da invenção CP-4.1

Em um frasco de fundo redondo de 2 litros 200 g de copolímero precursor (A.4) foram aquecidos sob refluxo com 550 g de isopropanol (carga inicial 1). 200 g de carga inicial 1 foram agitados sob refluxo com 58,2 g de NaOH (aproximadamente 2 equivalentes, baseado nos grupos metóxi de (A.4)) e 500 g de isopropanol. Depois de uma hora mais 200 g e depois de mais 2 horas foi adicionada o restante da carga inicial. Foi observada a formação de um precipitado polimérico sólido. Depois de 8 horas de ebulição sob refluxo a mistura foi resfriada até a temperatura ambiente, o solvente foi decantado do precipitado polimérico sólido e em um frasco de fundo redondo de 2 litros este precipitado foi extraído em 1,4 litro de água a 95° até 98 °C. Foi observada a formação de uma emulsão. Esta foi agitada à temperatura ambiente durante 3 horas. A precipitação foi realizada por adição de 10 % em peso de ácido clorídrico (para ajustar um pH de aproximadamente 3). O material precipitado foi lavado com água, isolado por filtração e seco a 130 °C. Isto forneceu 175 g de copolímero da invenção CP-4.1, que de acordo com ^1H RMN compreendia ainda 16 % molar dos grupos metóxi originalmente presentes.

II.2 Preparação do copolímero da invenção CP-4.2

Em um vasilhame cilíndrico pressurizado de 2 litros, 100 g de copolímero precursor (A.4) foram aquecidos até 126°C durante 2 horas (3,5 bar) com 1 litro de isopropanol e 29,1 g de NaOH (aproximadamente 2 equivalentes, baseados nos grupos metóxi de (A.4)) e a mistura foi agitada em torno de 1700 revoluções por minuto a 126 °C (3,5 bar) durante aproximadamente 2 horas. Depois de aproximadamente mais uma hora a temperatura tinha caído até 114 °C e a pressão até 2,3 bar. O conteúdo do vasilhame foi resfriado até a temperatura ambiente, esvaziado até a pressão atmosférica e o precipitado sólido foi extraído em 1000 ml de água, para

formar uma emulsão. A precipitação foi realizada pela adição de 10 % em peso de ácido clorídrico (para ajustar um pH de aproximadamente 3). O material precipitado foi lavado com água, isolado por filtração e seco a 130 °C. Isto forneceu 75 g de copolímero da invenção CP-4.2, que de acordo com ¹H RMN compreendia ainda 5 % molar dos grupos metóxi originalmente presentes.

II.3 Preparação do copolímero da invenção CP-6

Em um frasco de fundo redondo de 2 litros 147,2 g de copolímero precursor (A.6) foram aquecidos até 95 °C durante 30 minutos com 25,7 g de NaOH (adicionado na forma de solução aquosa de hidróxido de sódio a 10 % em peso) e um total de 563 g de água. O conteúdo do frasco foi agitado a 95 °C durante mais 3,5 horas e então resfriado até a temperatura ambiente. Depois de apenas uma hora de agitação, foi observada a formação de uma emulsão opaca. Pelo resfriamento até a temperatura ambiente, formou-se uma emulsão leitosa.

A emulsão leitosa assim obtida foi diluída com água até o dobro do seu volume e acidificada até um pH de 1,5 usando-se ácido clorídrico a 10 % em peso, sendo que um sólido branco se aglomerava e precipitava. O sólido precipitado foi moído mecanicamente, lavado quatro vezes com água, separado por decantação e seco a 130 °C. Isto forneceu 130 g de copolímero da invenção CP-6.

O registro de um espectro ¹H RMN revelou que aproximadamente 30 % molar dos grupos metóxi de copolímero precursor (A.6) tinham sido hidrolisados.

II.4 Preparação do copolímero da invenção CP-7

Da mesma maneira como no exemplo II.3, 211,2 g de copolímero precursor (A.7) foram hidrolisados com 36,9 g de NaOH e um total de 805 ml de água. A precipitação com 10 % em peso de ácido clorídrico e processamento forneceram 206 g de copolímero da invenção CP-7. O

registro de um espectro ^1H RMN revelou que aproximadamente 38 % molar dos grupos metóxi de copolímero precursor (A.7) tinham sido hidrolisados.

II.5 Preparação do copolímero da invenção CP-10,1

Da mesma maneira como no exemplo II.3, 173,9 g de copolímero precursor (A.10) foram hidrolisados com 34,2 g de NaOH e 750 ml de água. Somente depois de 4,5 horas formou-se uma emulsão, cuja viscosidade era mais alta do que aquela das emulsões dos exemplos II.3 e II.4. Ela foi diluída com mais 200 ml de água e agitada a 95 °C durante uma hora adicional.

A precipitação com HCl diluído (da mesma maneira como no exemplo II.3) e secagem a 130 °C forneceram 165 g de copolímero da invenção CP-10.1.

II.6 Preparação do copolímero da invenção CP-6.3

200 g de copolímero precursor (A.6) foram agitados durante um total de 3,5 horas com 35,8 g de uma solução aquosa de amônia a 25 % em peso e 764 ml de água a 95 °C, formando uma emulsão. A emulsão assim obtida foi filtrada para remover pequenas quantidades de resíduo. Isto forneceu uma emulsão de copolímero da invenção CP-6.3 com aproximadamente 20 % em peso, para a qual uma amostra de ^1H RMN precipitou com ácido clorídrico diluído e foi processada da mesma maneira como nos exemplos anteriores revelou que aproximadamente 8 % molar dos grupos metóxi de copolímero precursor (A.6) tinham sido hidrolisados.

II.7 Preparação do copolímero da invenção CP-7.2

200 g de copolímero precursor (A.7) foram agitados durante um total de 5 horas com 35,8 g de solução aquosa de amônia a 25 % em peso e 764 ml de água a 95 °C, formando uma emulsão. A emulsão assim obtida foi filtrada para remover pequenas quantidades de resíduo. Isto forneceu uma emulsão de copolímero da invenção CP-7.2 a 20 % em peso, para a qual uma amostra de ^1H RMN precipitou com ácido clorídrico diluído e processada da

mesma maneira como nos exemplos anteriores revelou que aproximadamente 8 % molar dos grupos metóxi de copolímero precursor (A.7) tinham sido hidrolisados.

II.8 Preparação do copolímero da invenção CP-10,2

5 200 g de copolímero precursor (A.10) foram agitados durante um total de 4 horas em um frasco de fundo redondo de 2 litros com 40,5 g de solução aquosa de amônia a 25 % em peso e 1093 ml de água a 95 °C, formando uma emulsão. A emulsão assim obtida foi filtrada para remover pequenas quantidades de resíduo. Isto forneceu emulsão de copolímero da
10 invenção CP-10,2 a 15 % em peso, para a qual uma amostra de ¹H RMN precipitou com ácido clorídrico diluído e processada da mesma maneira como nos exemplos anteriores revelou que aproximadamente 13 % molar dos grupos metóxi de copolímero precursor (A.10) tinham sido hidrolisados.

 Em um outro experimento foi descoberto que uma emulsão
15 aquosa de copolímero da invenção CP-10.2 correspondente a 20 % em peso assumiu o aspecto de gel por resfriamento à temperatura ambiente.

III. Tratamento de superfícies, descrição experimental geral

 Os exemplos da invenção e comparativos foram realizados usando-se painéis de metal para teste de Al 99,9, CuZn 37, Zn 99,8, aço
20 galvanizado (20 µm de revestimento de zinco em um lado) ou aço de grau de construção St 1.0037.

 Em cada caso foi empregada uma solução aquosa a 5 % em peso do respectivo copolímero da invenção. A solução aquosa do respectivo copolímero da invenção foi homogeneizada e carregada a um banho de
25 imersão. Os painéis de metal pré-limpos do teste foram imersos durante o tempo citado e então secos até peso constante a 80 °C. Finalmente as bordas dos painéis revestidos foram mascaradas para impedir os efeitos da borda no contexto da avaliação.

 A espessura da camada de passivação foi determinada por

pesagem diferencial antes e depois da exposição da superfície de metal à composição empregada de modo inventivo e supondo-se que a camada tenha uma densidade de 1 kg/l. "Espessura da camada" a seguir sempre se refere a uma parâmetro determinado desta maneira, sem levar em conta a densidade real da camada.

O efeito de inibição de corrosão foi determinado por meio de um teste de spray com sal em uma atmosfera de névoa de sal de acordo com DIN 5002. O tempo de resistência no teste de corrosão é de maneira diferente dependendo da natureza dos danos de corrosão.

Quando se formaram pontos brancos com um diâmetro em geral de mais do que 1 mm (óxido de Zn ou óxido de Al, denominados ferrugem branca), o tempo de resistência relatado foi o tempo depois do qual os danos aparentes correspondem à classificação 8 em DIN EN ISO 10289 de Abril de 2001, anexo B, página 19.

Nos exemplos a seguir, foram selecionados os pré-tratamentos em painel de metal a seguir se apropriado para garantir uma superfície isenta de cromo.

III.1 Pré-tratamento de painéis de metal para teste, instruções gerais

Os painéis de metal para teste foram pré-tratados de acordo com ISO 8407 para o material específico, o pré-tratamento sendo fornecido neste caso para St 1.0037.

III.1.1 Desengorduramento e eliminação de óleo em um pH ácido

Os painéis para teste de metal galvanizado não passivados eletroliticamente medindo 50 mm · 20 mm · 1 mm foram imersos em uma solução aquosa para limpeza de 0,5 % em peso de HCl e 0,1 % em peso de álcool do processo C₁₃ oxo saturado etoxilado com uma média de 9 equivalentes de óxido de etileno, então enxaguados imediatamente com água

completamente desmineralizada e subseqüentemente secos por insuflação com nitrogênio.

III.1.2 Desengorduramento em um pH alcalino

Preparação de um banho de desengorduramento alcalino:

5 Em uma cuba de plástico com dois eletrodos planos (de aço inoxidável ou de grafite) que tinha uma maior área da superfície do que o painel para teste de metal em questão, foi usada uma solução de banho de desengorduramento, com a composição a seguir:

20 g de NaOH

10 22 g de Na_2CO_3

16 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

1 g de EDTA- Na_4

0,5 g de álcool do processo C_{13} oxo saturado etoxilado com uma média de 9 equivalentes de óxido de etileno [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$]

15 940 ml de água destilada.

O banho de desengorduramento alcalino foi preparado dissolvendo-se NaOH, Na_2CO_3 e Na_3PO_4 em água destilada em sucessão e com agitação. Paralelamente a isto, [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$] e EDTA- Na_4 foram dissolvidos separadamente em água destilada, a uma temperatura de 50 °C no caso da solução de EDTA- Na_4 . As soluções aquosas de [$\text{C}_{13}(\text{EO})_9$] e EDTA- Na_4 foram adicionadas subseqüentemente à solução de NaOH- Na_2CO_3 - Na_3PO_4 em uma proveta graduada, resfriada até a temperatura ambiente e completada até 1000 ml com água destilada.

Procedimento para desengorduramento em um pH alcalino:

25 Um painel para teste de metal que mede 50 mm · 20 mm · 1 mm foi esfregado com um papel toalha e imerso no banho para desengorduramento alcalino entre os eletrodos, a 10 volts e ligados como o catodo. A voltage foi ajustada de modo que a intensidade da corrente fosse de 1 A. Depois de dez segundos o painel para teste de metal foi removido do

banho para desgorduramento alcalino e enxaguado durante cinco segundos sob água corrente, completamente desmineralizada.

III.2 Instruções para testagem, procedimento geral

5 Primeiro de tudo o painel para teste de metal em questão foi pré-tratado em cada caso de acordo com (painéis para teste de Cu) ou III.1.2 (painéis para teste de aço).

10 Depois disso o painel para teste de metal foi imerso em cada caso em uma solução para teste à temperatura ambiente durante 1 a 30 segundos, depois disso tendo sido seco até peso constante a 80 °C e o aumento em massa por unidade de área foi determinado gravimetricamente por meio de pesagem diferencial. O valor relatado foi a média de medidas individuais para 3 painéis diferentes para teste. Os painéis para teste foram preparados e limpos de acordo com ISO 8407 de acordo com o material específico e esta preparação ou limpeza é apresentada neste caso
15 explicitamente para St 1.0037.

III.2.1 Revestimento de (CP-7) em St 1.0037

Os painéis para teste de metal foram imersos uma vez durante 10 segundos à temperatura ambiente em uma solução a 5 % em peso de (CP-7).

20 Espessura da camada: 3 µm.

O painel para teste revestido não apresentou variações em termos de cor ou de brilho metálico comparado com o painel para teste não tratado.

25 Tempo de residência até uma classificação de 8 em uma atmosfera de névoa de spray de sal a 5 % a 30 °C: 10 horas.

III.2.2 Revestimento de (CP-4.2) em St 1.0037

Os painéis para teste de metal foram imersos uma vez durante 10 segundos em uma solução etanólica a 5 % em peso de (CP-4.2).

Espessura da camada: 4 µm.

O painel para teste revestido não apresentou variações em termos de cor ou de brilho metálico comparado com o painel para teste não tratado.

5 Tempo de residência até uma classificação de 8 em uma atmosfera de névoa de spray de sal a 5 % a 30 °C: 15 horas.

III.2.3 Revestimento de (CP-6.3) em St 1.0037

Os painéis para teste de metal foram imersos uma vez durante 10 segundos em uma solução etanólica a 5 % em peso de (CP-6.3).

Espessura da camada: 2,9 µm.

10 O painel para teste revestido não apresentou variações em termos de cor ou de brilho metálico comparado com o painel para teste não tratado.

Tempo de residência até uma classificação de 8 em uma atmosfera de névoa de spray de sal a 5 % a 30 °C: 10 horas.

15 Exemplo comparativo C1

Painel de metal “em branco” (não tratado) sem revestimento

Tempo de residência até uma classificação de 8 em uma atmosfera de névoa de spray de sal a 5 % a 30 °C: menor do que 1 hora.

Exemplo comparativo C2:

20 Camada de passivação com H₃PO₄ (fosfatização)

Os painéis para teste de metal foram imersos uma vez durante 10 segundos em ácido fosfórico aquoso a 0,1% ou 0,5% ou 1% em peso.

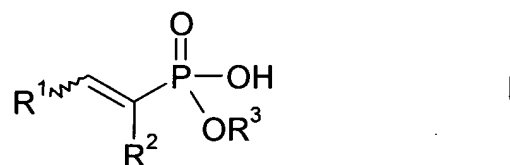
25 Tempo de residência até uma classificação de 8 em uma atmosfera de névoa de spray de sal a 5 % a 30 °C: menor do que 2 horas em cada caso.

REIVINDICAÇÕES

1. Copolímeros, caracterizados pelo fato de que compreendem como comonômeros em forma copolimerizada:

(a) etileno,

5 (b) um ou mais compostos de fórmula geral I



(c) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônico,

(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis,

cujas variáveis são definidas como a seguir:

10 R^1 é selecionado entre hidrogênio e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado,

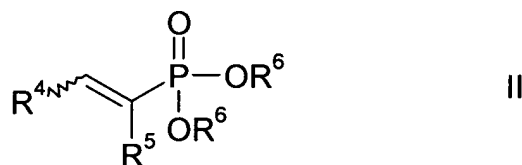
R^2 é selecionado entre hidrogênio e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado,

15 R^3 é selecionado entre hidrogênio, fenila, benzila e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado e hidróxi- $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -alquila, não ramificado e ramificado

como ácido livre ou parcialmente ou completamente neutralizado com metal alcalino, metal alcalino-terroso ou amina orgânica.

20 2. Copolímeros de acordo com a reivindicação 1, caracterizados pelo fato de que tem um peso molecular médio M_w na faixa de 1000 até 500 000 g/mol.

3. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizados pelo fato de que o diéster alquenilfosfônico (c) é um composto de fórmula geral II



cuja variáveis são definidas como a seguir:

R^4 é selecionado entre hidrogênio e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado,

R^5 é selecionado entre hidrogênio e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado,

R^6 é idêntico ou diferente em cada ocorrência e é selecionado entre fenila, benzila e $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquila não ramificado e ramificado, sendo possível que os radicais R^6 sejam associados um ao outro para formar um anel de cinco a 10 elementos.

4. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizados pelo fato de que R^1 e R^4 , R^2 e R^5 , em cada caso em pares, são idênticos.

5. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizados pelo fato de que R^1 e R^2 são, cada um, hidrogênio e R^3 e R^6 são, cada um, idênticos e selecionados entre $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquila.

6. Copolímeros de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizados pelo fato de que outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis (d) são selecionados entre ácido (met) acrílico, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquil ésteres de ácido (met) acrílico, formiato de vinila, vinil ésteres do ácido $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alquilcarboxílico, ácidos $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ -dicarboxílicos etilenicamente insaturados e anidridos dos mesmos, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquil vinil éteres e $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alquil alil éteres e α -olefinas que têm 3 a 40 átomos de carbono.

7. Processo para a preparação de copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende sujeitar

(a) etileno,

(c) se apropriado, um ou mais diésteres alquenilfosfônicos,

(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros radicalmente livres copolimerizáveis

à copolimerização de um com o outro a 500 a 4000 bar e temperaturas da reação na faixa de 150 a 300 °C e subsequente a uma hidrólise pelo menos parcial.

8. Uso de copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de ser para tratamento de superfícies.

9. Processo para o tratamento de superfícies, caracterizado pelo fato de que usa copolímeros como definidos em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que uma superfície de metal ou uma superfície de polímero, que pode ser não pré-tratada ou pré-tratada, é dotada de uma camada de copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

11. Processo de acordo com uma das reivindicações 9 ou 10, caracterizado pelo fato de que uma superfície de metal ou uma superfície de polímero é umedecida com uma solução de copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 11, caracterizado pelo fato de que uma superfície de metal ou uma superfície de polímero é tratada por um processo contínuo em espiral.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12, caracterizado pelo fato de que uma superfície de metal ou uma superfície de polímero, que pode ser não pré-tratada ou pré-tratada, é dotada de uma camada de copolímero de qualquer uma das reivindicações 1 a 5 e depois disso com um outro material de revestimento.

14. Superfície de polímero ou superfície de metal,

caracterizada pelo fato de que é revestida com pelo menos um copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

15. Artigo, caracterizado pelo fato de que tem pelo menos uma superfície como definida na reivindicação 14.

5 16. Formulação aquosa, caracterizada pelo fato de que compreende

0,01 % até 40 % em peso de copolímero como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 6.

10 17. Formulação aquosa de acordo com a reivindicação 16, caracterizada pelo fato de que compreende pelo menos um adjuvante selecionado entre dispersantes, tensoativos, inibidores de corrosão, antioxidantes, biocidas, ceras, agentes de formação de complexos, sais de metal, ácidos e bases.

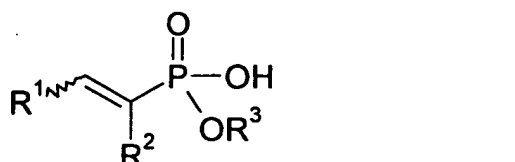
RESUMO

“COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE
COPOLÍMEROS, USO DE COPOLÍMEROS, PROCESSO PARA O
TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES, SUPERFÍCIE DE POLÍMERO OU
5 SUPERFÍCIE DE METAL, ARTIGO, E, FORMULAÇÃO AQUOSA”

A invenção refere-se a copolímeros que contêm, polimerizados
com os mesmos, como comonômeros

(a) etileno,

(b) um ou mais compostos da fórmula geral I,



10 (c) opcionalmente um ou mais diésteres alquenilfosfônicos,

(d) se apropriado, um ou mais outros comonômeros
radicalmente livres copolimerizáveis, as variáveis definidas como a seguir: R¹
é selecionado entre hidrogênio e C₁-C₁₀-alquila não ramificado ou ramificado,
R² é selecionado entre hidrogênio e C₁-C₁₀-alquila não ramificado ou
15 ramificado, R³ é selecionado entre hidrogênio, fenila, benzila e C₁-C₁₀-alquila
não ramificado ou ramificado ou hidróxi-C₂-C₁₀-alquila não ramificado ou
ramificado, como um ácido livre ou parcialmente ou completamente
neutralizado com metal alcalino, metal alcalino-terroso ou amina orgânica.