

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de uma composição para revestimento de substratos. O processo consiste em se incluir na referida composição (A) uma epoxi-resina de baixo peso molecular; (B) um composto contendo hidroxilo fenólico; (C) uma resina conversiva tal como uma resina de ureia-formaldeído; (D) um catalisador ou acelerador; e (E) um modificador de fluxo. Os substratos obtidos são particularmente úteis para o fabrico de laminados eléctricos.

+=====

THE DOW CHEMICAL COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CONTENDO UMA EPOXI-RESINA"

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições de revestimento contendo uma epoxi-resina de baixo peso molecular, um composto contendo hidroxilo fenólico, uma resina conversora e um catalisador ácido, bem como a um método para revestir substratos.

Os revestimentos de epoxi-resina têm ótimas propriedades. Normalmente quanto mais elevado for o peso molecular das epoxi-resinas melhores são as propriedades dos revestimentos, em comparação com as composições preparadas a partir de epoxi-resinas inferiores. No entanto, as epoxi-resinas de peso molecular superior são ou sólidos ou líquidos altamente viscosos, resultando na necessidade de grandes quantidades de solvente, o que é indesejável em termos ambientais. P.H. Martina nas Patentes dos E.U. 3.981.109 e 4.322.456 revela substratos com uma composição de revestimento consistindo numa epoxi-resina de baixo peso molecular num composto contendo hidroxilo fenólico e num catalisador básico para efectuar a reacção entre a epoxi-resina e o composto contendo hidroxilo fenólico. Quando estas composições são aplicadas na superfície de um substrato e aquecidas, elas avançam para um elevado peso molecular in situ na superfície do substrato. Isto faz com que os revestimentos requeiram uma reduzida necessidade de solventes. Estas composições não contêm qualquer resina conversora para a epoxi-resina.

As resinas de revestimento derivadas de epoxi-resinas de baixo peso molecular, tais como éteres diglicídlicos de bisfenol A tendo pesos equivalentes de epóxido de 525 a 825 têm certas vantagens sobre epoxi-resinas de peso molecular mais elevado tais como os éteres diglicídlicos de bisfenol A tendo pesos equivalentes de 1800 a 4500. Estas vantagens são baixa densidade de fusão, reduzidas necessidades de solventes e boa fluidez. Embora as

resinas de baixo peso molecular anteriormente mencionadas possuam as vantagens enumeradas, elas têm, no entanto, algumas deficiências, nomeadamente reduzidas propriedades de revestimento. As epoxi-resinas de peso molecular superior resultam em revestimentos tendo uma maior resistência ao solvente, resistência à vermelhidão, resistência ao manchamento, resistência à corrosão, flexibilidade e dureza, em comparação com revestimentos preparados a partir de epoxi-resinas de peso equivalente inferior.

Seria portanto, desejável poder-se aplicar revestimentos contendo epox-resinas de elevado peso molecular em substratos a viscosidades de aplicação adequadas, mas com pouco ou nenhum solvente. Por conseguinte, poder-se-ão obter revestimentos possuindo as vantagens de epoxi-resinas de peso molecular tanto inferior como superior.

O presente invento apresenta um método para a obtenção de composições de revestimento possuindo as vantagens tanto daquelas composições de revestimento pelo avança in situ de uma epoxi-resina de peso molecular relativamente baixo com um composto contendo hidroxilo fenólico na presença de uma resina conversora contendo hidroxilo alifático como um catalisador ácido para catalisar a reacção entre a epoxi-resina avançada in situ e a resina conversora contendo hidroxilo alifático.

O presente invento diz respeito a uma composição de revestimento compreendendo:

- (A) (A) pelo menos uma epoxi-resina de peso molecular relativamente baixo, tendo uma média de mais de um, mas não mais de 2 grupos epóxido vicinais por molécula;

- 
- (B) pelo menos um composto contendo hidroxilo fenólico tendo uma média de mais de um, mas não mais de dois grupos hidroxilo fenólicos por mol-ecula;
 - (C) pelo menos uma resina ou composto conversor;
 - (D) Um catalisador para fazer a reacção da resina conversora com a epoxi-resina avançada que resulta quando o componente (A) é feito reagir com o componente (B) aquando do aquecimento da composição a uma temperatura de 130°C e superior; e
 - (E) pelo menos um modificador de fluxo, e

em que os componentes (A) e (B) estão presentes em quantidades que fornecem uma relação de grupos hidroxilo fenólicos para grupos epóxido vicinais de 0,1:1 a 9:1, e o componente (C) está presente numa quantidade de 5 a 50%, em peso, com base no peso combinado dos componentes (A), (B) e (C); o componente (D) está presente numa quantidade de 0,001 a 10%, em peso, à base do peso combinado dos componentes (A), (B), (C) e (D); e o componente (E) está presente numa quantidade de 0,005 a 2% em peso, com base no peso combinado dos componentes (A), (B) e (C).

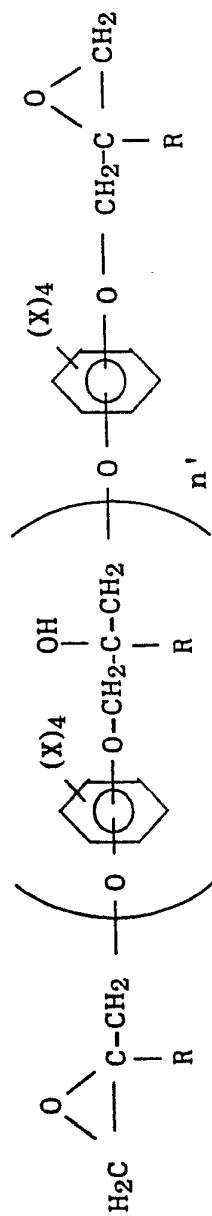
Um outro aspecto do presente invento refere-se a um método para aplicação, em substratos, de composições de revestimento compreendendo (i) pelo menos uma epoxi-resina de peso molecular relativamente elevado; e (ii) pelo menos uma resina conversora consistindo o referido método em

(I) se aplicar à superfície de um substrato uma ou mais aplicações da composição de revestimento anteriormente referida.

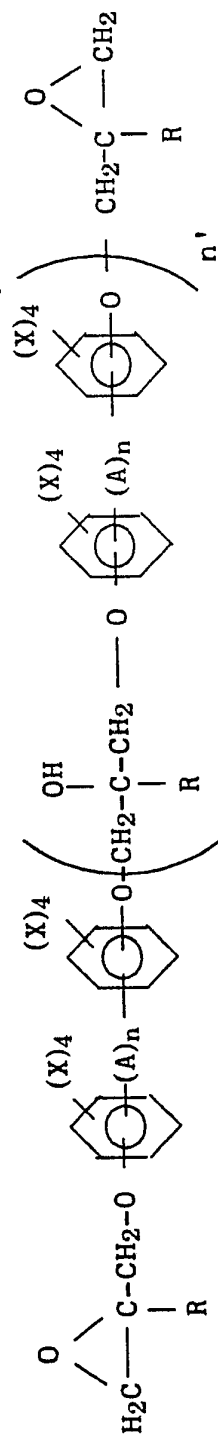
(II) se aquecer o substrato assim revestido a uma temperatura de pelo menos 130°C durante um período de tempo suficiente para provocar a reacção entre os componentes (A) e (B) e a reacção do componente (C) com o produto resultante da reacção entre os componentes (A) e (B).

As epóxi-resinas adequadas de peso molecular relativamente baixo, que podem ser utilizadas para este fim, incluem os éteres diglicidílicos de compostos tendo uma média de mais de 1, mas não mais de 2 grupos hidroxilo aromáticos por molécula e, de preferência, tendo pesos equivalentes epóxido de 172 a 825. As epóxi-resinas adequadas são as representadas pelas seguintes fórmulas I ou II:

Formula I



Formula II

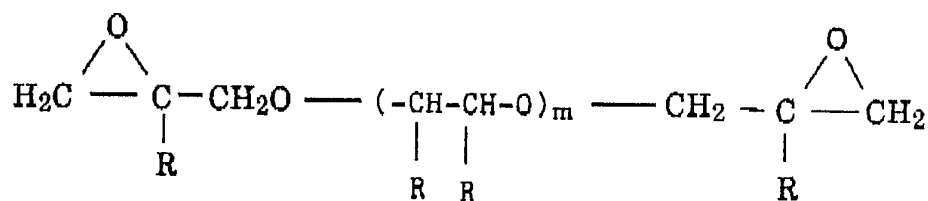


[Handwritten signature]

em que cada A é, independentemente, um grupo hidrocarbilo bivalente tendo, de preferência, de 1 a 12, mais preferivelmente de 1 a 6, mais preferivelmente ainda de 1 a 4 átomos de carbono, -O-, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂- ou -CO-; cada R é independentemente, hidrogênio ou um grupo alquilo tendo de 1 a 3 átomos de carbono; cada X é, independentemente, hidrogênio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo, de preferência de 1 a 12, mais preferivelmente de 1 a 6, mais preferivelmente de 1 a 4 átomos de carbono ou um átomo de halogênio cloro ou bromo; n tem um valor de zero ou 1; e n' tem um valor médio de preferência de zero a 25, mais preferivelmente ainda de 0,1 a 8.

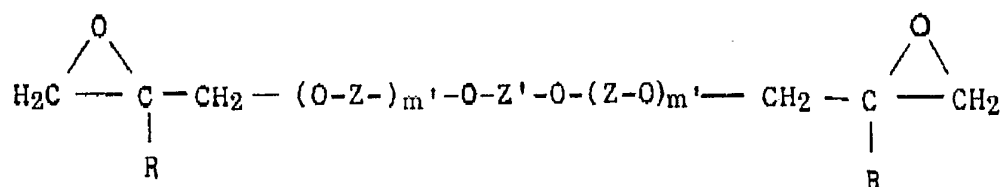
São particularmente adequados os ésteres diglicídicos de bisfenóis tais como, por exemplo, bisfenóis A, bisfenol F, bisfenol K, bisfenol S e suas combinações. São também adequados ou éteres diglicídicos de compostos tendo uma média de mais de 1 mas não mais de 2 grupos hidroxilo alifático, cicloalifático ou aromático por molécula, tais como os representados pelas seguintes fórmulas III ou IV

Fórmula III



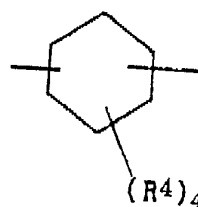
~~SECRET~~

Fórmula IV

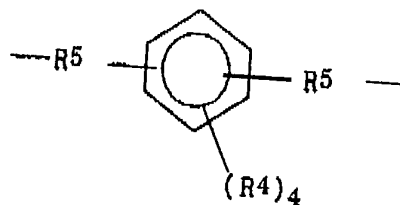


em que cada R é como anteriormente definido, cada Z é independentemente um grupo $-\text{CH}_2-\text{CHR}''-$ em que R'' é hidrogénio ou um grupo alquilo ou alquilo substituído tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e Z' representa aqueles grupos bivalentes como os representados pelas seguintes fórmulas A, B, C, D, E, F, G, H ou I:

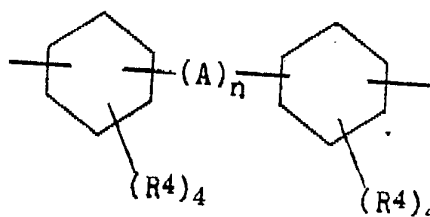
FORMULA A



FORMULA B

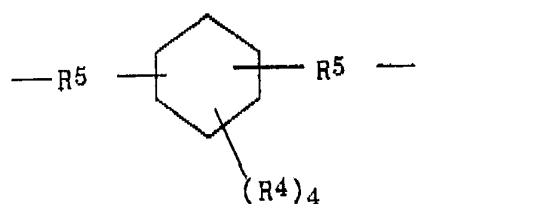


FORMULA C

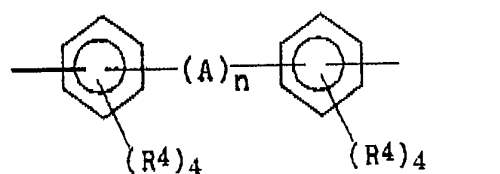


~~_____~~

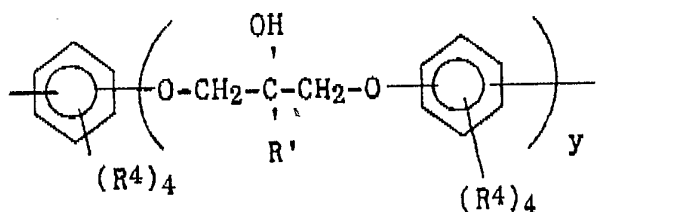
FORMULA D



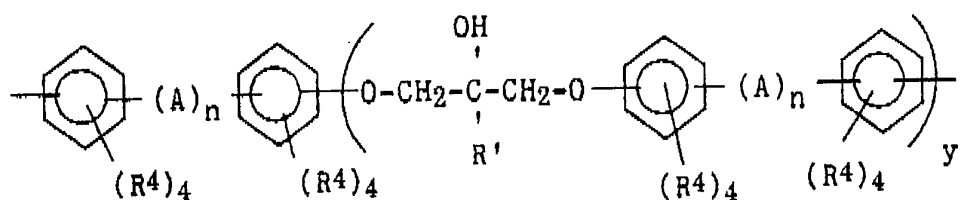
FORMULA E



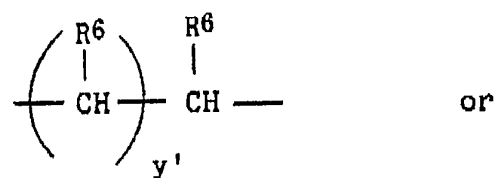
FORMULA F



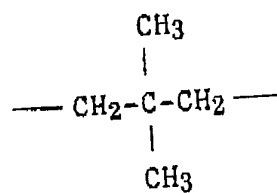
FORMULA G

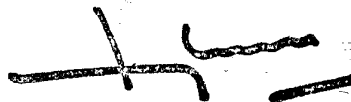


FORMULA H



FORMULA I

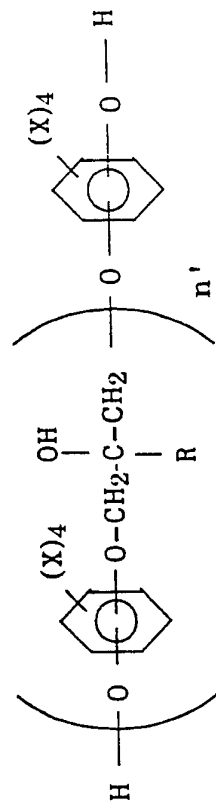




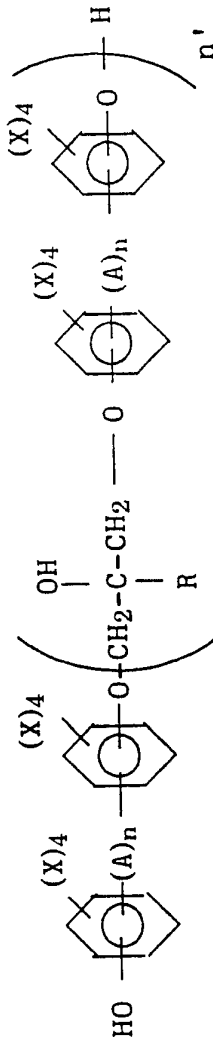
em que cada A é como anteriormente definido; cada R' é independentemente hidrogênio ou um grupo alquilo tendo de 1 a 4 átomos de carbono; cada R⁴ é independentemente hidrogênio ou um grupo hidrocarbilo ou um grupo hidrocarbilo tendo, de preferência 1 a 12, mais preferivelmente 1 a 6, mais preferivelmente ainda 1 a 4 átomos de carbono; cada R⁵ é independentemente um grupo hidrocarboneto bivalente tendo de 1 a 6 átomos de carbono; cada R⁶ é, independentemente, hidrogênio ou um grupo alquilo tendo de 1 a 6 átomos de carbono; n tem um valor de zero ou 1; m tem um valor médio, de preferência de 1 a 20 mais preferivelmente de 1 a 10, mais preferivelmente ainda de 1 a 6; cada m', independentemente, tem uma média, de preferência, de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 3 preferivelmente ainda de 1 a 3; y tem um valor médio, de preferência, de zero a 0,5, mais preferivelmente de 0,01 a 0,1, mais preferivelmente ainda de 0,03 a 0,07; e y' tem um valor de preferência de 1 a 19, mais preferivelmente de 3 a 10, mais preferivelmente ainda 5.

Os compostos adequados contendo hidroxilo fenólico, que podem ser utilizados para este fim, incluem os fenóis e bisfenóis tais como os representados pelas seguintes fórmulas V e VI

Formula V



Formula VI





em que A R X n e n são como anteriormente definidos São particularmente adequados os bisfenóis como por exemplo bisfenol A bisfenol F bisfenol K bisfenol S e suas combinações.

A epoxi-resina e o composto contendo hidroxilo fenólico podem ser utilizados em quantidades que fornecem uma relação de grupos hidroxilo fenólico para grupo epoxi, de preferência, de 0,1:1 a 9:1, mais preferivelmente ainda de 0,9:1 a 1,1:1.

Quando as relações se situam acima ou abaixo das referidas propriedades dos revestimentos são muito mais semelhantes as das epoxi-resinas de baixo peso molecular.

As resinas conversoras adequadas, que podem ser utilizadas para este fim, incluem por exemplo, resinas de fenol-aldeído-resole, resinas de ureia-aldeído, resinas de ureia-aldeído alquiladas, resinas de melamino-aldeído alquiladas, éteres alílicos de fenóis alquiloladas, poli-isocianatos bloqueados e suas combinações. De forma particularmente adequada, tais resinas conversoras incluem, por exemplo, resinas de ureia-formaldeído, resinas de ureia-formaldeído metiloladas, resinas de melamino-formaldeído, resinas de melamino-formaldeído metiloladas, resinas de fenol-formaldeído resole e afins.

São também adequados, como composto conversor, os di- e poli-isocianatos e os bloqueados, em particular os di- e poli-isocianatos de acetoxima bloqueados. Tais compostos conversores particularmente adequados incluem di-isocianato de tolueno, di-isocianato de metileno-difenilo, di-isocianato de metil-etil-acetoxima-tolueno bloqueado, metil-etil-acetoxima-metileno-difenil-di-isocianato

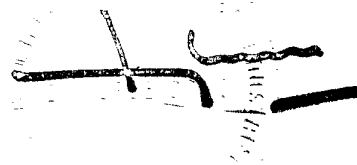


bloqueado e suas combinações.

O termo resina conversora ou composto conversor significa que se trata dum agente de cura que tem a capacidade de curar uma resina que contém uma série de grupos hidroxilo alifático.

A resina conversora ou composto conversor são utilizados em quantidades, de preferência, de 5 a 50, mais preferivelmente de 10 a 40, mais preferivelmente ainda de 15 a 30%, em peso com base no peso combinado da epoxi-resina do composto contendo hidroxilo fenólico e da resina conversora: Quando se utiliza menos de 5%, em peso, de resina conversora, o revestimento terá uma ligação cruzada insuficiente, resultando numa fraca desistência química, fraca resistência ao solvente, uma mais baixa temperatura de transição de vidro e inadequada resistência ao manchamento. Quando se utiliza mais de 50%, em peso, de resina conversora, o revestimento terá uma demasiada ligação cruzada e será sobrecurada, resultando numa fraca flexibilidade, inadequada adesão e fragilidade.

Os catalisadores ou aceleradores adequados para a reacção entre a resina conversora e os grupos hidroxilo alifático contidas de epoxi-resina avançada resultando do avanço in situ da epoxi-resina de peso molecular relativamente baixo e o composto contendo hidroxilofenólico incluem, por exemplo, ácidos inorgânicos tais como, por exemplo, ácido fosfórico, ácido fosforado, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido nítrico, ácido nitroso, ácido clorídrico e afins; ácidos orgânicos tendo de 1 a 18 átomos de carbono tais como, por exemplo, ácido dodecil benzeno sulfónico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiônico, ácido octadecanóico, e afins; e resinas de éster fosfato tais como os preparados por reacção de uma epoxi-resina com ácido fosfórico.



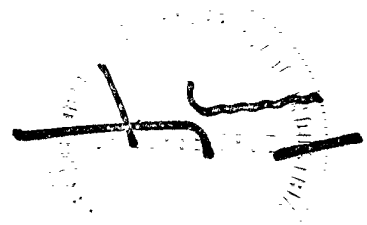
Os catalisadores adequados, que podem ser utilizados quando se utiliza o composto conversor para a reacção com os grupos hidroxilo alifático anteriormente referidos, incluem, por exemplo, carboxilatos de metal. Qualquer composto que catalise a reacção entre um grupo hidroxilo alifático e um grupo isocianato é adequado para uso como catalisador. Os carboxilatos de metal particularmente adequados incluem, por exemplo, dilaurato de dibutil-estanho, octoato estanho e suas combinações.

Os catalisadores ou aceleradores são utilizados numa quantidade, de preferência de 0,001 a 10 mais, preferivelmente de 0,05 a 5, mais preferivelmente ainda de 0,5 a 1%, em peso, com base no peso combinado da epoxi-resina, no composto contendo hidroxilo fenólico, na resina conversora e no catalisador ou acelerador.

Os modificadores de fluxo particularmente adequados incluem as resinas de silicone, as resinas acrílicas (polímeros e copolímeros de acrilato), poliacetais, fitanatos de metal e afins. Os modificadores de fluxo de silicone particularmente adequados, incluem por exemplo, a resina de silicone "BYK-361" vendida por BYK Chemie Company e resina de silicone "SR-882" vendida por General Electric".

Os modificadores de fluxo dão utilizados numa quantidade de preferência de 0,005 a 2, mais preferivelmente de 0,01 a 1, mais preferivelmente ainda de 0,05 a 0,5% em peso, com base no peso combinado da epoxi-resina, do composto contendo hidroxilo fenólico e na resina conversora.

Os solventes adequados podem ser utilizados incluem, por exemplo, cetonas, éteres de glicol,
a



alcoóis, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos halogenados e suas combinações. Os solventes particularmente adequados incluem, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, nonanol, decanol, acetona, metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona, tolueno, xileno, benzeno, cloreto de metileno, ciclo-hexanona, éter n-butilico de etilenoglicol, éter n-propílico de etileno glicol, éter etílico de etileno glicol, éter metil-etílico de etileno glicol e suas combinações. A quantidade de solvente depende da quantidade requerida para a obtenção da viscosidade de aplicação desejada. Usualmente é suficiente uma quantidade de 25 a 55, de preferência de 30 a 50, mais preferivelmente de 35 a 45% de solvente, em peso, com base no peso dos outros componentes incluídos na composição de revestimento.

As composições de revestimento podem ser preparadas por misturação dos componentes que constituem a composição a temperaturas, de preferência, de 10°C a 60°C, mais preferivelmente de 15°C a 40°C, mais preferivelmente ainda de 20°C a 30°C.

Os substratos adequados, a que se pode aplicar a composição de revestimento do presente invento incluem, por exemplo, metais, plásticos, madeira, vidro e afins.

As composições de revestimento do presente invento podem ser aplicados ao substrato por qualquer meio adequado, tal como, por exemplo, com escova, por imersão, com "spray", revestimento por estiramento, com rolos e suas combinações.

Os revestimentos, uma vez aplicados, no substrato desejado, podem ser curados por aquecimento a



uma temperatura, de preferência, de 130°C a 350°C, mais preferivelmente de 170°C a 300°C, mais preferivelmente ainda de 200°C a 280°C. O tempo depende do nível da temperatura do acelerador ou do catalisador, da espessura do substrato e de outros factores, no entanto, são normalmente adequados tempos de 0,1 a 60, mais preferivelmente de 0,2 a 20, mais preferivelmente ainda de 0,2 a 10 minutos. Um substrato fino curado a 300°C requer normalmente 5 a 10 segundos, ao passo que uma cura a 130°C poderá requerer até uma hora para se alcançar uma cura aceitável. As condições de cura óptimas para aplicações de revestimento de bobinas são de 90 segundos a 280°C. A cura do revestimento fora da gama atrás referida de temperaturas e tempos resulta normalmente ou em sobrecozimento (sobrecura) ou subcozimento (sub-cura) do revestimento, dando propriedades inferiores de revestimento, reduzida adesão, fragilidade, perda de resitência ao solvente e à corrosão e diferenças de dureza.

As composições de revestimento do presente invento são de preferência utilizadas como revestimento de bobinas, revestimentos de recipientes, revestimentos de automóveis e motores, revestimentos de utensílios e afins.

Se desejável, as composições de revestimento podem também conter corantes, pigmentos, cargas, plastificantes, estabilizadores, agentes tensio-activos e suas combinações.

O presente invento será descrito em maior detalhe com referência aos seguintes exemplos.

EXEMPLOS E EXEMPLOS COMPARATIVOS

Preparação de Epoxi-resinas cobertas de bisfenol

(A) Preparação de Resina Fenólica coberta de Bisfenol A tendo um peso equivalente de hidroxilo fenólico de 955

Introduziu-se num recipiente de reacção adequado 230,0 g (2,015 equivalentes) de bisfenol A e 270,0 g (1,489 equivalentes) de éter diglicídico de bisfenol A tendo uma percentagem de epóxido de 23,71% (181,36 peso equivalente de epóxido, PEE). A mistura agitada foi acondicionada com azoto e aquecida uma porção de 2°C a 4°C por minuto a 60°C e a seguir adicionou-se 0,40 g de acetato de etiltrifenil-fosfónio a 70% em metanol. A mistura foi aquecida para 180°C e mantida durante 2 horas para que se desse a reacção de toda a epoxi-resina. A seguir a mistura foi arrefecida para 150°C e adicionou-se, gota-a-gota, 250,0 g de éter n-butílico de etileno glicol e 250,0 g de ciclohexanona, através de um funil de adição e a mistura foi derramada para um recipiente adequado. O produto resultante, designado por "Resina Fenólica A" tem um peso equivalente de hidroxilo fenólico (PEHF) de 955.

(B) Preparação de Resina Fenólica coberta de Bisfenol A tendo um peso equivalente de hidroxilo fenólico de 525

Introduziu-se num recipiente de reacção adequado 884,1 g (7,75 equiv.) de bisfenol A e 815,9 g (4,52 equiv.) de éter diglicídico de bisfenol A tendo uma percentagem de epóxido de 23,827 (Peso equivalente de epóxido, PEE de 180,47). A mistura agitada foi acondicionada com azoto e aquecida uma porção de 2°C a 4°C por minuto para

60°C e a seguir adicionou-se 1,2 g de uma solução a 70%, em peso, de complexo de ácido acético, acetato de etiltrifenil-fosfônio em metanol. A mistura foi aquecida para 180°C e mantida durante duas horas para que se desse a reacção de toda a epoxi-resina. A mistura foi a seguir arrefecida para 150°C e adicionou-se, gota-a-gota, 850 g de éter n-butílico de etileno glicol e 850 g de ciclo-hexanona através de um funil de adição e a mistura foi derramada para um recipiente adequado. O produto resultante, designado por "Resina Fenólica B" tinha um peso equivalente de hidróxido fenólico (PEHF) de 525.

Preparação de Misturas de Resinas-solventes

Fez-se a mistura de várias resinas com uma mistura de 1/1, em peso, de éter n-butílico de etileno glicol/ciclo-hexanona até um nível de 40% de sólidos (não voláteis). As amostras foram sujeitas a gitação de um dia para o outro, até se dissolverem. Estas resinas, os seus PEE e PEHF e viscosidades das soluções são indicadas no Quadro I seguinte.

QUADRO I

<u>RESINAS</u>	<u>PEE</u>	<u>OH Fenólico Peso Eq.</u>	<u>Viscosidade da solução recipiente FORD 4 (Seg. a 40% de sólidos)</u>
Epoxi-Resina A ^{a*}	3.255	---	636
Epoxi-Resina B ^{b*}	1.780	---	202
Epoxi-Resina C ^{c*}	930	---	86
Epoxi-Resina D ^{d*}	545	---	31
Resina Fenólica A ^{e*}	---	955	156
Resina Fenólica B ^{f*}	---	525	42
60% Epoxi Resina C ^{c,g}	---	---	98
40% Resina Fenó- lica A ^{e,g}			
40% Epoxi-Resina D ^{d,g}	---	---	38
60% Resina Fenólica B ^{f,g}			

* Não um exemplo do presente invento

^a Epoxi-Resina A é um éter diglicídico de bisfenol A vendido por "The Dow Chemical Company" como "D.E.R.TM 669E"

^b Epoxi-Resina A é um éter diglicídico de bisfenol A vendido por "The Dow Chemical Company" como "D.E.R.TM 667"

^c Epoxi-Resina A é um éter diglicídico de bisfenol A vendido por The Dow Chemical Company como "D.E.R.TM 664U"



- d Epoxi-Resina A é um éter diglicidílico de bisfenol A vendido por The Dow Chemical Company como "D.E.R.TM 661"
- e Preparado no Passo I (A).
- f Preparado no Passo I (B).
- g Percentagem é em peso.



Formulação de Vernizes utilizando-se Resina
"METHYLONTM 75108" (éter alílico de resina
de fenol-resole).

Introduziu-se em garrafas separadas de 8 onças (237 cm³) 50,0 g de cada uma das soluções da resina com sólidos a 40% descritas no Passo 2 (20,0 g de resina). Em cada uma das garrafas introduziu-se 5,88 g de "METHYLONTM 75108" (uma mistura de éteres alílicos de resina de mono-, di- e tri-metilolfenol resole) (resina a 86% para dar 5,06 g de resina) vendida por General Electric. As amostras foram bem misturadas e a seguir adicionou-se, com agitação, 0,30 g de ácido fosfórico a 85% e 0,25 g de copolímero de acrilato BYK-361a10%, vendido por BYK Chemic. Isto deu um verniz contendo 20% de resina de resol "METHYLONTM 75108", 1% de acelerador de ácido fosfórico e 0,1% de modificador de fluxo à base de copolímero de acrilato BYK-361.

Adicionou-se uma outra mistura de solventes de 1/1 de ciclohexanona e éter n-butílico de etileno glicol, para se obter uma viscosidade de solução de "Gardner D" à temperatura ambiente (aproximadamente 100 centistokes a 25°C ou 40 segundos num recipiente para viscosidade FORD 4). Anotou-se a quantidade de solvente adicional para que pudesse ser determinada a percentagem de sólidos (não voláteis) para cada formulação. As amostras de verniz foram envelhecidas em pelo menos 24 horas antes de serem aplicada no substrato. Os resultados são indicados no Quadro II.

Formulação de Vernizes utilizando-se Resina
de Ureia/Formaldeído "BECKAMINETM 21-511"

Introduziu-se em garrafas separadas de 8 onças (237 cm³) 50,0 g de cada uma das soluções de

resina com 40% de sólidos descritas anteriormente (20,0 g de resina). Em cada uma das garrafas introduziu-se 3,73 g de resina conversora de ureia/formaldeído "BECKAMINETM 21-511" (resina a 60% para dar 2,24 g de resina) vendida por Reichhold Chemicals, Inc. As amostras foram bem misturadas e a seguir adiciona-se, sob agitação, 0,30 g de ácido dodecilbenzeno-sulfônico a 10% em isopropanol e 0,22 g de resina de silicone "BYK-361" a 10%. Isto resultou num verniz contendo 10% de resina de ureia/formaldeído "BECKAMINETM 21-511" 0,5% de acelerador de ácido dodecilbenzeno-sulfônico e 0,1% de modificador de fluxo de copolímero de acrilato "BYK-361". Adicionou-se mais mistura de solventes de 1/1 de ciclo-hexanona e éter n-butílico de etilenoglicol para se obter uma viscosidade de solução de Gardner D à temperatura ambiente (aproximadamente 100 centistokes a 25°C ou 40 segundos num recipiente para viscosidade Ford 4). Anotou-se a quantidade de solvente adicional, para que se pudesse determinar a percentagem de sólidos para cada formulação. As amostras de verniz foram envelhecidas durante pelo menos 24 horas antes da aplicação ao substrato. Os resultados são indicados no Quadro III.

Processo para revestimento de Substratos

Foram testados dois tipos diferentes de substratos. Os painéis de aço isento de estanho foram o substrato igual ao usado para aplicações de latas para alimentos. Estes foram obtidos de Weirchrome Steel e são conhecidas como ácido tratado isento de estanho "Weirchrome". Testaram-se ainda painéis de "BONDERITETM 902". Todos os painéis foram enxaguados com "Aromatic 100", e cozidos a 204,4°C (400°F) durante 10 minutos para desengorduramento.

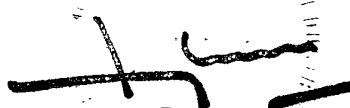
Fizeram-se alongamentos utilizando-se uma vareta em espiral de arame 12 de acordo com um processo modificado ASTM D4147-82. Os painéis foram a seguir cozidos no forno a $204,4^{\circ}\text{C}$ (400°F) durante 10 minutos para produzir a adequada película seca de 0,20 mils de espessura.

Processo para a Medição da Espessura da Película

A espessura da película foi determinada usando um Multi-Fisherscôpio. O avaliador determinou a espessura da película utilizando as propriedades magnéticas do substrato calibrado contra padrões no substrato nu.

Processo para Determinação de Resistência de Metil-Etil-cetona (Duplas Fricções MEC)

A resistência MEC foi determinada esfregando a revestimento com um martelo com pena esférica de 2 libras, que foi envolvido com 8 camadas de gaze grosseira de algodão e saturado com MEC. Não se aplicou qualquer outra força ao martelo para além da necessária para dirigir o martelo para trás e para a frente sobre a mesma área. Uma dupla fricção consiste em se puxar o martelo para trás e para frente a partir da posição original. O teste prosseguiu até à danificação do revestimento. A resistência MEC foi relacionada com o número de fricções duplas da MEC. A necessidade de fricções duplas MEC varia para diferentes aplicações no entanto as classificações NCCA para revestimento à base de epoxi indicam que 25 fricções duplas MEC são suficientes para a maior parte das aplicações.



Processo para a Medição de Flexibilidade de curva em T

Utilizou-se ASTM D4145-83 para medir a Flexibilidade de curva em T. Os cantos do painel foram cortados para deixar um exemplar de 2 polegadas (5,1 cm) de espessura uniforme. Fez-se uma curvatura no painel aproximadamente 0,75 polegadas (1,9 cm) a partir da extremidade, utilizando-se uma alavanca digital.

O exemplar curvado foi a seguir colocado num torno de bancada que foi previamente envolvido com fita de plástico para evitar que o substrato fosse riscado e o painel foi dobrado sobre a sua parte posterior até se formar uma curva de 180° . A área sobre a qual se exercem força foi a seguir testada quanto à adesão por envolvimento com fita Scotch 610, para assegurar que não havia bolhas de ar na fita. A fita foi a seguir puxada de forma rápida e vigorosa num ângulo de 90 graus numa tentativa para arrancar o revestimento do substrato.

A seguir, aplicou-se na área sujeita a força uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1 N. O objectivo deste passo foi oxidizar qualquer metal nu exposto resultante, para se observar com maior precisão falhas adesivas. O exemplar foi examinado sob um microscópio com uma potência de 30X, para determinar falhas.

A primeira curva foi classificada como T0, porque não havia qualquer painel colocado no meio da curva. O processo para curvar o painel por meio de alavanca digital e torno de bancada prosseguiu até não haver qualquer sinal de abertura de rachas ou perda de adesão. Cada curva sucessiva foi classificada como T1, T2, T3, T4,



etc. devido às camadas de painel colocadas entre dobras.

Quanto menos for o número de curvas-T, melhor é a flexibilidade.

Processo para medição da Flexibilidade
de curvas de cunhas

Um outro método para medir a flexibilidade foi através da avaliação de curvas de cunhas segundo ASTM D3281-84. O painel foi dobrado para trás, sobre si próprio e colocado a seguir num verificador de impactos Gardner e martelado para formar uma cunha.

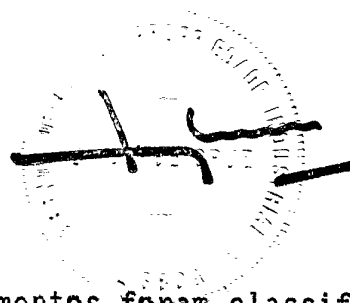
A curva da cunha foi testada quanto à adesão, sendo envolvida com uma fita Scotch 610 para assegurar que não havia bolhas de ar na fita. A fita foi a seguir puxada de forma rápida e vigorosa num ângulo de 90° numa tentativa para arrancar o revestimento do substrato. A seguir aplicou-se na área sujeita a força uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1N. O objectivo deste passo foi oxidizar qualquer metal nu exposto resultante, para se observar com maior precisão bolhas adesivas.

O exemplar foi examinado sob um microscópio com uma potência de 30X para determinar falhas. O comprimento da falha foi a seguir medido em milímetros e registado como uma indicação da flexibilidade do revestimento.

Estudos de Esterilização com 2% de Ácido
acético 3% de sal

Fizeram-se estudos de esterilização ao revestimento para determinar a permeabilidade do revestimento a uma solução de 2% de ácido acético/3% de cloreto de sódio com pressão e calor. Os painéis revestidos foram submetidos a impacto com um mandril para provocar uma zona forçada, onde se riscou um X utilizando-se uma lâmina de barbear. Estes exemplares preparados foram a seguir colocados num vaso contendo a solução de ácido acético a 2% e cloreto de sódio a 3%. O vaso foi colocado num autoclave. A ponta foi fechada e a pressurização fez-se a 250°F (121,1°C) a 15 psi (103,4 KPa) durante 90 minutos. O relógio foi posto a trabalhar apenas quando se alcançou tanto a temperatura como a pressão desejadas. Depois de os exemplares estarem esterilizados nas condições indicadas, desligou-se o calor e extraiu-se a pressão e os painéis foram removidos para teste nos quinze minutos de remoção do autoclave, para que não houvesse uma distorção dos valores pelo facto de a solução sair do revestimento com o tempo. Os painéis foram secos com mata-borrão e o revestimento foi riscado de novo na zona pre-esforçada. as zonas pre-riscadas e as pós-riscadas foram testadas quanto à adesão, envolvendo-se com fita Scotch 610 para assegurar que não havia bolhas de ar na fita. a fita foi a seguir puxada de uma maneira rápida e vigorosa num ângulo de 90°, numa tentativa para arrancar o revestimento do substrato. A seguir aplicou-se na zona esforçada uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1N.

O objectivo deste passo foi oxidizar qualquer metal nu exposto resultante, para se observar com maior precisão falhas adesivas.



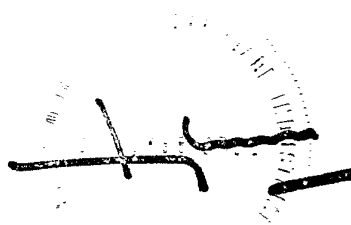
Os revestimentos foram classificados da seguinte maneira:

<u>CLASSIFICAÇÃO</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
5	Perda total de Adesão
4	Grande Falha
3	Falha de marca de verificação
2	Marca de verificação
1	Ligeira marca de verificação
0	Não se detectou qualquer falha

O teste foi indicador das propriedades adesivas necessárias na indústria das latas. A vermelhidão foi determinada examinando-se os painéis após autoclavagem e se verificar se ou não o revestimento tinha tendência para escurecer ou branquear.

Processo para Estudos de Pasteurização

Realizaram-se estudos de pasteurização no revestimento para determinar a permeabilidade do revestimento à água com pressão e calor. Os painéis revestidos foram sujeitos a impacto com mandril para originar uma zona forçada e riscada com um X utilizando-se uma lâmina de barbear. Estes exemplares preparados foram a seguir colocados em bandejas e colocados no autoclave contendo um recipiente cheio de água. A porta foi fechada e a pressurização foi feita a 250°F (121,1°C) a 15 psi (103,4 KPa) durante 90 minutos. O relógio foi posto a trabalhar apenas quando se alcançou tanto a temperatura como a pressão desejadas. Depois de os exemplares terem sido pasteurizados nas condições indicadas, desligou-se o calor e extraiu-se a pressão e os painéis foram removidos para teste nos quinze minutos de remoção do autoclave, para que não houvesse uma distor-



ção dos valores pelo facto de a solução sair do revestimento com o tempo.

Os painéis foram secos com mata-borrão e o revestimento foi riscado de novo na zona pre-esforçada. As zonas pre-riscadas e as pós-riscadas foram testadas quanto à adesão, envolvendo-se com fita Scotch 610 para assegurar que não havia bolhas de ar na fita. a fita foi a seguir puxada de uma maneira rápida e vigorosa num ângulo de 90°, numa tentativa para arrancar o revestimento do substrato. A seguir aplicou-se na zona esforçada uma solução de sulfato de cobre em ácido clorídrico 0,1N. O objectivo deste passo foi oxidizar qualquer metal nu exposto resultante, para se observar com maior precisão falhas adesivas.

Os revestimentos foram classificados da seguinte maneira:

<u>CLASSIFICAÇÃO</u>	<u>DESCRIÇÃO</u>
5	Perda total de adesão
4	Grande Falha
3	Falha de marca de verificação
2	Marca de verificação
1	Ligeira marca de verificação
0	Não se detectou qualquer falha

A vermelhidão foi determinada examinando-se os painéis após autoclavagem (pasteurização) e se verificar se ou não o revestimento tinha tendência para escurecer ou branquear.

Processo para o teste de manchas violeta de cristal

A resistência às manchas foi determinada no revestimento curado, aplicando-se 1 gota de uma solução de violeta de cristal a 0,1% em éter n-butílico de dietileno glicol. A gota foi deixada em repouso por um período de 60 segundos e a seguir enxaguada com isopropanol. A falha foi detectada pela observação da intensidade da mancha púrpura resultante.

CLASSIFICAÇÃO

DESCRIÇÃO

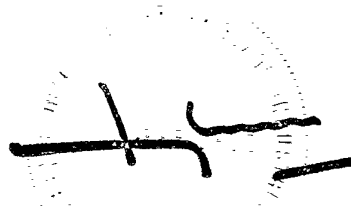
5	Mancha Púrpura Muito escura
4	Mancha Escura
3	Mancha Evidente
2	Ligeira Mancha Detectada
1	Mancha muito Ligeira detectada
0	Não se observou qualquer mancha

Processo para a dureza de Lápis

Utilizou-se a dureza do lápis para fazer a avaliação da dureza do revestimento. Utilizou-se o método ASTM D 3363-85. Utilizaram-se lápis normalizados, calibrados de vários graus de dureza para marcar os revestimentos num ângulo de 45°. O número do lápis que não danificou a superfície foi anotado como a dureza do lápis.

Teste de vermelhidão de Acido Acético Glacial

Os painéis foram mergulhados em ácido acético glacial por um período de 2 minutos e a seguir enxaguados com água e secos com mata-borrão.



A vermelhidão foi determinada observando-se os painéis após autoclavagem e verificando-se se ou não o revestimento tinha tendência para escurecer ou branquear.

Dureza de Lápis Após Imersão em Ácido
Acético Glacial

Os painéis foram mergulhados em ácido acético glacial por um período de 2 minutos e a seguir enxaguados com água e secos com mata-borrão. A dureza de lápis foi a seguir determinada pelo método ASTM D3363-85.

QUADRO II

ESTUDO DO AVANÇO IN SITU COM "METHYLONTM 75108"

RESINA	PESO EQUIV.	VISC. FUSÃO 200°C	% SÓLIDOS ESPEC.		MEC	CURVA EM		CURVA DE CUNHA mm DE FALHA	NaCl/HOAC TESTE DE VERMELHIDÃO
			PARA VISC. O	DA PELÍCULA		T	F		
Epoxi Resina A*	3255	23500	27.4	0.140 0.135	180	10.0	47	PASS	
Epoxi Resina B*	1780	3900	34.0	0.175 0.179	95	5.5	46	PASS	
Epoxi Resina C*	930	900	37.5	0.192 0.194	12	5.0	25	PASS	
Epoxi Resina D*	545	200	45.1	0.236 0.227	3	10.0	14	FAIL	
Resina Fenólica A*	955	1650	35.0	0.187 0.177	18	10.0	31	Fail	
Resina Fenólica B*	525	250	44.2	0.226 0.232	12	10.0	21	FAIL	
60% Epoxi Resina C 40% Resina Fenólica Resin A		1250	36.5	0.183 0.184	145	4.5	28	PASS	
40% Epoxi Resina D 60% Resina Fenólica Resin B		220	44.8	0.224 0.226	70	4.5	10	PASS	

*Não um exemplo do presente invento

QUADRO II (Cont.)

ESTUDO DE AVZÑO IN SITU COM METHYLONTM 75108

RESINA	Adesão NaCl/ HOAC		Tes de Vermelhidão		Pré- riscado	Pós- riscado	Teste de mancha vio- leta		Teste de vermelhi- dão HOAC	Dureza de Lápis		Dureza de Lápis após HOAC
	Pré- riscado	Pós- riscado	Água				crystal	Glacial		Lápis	HOAC	
Epoxi Resina A*	1	1	Aprovado		1	1	0	Aprovado	Aprovado	8H	8H	8H
Epoxi Resina B*	1	1	Aprovado		1	1	2	Aprovado	Aprovado	8H	8H	6H
Epoxi Resina C*	2	3	Aprovado		2	2	5	Aprovado	Aprovado	6H	6H	4F
Epoxi Resina D*	2	2	Reprovado		2	3	5	Reprovado	Reprovado	4H	4H	4F
Resina A*	4	4	Reprovado		4	4	3	Aprovado	Aprovado	8H	8H	6H
Resina B*	4	4	Reprovado		4	4	5	Aprovado	Aprovado	8H	8H	5H
60% Epoxi Resina C*	1	1	Aprovado		1	1	2	Aprovado	Aprovado	8H	8H	5H
40% Epoxi Resina D	1	1	Aprovado		1	1	3	Aprovado	Aprovado	7H	7H	4H
Resina A												
Resina B												

*Não um exemplo do presente invento

QUADRO III

ESTUDO DE AVANÇO IN SITU COM "BECKAMINE"™ 21-511

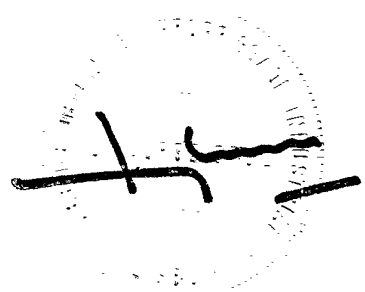
	PESO EQUIV.	VISC. FUSÃO 200 °C	% SÓLIDOS PARA		ESPESS. DA PELÍCULA		MEC	CURVA EM T		CURVA DE CUNHA mm DE FALHA	NaCl/HOAc TESTE DE VERMELHIDÃO
			VISC.	PARA	DA	FD		T			
RESINA											
Epoxi Resina A *	3255	23500	26.1	0.171 0.159	50	5.0	16	APROVADO			
Epoxi Resina B *	1780	3900	32.0	0.163 0.161	22	6.0	16	APROVADO			
Epoxi Resina C*	930	900	36.1	0.162 0.163	5	9.0	38	APROVADO			
Epoxi Resina D *	545	200	44.0	0.152 0.155	2	10.0	34	REPROVADO			
Resina Fenólica A*	955	1650	32.0	0.188 0.177	5	10.0	21	APROVADO			
Resina Fenólica B*	525	250	42.5	0.161 0.156	2	10.0	34	REPROVADO			
60% Epoxi Resina C 40% Fenólica Resina A		1250	34.5	0.197 0.197	45	5.5	13	APROVADO			
40% Epoxi Resina D 60% Fenólica Resina B		220	42.8	0.157 0.158	12	6.0	21	APROVADO			

* Não um exemplo do presente invento

QUADRO III (Cont.)

RESINA	Adesão NaCl/HOAC		Teste de vermelhidão da água	Adesão Água		Teste de Mancha Violeta Cristal	Teste de Vermelhidão HOAC Glacial	Dureza de Lápiz	Dureza de Lápiz após HOAC
	Riscado	Pré-riscado		Pré-riscado	Pré-riscado				
Epoxi Resina A *	1	1	APROVADO	1	1	4	APROVADO	6H	4H
Epoxi Resina B *	1	1	APROVADO	1	1	4	APROVADO	6H	F
Epoxi Resina C*	2	3	REPROVADO	2	2	5	REPROVADO	4H	gone
Epoxi Resina D *	2	2	REPROVADO	2	3	5	REPROVADO	4H	gone
Resina Fenólica A *	4	4	REPROVADO	4	4	5	REPROVADO	7H	H
Resina Fenólica B *	4	4	REPROVADO	4	4	5	APROVADO	4H	gone
60% Epoxi Resina C 40% Fenólica Resina A	1	1	APROVADO	1	1	5	APROVADO	8H	F
40% Epoxi Resina D 60% Fenólica Resina B	1	1	APROVADO	1	1	5	APROVADO	6H	F

*Não um exemplo do presente invento



REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de uma composição de revestimento, caracterizado por se incluir na referida composição

(A) pelo menos uma epoxi-resina de peso molecular relativamente baixo, tendo uma média de mais de um, mas não mais de 2 grupos epóxido vicinais por molécula;

(B) pelo menos um composto contendo hidróxilo fenólico, tendo uma média de mais de um, mas não mais de dois grupos hidróxilo fenólico por molécula;

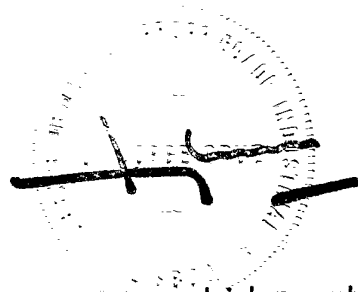
(C) pelo menos uma resina ou composto conversor;

(D) um catalisador para fazer a reacção da resina conversora com a epoxi resina avançada que resulta quando o componente (A) é feito reagir com o componente (B) aquando do aquecimento da composição a uma temperatura de 130°C e superior; e

(E) pelo menos um modificador de fluxo; em que os componentes (A) e (B) estão presentes em quantidades que fornecem uma relação de grupos hidróxilo fenólicos para grupos epóxido vicinais de 0,1:1 a 9:1; e o componente (C) está presente numa quantidade de 5 a 50%, em peso, com base no peso combinado dos componentes (A), (B) e (C); o componente (D) está presente numa quantidade de 0,001 a 10%, em peso, com base no peso combinado dos componentes (A), (B), (C) e (D); e o componente (E) está presente numa quantidade de 0,005 a 2%, em peso, com base no peso combinado dos componentes (A), (B) e (C).



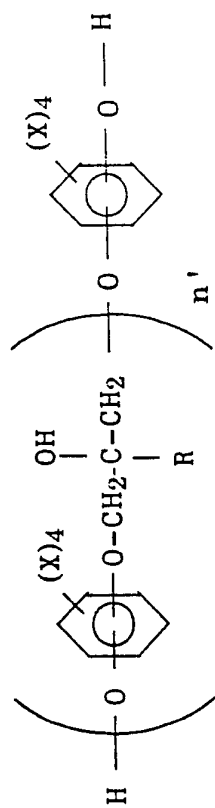
2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (A) ser uma epoxi-resina representada pelas fórmulas I ou II seguintes.



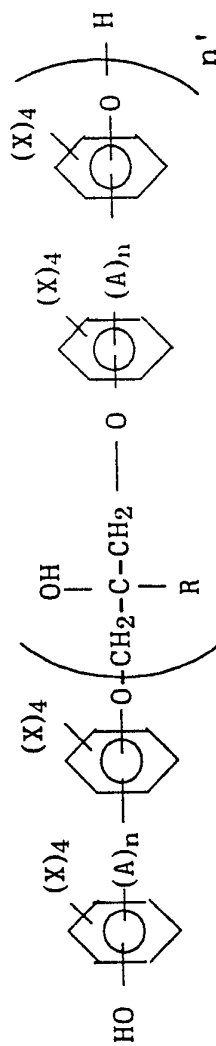
em que cada A é, independentemente, um grupo hidrocarbilo bivalente tendo, de forma adequada, de 1 a 12 átomos de carbono, -O-, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂, ou -CO-; cada R é, independentemente, hidrogénio ou um grupo alquilo tendo de 1 a 3 átomos de carbono; cada X é independentemente hidrogénio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono ou um átomos de halogénio; n tem um valor de zero ou 1; e n' tem um valor médio de zero a 25.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (B) ser um composto contendo hidróxilo fenólico, representado pelas fórmulas V ou VI seguintes

Formula V



Formula VI





em que cada A é, independentemente, um grupo hidrocarbilo bivalente tendo, de forma adequada, de 1 a 12 átomos de carbono, -O-, -S-, -S-S-, -SO-, -SO₂- ou -CO-, cada R é, independentemente hidrogénio ou um grupo alquilo tendo de 1 a 3 átomos de carbono cada X é, independentemente, hidrogénio, um grupo hidrocarbilo ou hidrocarbiloxi tendo de 1 a 12 átomos de carbono ou um átomo de halogénio, de preferência cloro ou bromo; n tem um valor de zero ou 1; e n' tem um valor médio de zero a 25.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (C) ser seleccionado do grupo formado por resinas de fenol-aldeído resole, resinas de ureia-aldeído, resinas de melamino-aldeído, resinas de ureia-aldeído alquiloladas, resinas de melamino-aldeído alquiloladas, di- ou poli-isocianatos, di- ou poli-isocianatos bloqueados, ou quaisquer suas combinações.

5ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o catalisador ou acelerador ser um ácido inorgânico, um ácido orgânico ou um éster fosfato de uma epoxi resina seleccionada do mesmo grupo do componente (A), um carboxilato de metal ou qualquer sua combinação.

6ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (D) ser um ácido orgânico.

7ª.- Processo de acordo com a reivindicação, caracterizado por o componente (E) ser uma resina de silicone.

8ª.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o componente (D) ser ácido fosfórico, dilaurato, dibutil-estanho, octoato estanho ou



qualquer sua combinação.

9ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por

(a) o componente (A) ser um éter diglicídico de bisfenol A;

(b) o componente (B) ser bisfenol A;

(c) o componente (C) ser resinas de ureia-formaldeído metiloladas, resinas de melanino-formaldeído metiloladas, resinas de fenol-formaldeído-resole, éter alílico de fenol metilolado, di-isocianato de tolueno, di-isocianato de metileno-difenilo, di-isocianato de metil-etil-acetoxima-tolueno bloqueado, metil-etil-acetoxima-metileno-difenil-di-isocianato bloqueado, ou qualquer sua combinação;

(d) o componente (D) ser ácido fosfórico, dilaurato de dibutil-estanho, octoato estanho ou uma sua qualquer combinação;

(e) o componente (E) ser uma resina de silicone.

10ª.- Método para aplicar composições de revestimento em substratos, compreendendo (i) pelo menos uma epoxi resina de peso molecular relativamente elevado; e (ii) pelo menos uma resina conversora alifática contendo hidroxilo, caracterizado por compreender:

(I) a aplicação à superfície do substrato, uma ou mais aplicações, de uma composição preparada de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa, 23 de Outubro de 1989



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