



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112018008897-8 B1**



**(22) Data do Depósito:** 03/11/2016

**(45) Data de Concessão:** 10/01/2023

---

**(54) Título:** COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI LÍQUIDA, POLÍMERO DE POLIÉTER AROMÁTICO, E, MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO

**(51) Int.Cl.:** C08G 59/18; C08G 59/62; C08L 63/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 03/11/2015 US 62/250,217.

**(73) Titular(es):** SWIMC LLC.

**(72) Inventor(es):** RICHARD H. EVANS; BENJAMIN J. WEBSTER; ROBERT M. O'BRIEN; JEFFREY NIEDERST.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2016060332 de 03/11/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/079437 de 11/05/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 02/05/2018

**(57) Resumo:** COMPOSIÇÃO, POLÍMERO DE POLIÉTER AROMÁTICO, E, MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO. Uma composição de resina epóxi líquida é fornecida. Em modalidades preferenciais, a composição de resina epóxi líquida é isenta de bisfenol A, bisfenol F e bisfenol S, incluindo epóxidos dos mesmos, e é útil na preparação de um polímero de poliéter tendo utilidade em composições de revestimento, incluindo, por exemplo, composições de revestimento para uso em recipientes para alimentos ou bebidas.

## COMPOSIÇÃO DE RESINA EPÓXI LÍQUIDA, POLÍMERO DE POLIÉTER AROMÁTICO, E, MÉTODO PARA FORMAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO

### **REFERÊNCIA REMISSIVA AO(S) PEDIDO(S) RELACIONADO(S)**

[001] Este pedido reivindica o benefício do pedido provisório US número de série 62/250.217, depositado em 3 de novembro de 2015, e intitulado "Liquid Epoxy Resin Composition Useful For Making Polymers", que é aqui integralmente incorporado a título de referência.

### **ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

[002] Vários polímeros são convencionalmente produzidos com o uso de reagentes diepóxido reagidos com compostos extensores para construir o peso molecular. Por exemplo, os polímeros epóxi produzidos pela reação de bisfenol A ("BPA") com o éter diglicídico de BPA ("BADGE") são usados em uma variedade de aplicações de uso final do polímero, incluindo em composições de revestimento para uso na prevenção ou inibição da corrosão de metais.

### **SUMÁRIO**

[003] A presente invenção fornece uma composição de resina epóxi líquida que é, de preferência, útil na produção de um polímero como um polímero de poliéter aromático. Em algumas modalidades, tais polímeros são úteis para a formulação de revestimentos para recipientes de alimentos ou bebidas, incluindo revestimentos para recipientes de alimentos ou bebidas para contato com alimentos. A composição de resina epóxi líquida é, de preferência, estável em armazenamento sob condições ambiente durante pelo menos 1 mês, com mais preferência, durante pelo menos 3 meses e, com mais preferência ainda, durante pelo menos 6 meses ou mesmo durante um ano ou mais. Em modalidades preferenciais, a composição de resina epóxi líquida é, de preferência, substancialmente isenta, com mais preferência, completamente isenta, de materiais que têm atividade estrogênica maior ou igual àquela de

bisfenol S ("BPS").

[004] Em uma modalidade, é fornecida uma composição de resina epóxi líquida que é, de preferência, substancialmente isenta de bisfenol A ("BPA"), bisfenol F ("BPF"), e BPS, incluindo quaisquer epóxidos dos mesmos, e é derivada de reagentes incluindo uma epi-haloidrina (com mais preferência, epicloroidrina) e um difenol (com mais preferência, um difenol substituído, e, com mais preferência, ainda um difenol orto-substituído). A composição de resina epóxi líquida compreende, de preferência, menos que 80 por cento em peso, se houver, de compostos de diepóxido  $n=0$  derivados de um difenol, com base no peso total de qualquer difenol não reagido e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol.

[005] Em outra modalidade, é fornecida uma composição de resina epóxi líquida que é, de preferência, substancialmente isenta de BPA, BPF, BPS, incluindo quaisquer epóxidos dos mesmos, e é derivada de reagentes incluindo epicloroidrina e tetrametilbisfenol F ("TMBPF"). A composição de resina epóxi líquida compreende, de preferência, pelo menos 85 por cento em peso, de resinas de diepóxido  $n=0$  e  $n=1$  contendo TMBPF, com base no peso total de quaisquer compostos presentes incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de TMBPF e qualquer TMBPF não reagido que possa estar presente. A composição de resina epóxi líquida inclui também, de preferência, menos que 80 por cento em peso, de resinas de diepóxido  $n=0$  contendo TMBPF, com base no peso total de compostos presentes incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de TMBPF e qualquer TMBPF não reagido que possa estar presente. De preferência, a composição de resina epóxi líquida inclui menos que 5 por cento em peso, se houver, de resinas de monoepóxido contendo TMBPF.

[006] Em ainda outra modalidade, é fornecido um polímero de poliéter que é um produto de reação de ingredientes incluindo a composição

de resina epóxi líquida da presente invenção. Em uma modalidade preferencial, o polímero de poliéter é um polímero de poliéter aromático que tem, de preferência, um peso molecular numérico médio (Mn) de pelo menos 2.000, ou pelo menos 4.000 e uma temperatura de transição vítrea (Tg) de pelo menos 60°C, ou pelo menos 70°C.

[007] Em ainda outra modalidade, é fornecido um processo que inclui reagir uma epi-haloidrina (de preferência, epicloroidrina) e um difenol (de preferência, um difenol substituído e, com mais preferência ainda, tetrametilbisfenol F) em uma razão molar (epicloroidrina:difenol) de cerca de 7:1 a cerca de 1:1, com mais preferência, de cerca de 6:1 a cerca de 1,01:1, e, com mais preferência ainda, de cerca de 5:1 a cerca de 3:1, para fornecer uma composição de resina epóxi líquida da presente invenção.

[008] O sumário da presente invenção apresentado acima não se destina a descrever cada modalidade revelada ou cada implementação da presente invenção. A descrição a seguir exemplifica mais particularmente as modalidades ilustrativas. Em diversos pontos ao longo deste pedido são fornecidas orientações através de listas de exemplos, os quais podem ser usados em várias combinações. Em cada caso, a lista relatada serve apenas como um grupo representativo e não pode ser interpretada como uma lista exclusiva.

[009] Os detalhes de uma ou mais modalidades da invenção são apresentados na descrição abaixo. Outros recursos, objetos e vantagens da invenção ficarão evidentes a partir da descrição e das reivindicações.

### **DEFINIÇÕES SELECIONADAS**

[0010] Exceto onde especificado em contrário, os seguintes termos para uso na presente invenção têm os significados conforme fornecidos abaixo.

[0011] O termo "substancialmente isenta" de um composto específico significa que as composições da presente invenção contêm menos que 1.000

partes por milhão (ppm) do composto referido. O termo "essencialmente isenta" de um composto específico significa que as composições da presente invenção contêm menos que 100 partes por milhão (ppm) do composto referido. O termo "completamente isenta" de um composto específico significa que as composições da presente invenção contêm menos que 20 partes por bilhão (ppb) do composto referido. No contexto das frases supracitadas, as composições da presente invenção contêm menos que a quantidade anteriormente mencionada do composto, quer o composto em si esteja presente na forma não reagida, ou tenha sido reagido com um ou mais outros materiais.

[0012] Exceto onde indicado em contrário, o termo "polímero" inclui tanto homopolímeros quanto copolímeros (por exemplo, polímeros de dois ou mais monômeros diferentes).

[0013] Onde o termo "compreende" e as variações do mesmo aparecem na descrição e nas reivindicações, eles não possuem um significado limitante.

[0014] Os termos "preferencial" e "preferencialmente" se referem às modalidades da invenção que podem permitir certos benefícios, sob certas circunstâncias. Entretanto, outras modalidades podem também ser preferidas, sob as mesmas ou outras circunstâncias. Além disso, a menção a uma ou mais modalidades preferenciais não significa que outras modalidades não sejam úteis, e não se destina a excluir outras modalidades do escopo da invenção.

[0015] Como usado neste documento, "um", "uma", "o/a", "ao menos um" e "um ou mais" são usados de forma intercambiável. Assim, por exemplo, uma composição de revestimento que compreende "um" aditivo pode ser interpretada como significando que a composição de revestimento inclui "um ou mais" aditivos.

[0016] Também neste documento, as menções de faixas numéricas por seus pontos finais incluem todos os números que estão dentro daquela

faixa (por exemplo, de 1 a 5 inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5, etc.). Além disso, a revelação de uma faixa inclui a revelação de todas as subfaixas incluídas na faixa mais ampla (por exemplo, de 1 a 5 revela de 1 a 4, de 1,5 a 4,5, de 1 a 2, etc.).

### **DESCRIÇÃO DETALHADA**

[0017] A presente invenção refere-se às composições de resina epóxi que estão, de preferência, presentes na forma líquida sob condições ambiente. Em modalidades preferenciais, as composições de resina epóxi líquida são estáveis em armazenamento sob condições ambiente durante longos períodos de tempo sem a necessidade de quaisquer precauções especiais. Por exemplo, as composições de resina epóxi líquidas preferenciais da presente invenção são estáveis em armazenamento durante pelo menos 1 mês, com mais preferência, pelo menos 3 meses, e, com mais preferência ainda, pelo menos 6 meses ou pelo menos 1 ano, quando armazenadas sob condições ambiente (por exemplo, pressão atmosférica e temperatura ambiente como, por exemplo, cerca de 15 a 25°C).

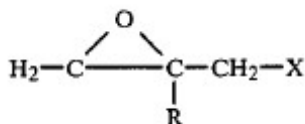
[0018] Durante o curso dos períodos de armazenamento anteriormente mencionados em condições ambiente, as composições de resina epóxi estáveis em armazenamento preferenciais permanecem um líquido homogêneo que é consideravelmente isento de resina epóxi cristalina, e que pode ser usado para produzir um polímero de poliéter sem a necessidade de quaisquer etapas de processo especiais para retornar a amostra para uma forma líquida utilizável e/ou uma forma consideravelmente não cristalina. A presença de mais de uma quantidade-traço de cristais visíveis na composição de resina epóxi líquida é indicativa de uma composição que não é estável em armazenamento. De modo similar, uma composição que é um "sólido" ou cuja viscosidade não pode ser medida (por exemplo, com o uso de um viscosímetro Brookfield) não é estável em armazenamento. A título de exemplo, uma resina epóxi líquida que é límpida (por exemplo, é isenta de qualquer opacidade visível ao

olho nu humano) e não inclui cristais em suspensão visíveis ao olho nu humano é consideravelmente isenta de resina epóxi cristalina. Tal resina epóxi líquida pode conter uma pequena quantidade de cristais localizados nas interfaces (por exemplo, uma interface entre o líquido e a superfície do recipiente de armazenamento) e ainda ser considerada consideravelmente isenta de resina epóxi cristalina. As composições de resina epóxi líquidas aqui descritas tipicamente não constituem uma amostra pura de um tipo específico de resina de diepóxido, mas, ao contrário, uma mistura de duas ou mais resinas de diepóxido diferentes (e, em algumas modalidades, três ou mais resinas de diepóxido diferentes, ou mesmo quatro ou mais resinas de diepóxido diferentes). Além disso, quantidades de compostos de monoepóxido, compostos de partida não reagidos, intermediários de reação e/ou subprodutos de reação também podem estar presentes desde que a presença de tais compostos não interfira inadequadamente com: (i) a estabilidade em armazenamento da composição de resina epóxi líquida em condições ambiente ou (ii) a preparação de polímeros de poliéter a partir da composição de resina epóxi líquida.

[0019] A composição de resina epóxi líquida pode ser preparada pela reação de uma ou mais epi-haloidrinas com um ou mais compostos de difenol, mais tipicamente um ou mais difenóis substituídos, ainda mais tipicamente um ou mais difenóis orto-substituídos, e ainda mais tipicamente um ou mais bisfenóis orto-substituídos. Tipicamente, toda, ou substancialmente toda, a resina epóxi presente na composição de revestimento líquida será derivada de difenóis, mais tipicamente, de difenóis orto-substituídos. Se for desejado, misturas de diferentes compostos de difenol podem ser utilizadas, embora em modalidades presentemente preferenciais um único tipo de difenol é usado. Além disso, embora não seja presentemente preferencial, contempla-se que algumas resinas epóxi (por exemplo, resinas de monoepóxido e/ou resinas de poliepóxido) que podem, opcionalmente, estar presentes, não são derivadas de

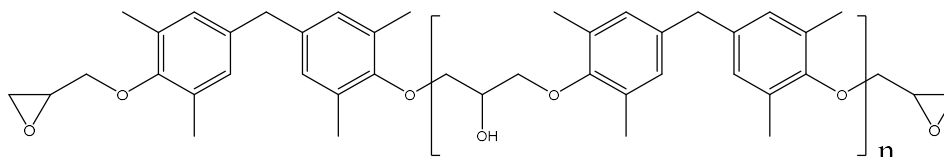
um difenol – como, por exemplo, uma ou mais resinas epóxi alifáticas (por exemplo, epóxidos derivados de materiais alifáticos como diácidos ou dióis alifáticos).

[0020] Epi-haloidrinas adequadas que podem ser usadas na presente invenção incluem aquelas representadas pela seguinte fórmula:



sendo que R é hidrogênio ou um grupo hidrocarbila tendo de 1 a cerca de 4 átomos de carbono e X é um halogênio, de preferência, cloro ou bromo. Epicloroidrina é uma epi-haloidrina preferencial para uso na presente invenção.

[0021] Ao longo desta revelação, as resinas de diepóxido (algumas vezes chamadas de "diepóxidos" para brevidade) são discutidas no contexto de diepóxidos que são n=0, n=1, n=2, n=3, e assim por diante. Neste contexto, o valor inteiro de "n" refere-se às unidades estruturais adicionais (além da unidade estrutural base derivada de um difenol), se houver, presentes no diepóxido que são derivadas de um difenol. Para ilustrar adicionalmente estes conceitos, o éter diglicidílico de tetrametilbisfenol F produzido via reação de epicloroidrina com tetrametilbisfenol F ("TMBPF"), em que n é um valor inteiro como 0, 1, 2, ou 3 ou mais, é mostrado abaixo.



[0022] Dessa forma, como pode ser visto a partir da representação estrutural acima, quando n é 0, uma única unidade estrutural derivada de TMBPF está presente, enquanto que quando n é 1, duas tais unidades estruturais estão presentes; quando n é 2, três tais unidades estruturais estão presentes; quando n é 3, quatro tais unidades estruturais estão presentes; e assim por diante. Conforme mostrado acima, quando duas ou mais unidades



estruturais derivadas de um difenol estão presentes, as unidades estruturais são tipicamente ligadas umas às outras via um segmento  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ . Em certos casos, a ligação pode, alternativamente, ser um segmento  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ .

[0023] Quando  $n$  é 1 ou mais, o diepóxido terá, tipicamente, unidades estruturais que são derivadas do mesmo tipo de composto de difenol. No entanto, contempla-se que um dado diepóxido pode ter unidades estruturais derivadas de dois ou mais compostos de difenol diferentes. Por exemplo, para um diepóxido  $n=1$ , uma unidade estrutural pode ser derivada de um primeiro difenol (por exemplo, um bisfenol orto-substituído como, por exemplo, TMBPF) e outra unidade estrutural pode ser derivada de um segundo difenol tendo uma estrutura química diferente (por exemplo, um difenol orto-substituído tendo um único grupo fenileno como, por exemplo, 2,5-di-terc-butil-hidroquinona).

[0024] Em particular, descobriu-se que para certos difenóis (por exemplo, certos difenóis orto-substituídos), a quantidade de resina de diepóxido  $n=0$  presente na composição pode afetar a estabilidade em armazenamento da composição e/ou se a composição é um líquido em condições ambiente. Em particular, acredita-se que se a quantidade de resina de diepóxido  $n=0$  é muito alta, pode ocasionar cristalinidade excessiva e, por sua vez, insuficiente estabilidade em armazenamento sob condições ambiente (e mesmo sob condições de temperatura elevada). Por exemplo, na geração de uma composição de resina de diepóxido com o uso de epícloridrina e TMBPF, descobriu-se que quando a composição de resina epóxi foi maior que 85% de diepóxido  $n=0$ , a composição resultante poderia apenas ser armazenada durante alguns dias, no máximo, sob condições ambiente antes de ser usada como um reagente em um reator de resina comercial para a produção de polímero de poliéter. Essas etapas adicionais do processo são desvantajosas porque tais etapas podem aumentar a complexidade de

fabricação, tornar lento o tempo de ciclo e/ou resultar em outros custos adicionais de fabricação (por exemplo, custos adicionais de energia associados às etapas do processo de alta temperatura almejadas para evitar e/ou reduzir o problema de cristalinidade durante o armazenamento e/ou antes da fabricação do polímero).

[0025] Dessa forma, a quantidade de resina de diepóxido  $n=0$  presente na composição de resina epóxi é, de preferência, controlada de modo que seja suficientemente baixa para produzir uma composição líquida estável em armazenamento que é útil para produzir polímeros de poliéter de alta qualidade. Uma expressão útil para avaliar a quantidade pertinente de resina de diepóxido  $n=0$  presente na composição de resina epóxi líquida é a razão em peso (ou porcentagem) de: (i) resina de diepóxido  $n=0$  derivada de um difenol em relação ao (ii) peso total de quaisquer compostos presentes na composição de resina epóxi líquida que incluem pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol e qualquer difenol residual que possa estar presente. Dessa forma, por exemplo, se os seguintes compostos derivados de um difenol estiverem presentes nas quantidades de partes em peso indicadas na composição de resina epóxi líquida, então a quantidade pertinente de diepóxido  $n=0$  é 75 por cento em peso (% em peso):

- 75 partes de resina de diepóxido  $n=0$  derivada de um difenol;
- 15 partes de resina de diepóxido  $n=1$  derivada de um difenol;
- 4 partes de resina de diepóxido  $n=2$  derivada de um difenol;
- 2 partes de resina de diepóxido  $n=3$  derivada de um difenol;
- 3 partes de monoepóxido derivado de um difenol; e
- 1 parte de difenol não reagido.

[0026] Exceto se definido especificamente de outro modo, as % de diepóxido  $n=0$ ,  $n=1$ ,  $n=2$ , e  $n=3$  (e assim por diante) devem ser interpretadas de acordo com a expressão percentual em peso descrita no parágrafo anterior.

[0027] Um exemplo de uma abordagem adequada para avaliar a

quantidade de cada uma das diferentes resinas de diepóxido "n" que podem estar presentes na composição de resina epóxi líquida é o método de HPLC descrito na seção de Métodos de Teste abaixo.

[0028] A composição de resina epóxi líquida inclui, de preferência, menos que cerca de 80% em peso, se houver, de resina de diepóxido  $n=0$ , com mais preferência, menos que cerca de 75% em peso, ou menos que cerca de 70% em peso. Tipicamente, a composição incluirá pelo menos cerca de 50% em peso, de preferência, mais que 60% em peso, com mais preferência ainda, mais que 65% em peso, e, em alguns casos, mais que 70% em peso de resina de diepóxido  $n=0$ .

[0029] Sem se ater à teoria, acredita-se que é vantajoso incluir mais que 50% em peso, e, com mais preferência, mais que 60% em peso de resina de diepóxido  $n=0$  para evitar que a viscosidade da composição de resina epóxi líquida seja inadequadamente alta.

[0030] A composição de resina epóxi líquida tipicamente inclui mais que 5% em peso de resina de diepóxido  $n=1$ . De preferência, a composição inclui pelo menos 10%, em peso de resina de diepóxido  $n=1$ , com mais preferência, pelo menos 15% em peso, ou pelo menos 20% em peso de resina de diepóxido  $n=1$ . Embora a quantidade da extremidade superior de resina de diepóxido  $n=1$  presente na composição não seja restrita, tipicamente a composição incluirá menos que cerca de 25% em peso de tais compostos e, em alguns casos, menos que cerca de 20% em peso de tais compostos.

[0031] Em modalidades preferenciais, as resinas de diepóxido  $n=0$  e  $n=1$  estão presentes na composição de resina epóxi líquida em uma quantidade suficientemente alta de modo que a porcentagem em peso combinada de  $n=0$  e  $n=1$  é pelo menos 80% em peso, com mais preferência, pelo menos 85% em peso, e, com mais preferência ainda, pelo menos 95% em peso. Embora seja contemplado que alguns compostos de epóxido que não são derivados de um difenol (por exemplo, diepóxidos alifáticos derivados de

materiais como, por exemplo, ciclo-hexanodimetanol ou tetrametilciclobutanodiol) possam ser incluídos na composição de resina epóxi líquida, tipicamente todo ou substancialmente todo o material epóxico presente (diferente de qualquer epi-haloidrina não reagida, residual) é derivado de um difenol.

[0032] A quantidade de resinas de diepóxico  $n \geq 2$  (por exemplo, resinas de diepóxico  $n=2$  e  $n=3$ ) é, de preferência, também controlada para fornecer uma composição de resina epóxi líquida que tem o equilíbrio das propriedades desejadas. Sem ater-se à teoria, acredita-se que a presença de resinas de epóxico  $n \geq 2$  em excesso pode contribuir para a composição epóxi não apresentar estabilidade em armazenamento adequada e pode até mesmo fazer com que a composição de resina epóxi seja um sólido em condições ambiente. Dessa forma, a quantidade de resinas de epóxico  $n \geq 2$ , se qualquer tal resina está presente (se quaisquer tais resinas estão presentes), é, de preferência, controlada para evitar tais problemas.

[0033] Uma tabela é fornecida abaixo oferecendo orientação sobre a quantidade de certos componentes, se houver, que podem estar presentes nas composições epóxi líquidas preferenciais da presente revelação. A revelação abaixo é destinada como uma revelação tanto para (i) cada limite de concentração de componente separadamente quanto para (ii) qualquer combinação possível de limites de concentração de componentes.

Componente	Preferencial	Mais preferencial	Ainda mais preferencial
Água	$\leq 1\%$ em peso	$\leq 0,05\%$ em peso	$\leq 0,02\%$ em peso
Cloreto Hidrolisável (HCC)	$\leq 1\%$ em peso	$\leq 0,05\%$ em peso	$\leq 0,02\%$ em peso
Epicloroidrina Residual	$\leq 50$ ppm	$\leq 10$ ppm	$\leq 1$ ppm
Difenol Residual	10.000 ppm	5.000 ppm	1.000 ppm
Compostos de Monoepóxico	$\leq 5\%$ em peso	$\leq 3\%$ em peso	$\leq 2\%$ em peso
Compostos de diepóxico $n \geq 2$	$\leq 10\%$ em peso	$\leq 5\%$ em peso	$\leq 3\%$ em peso

[0034] A composição de resina epóxi líquida pode ter qualquer viscosidade adequada. Em modalidades preferenciais, a composição de resina epóxi líquida tem uma viscosidade a  $52^\circ\text{C}$  de menos que 10.000 centipoise (cP, milipascal.segundo, mPa.s), de preferência, menos que 5.000 cP e, com

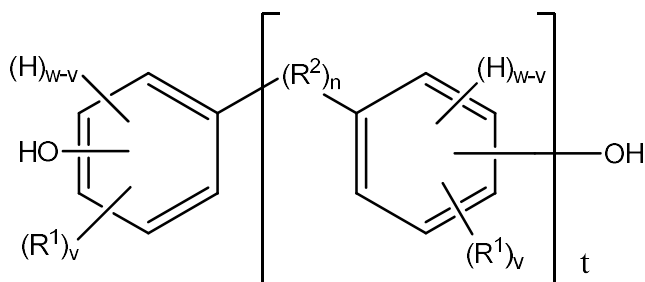
mais preferência ainda, menos que 2.000 cP. Um exemplo de um aparelho de medição de viscosidade adequado é um viscosímetro Brookfield equipado com um eixo adequado e as revoluções por minuto ajustadas para utilizar o máximo da escala de medição do aparelho. Em modalidades presentemente preferenciais, a resina epóxi líquida tem uma viscosidade recaindo dentro de uma ou todas as faixas supracitadas depois do armazenamento durante um período prolongado sob condições ambiente (por exemplo, após armazenamento sob condições ambiente durante pelo menos um mês, com mais preferência, durante pelo menos 6 meses ou 1 ano ou mais).

[0035] O peso por equivalente de epóxido é outra medida que pode ser útil para avaliar as quantidades relativas das várias resinas epóxi "n" que podem estar presentes na composição de resina epóxi líquida. Por exemplo, sem ater-se a qualquer teoria, acredita-se que seja desejável que o peso final por equivalente de epóxido da composição de resina epóxi líquida esteja dentro de cerca de 10% a cerca de 20% do peso teórico por equivalente de epóxido em relação à resina de diepóxido  $n=0$ , com mais preferência, dentro de cerca de 13% a cerca de 17%. Se mais de um difenol for usado e os difenóis têm diferentes pesos moleculares, então as porcentagens acima seriam interpretadas no contexto de um valor médio que inclui a razão entre os reagentes de difenol específicos utilizados e suas resinas de diepóxido  $n=0$  correspondentes. Em modalidades nas quais TMBPF é o único difenol usado, o peso por equivalente de epóxido da composição de resina epóxi líquida é, de preferência, cerca de 200 a cerca de 220 gramas/equivalentes de epóxi, com mais preferência, cerca de 208 a cerca de 218 gramas/equivalentes de epóxi.

[0036] Conforme anteriormente discutido, em modalidades preferenciais, um difenol substituído é usado para formar a composição de resina epóxi líquida, mais tipicamente, um difenol orto-substituído, e, ainda mais tipicamente, um bisfenol orto-substituído. Os grupos orgânicos são grupos substituintes preferenciais, com grupos alquila sendo preferenciais, e

grupos metila em particular sendo grupos orto-substituintes preferenciais. Em algumas modalidades, dois anéis aromáticos do bisfenol tendo um grupo hidroxila ligado aos mesmos são conectados um ao outro via um grupo de ligação  $-\text{CH}_2-$ .

[0037] Os difenóis orto-substituídos preferenciais para uso na formação da composição de resina epóxi líquida da presente invenção têm a estrutura abaixo:



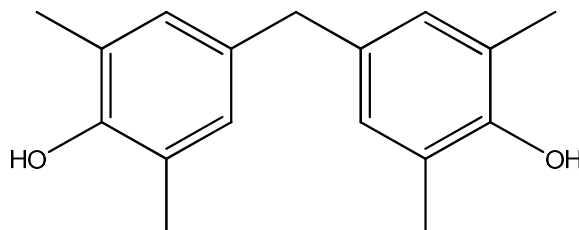
em que:

- H representa um átomo de hidrogênio, se presente;
- cada  $R^1$  é um grupo orgânico, com mais preferência, um grupo alquila que é, de preferência, substancialmente não reativo com um grupo epóxi;
- $v$  é 1 a 4;
- $n$  é 0 ou 1;
- $R^2$ , se presente, é preferencialmente um grupo divalente, com mais preferência, um grupo  $-\text{CH}_2-$ ; e
- $t$  é 0 ou 1;
- dois ou mais grupos  $R^1$  e/ou  $R^2$  podem opcionalmente se unir para formar um ou mais grupos cíclicos.

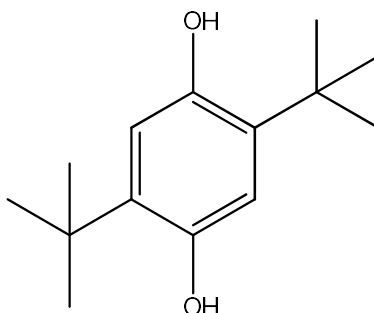
[0038] De preferência, pelo menos um  $R^1$  em cada anel fenileno mostrado está localizado em uma posição orto no anel em relação ao grupo hidroxila. Em determinadas modalidades preferenciais,  $v$  é 2 a 4, com mais preferência 2, e um  $R^1$  está localizado em cada posição orto no anel em relação ao grupo hidroxila. Os grupos metila são presentemente grupos  $R^1$  orto preferenciais. Outros grupos  $R^1$  orto adequados podem incluir etila,

propila, propila, butila e isômeros do mesmo (por exemplo, t-butila).

[0039] Um difenol orto-substituído preferencial em que  $t$  é 1 (isto é, um bisfenol) é fornecido abaixo, que é comumente denominado como tetrametilbisfenol F.



[0040] Tipicamente, o difenol será um bisfenol, embora seja contemplado que difenóis em que  $t$  é 0 também podem ser usados. Um exemplo de um difenol orto-substituído em que  $t$  é 0 é fornecido abaixo, que é comumente denominado como 2,5-di-t-butil-hidroquinona.



[0041] Contempla-se que quaisquer dos compostos de difenol descritos nas publicações U.S. n.ºs 2013/0206756 ou 2015/0021323 podem ser usados com compostos de difenol que são consideravelmente não estrogênicos sendo particularmente preferenciais. Em modalidades preferenciais, a composição de resina epóxi líquida não inclui nenhuma unidade estrutural derivada de bisfenol A ("BPA"), bisfenol F ("BPF"), bisfenol S ("BPS"), ou quaisquer diepóxidos dos mesmos (por exemplo, éteres diglicídicos dos mesmos como o éter diglicídico de BPA ("BADGE")). Além disso, a composição de resina epóxi líquida não inclui nenhuma unidade estrutural derivada de um fenol di-hídrico, ou de outro fenol poli-hídrico, tendo atividade agonista estrogênica maior ou igual àquela de 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol. Com mais preferência, a composição de resina

epóxi líquida não inclui nenhuma unidade estrutural derivada de um fenol di-hídrico, ou de outro fenol poli-hídrico, que tem atividade agonista estrogênica maior ou igual àquela de BPS. Com mais preferência ainda, a composição de resina epóxi líquida não inclui nenhuma unidade estrutural derivada de um fenol di-hídrico, ou de outro fenol poli-hídrico, tendo atividade agonista estrogênica maior que 4,4'-(propano-2,2-di-il)bis(2,6-dibromofenol). Otimamente, a composição de resina epóxi líquida não inclui nenhuma unidade estrutural derivada de um fenol di-hídrico, ou de outro fenol poli-hídrico, tendo atividade agonista estrogênica maior que aquela do ácido 2,2-bis(4-hidroxifenil)propanoico. Em tais modalidades preferenciais, a composição de resina epóxi líquida também é, de preferência, isenta de tais monômeros de bisfenol não reagidos tendo as propriedades descritas acima. Um método útil para avaliar a atividade agonista estrogênica (por exemplo, se um difenol é consideravelmente não estrogênico) é o ensaio MCF-7 descrito na publicação U.S. n° 2013/0206756.

[0042] Se desejado, um ou mais diluentes ou outros materiais podem estar presentes na composição de resina de epóxido líquida. Por exemplo, solvente orgânico pode ser incluído na composição de resina epóxido líquida. A quantidade e a identidade tais diluentes ou outros materiais são, de preferência, controladas para evitar a interferência inadequada nas reações de polimerização a jusante que podem ser usadas para formarem um polímero a partir de reagentes incluindo a composição de resina de diepóxido líquida.

[0043] Em algumas modalidades, a composição de resina epóxi líquida constitui pelo menos 90% em peso de resina de diepóxido, com mais preferência, pelo menos 93% em peso de resina de diepóxido, e, com mais preferência, ainda pelo menos 96% em peso de resina de diepóxido, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

[0044] O significado do termo "líquida", no contexto de uma composição de resina epóxi em condições ambiente, deve ser prontamente



entendido pelos versados na técnica pertinente. Entretanto, para ilustrar adicionalmente o significado do termo "líquida" neste contexto, é apresentado, a seguir, um exemplo não limitador. Por uma questão de conveniência, o método de teste descrito abaixo será chamado a seguir como o "Teste de Fluidez". 50 gramas de uma composição de resina epóxi a ser avaliada são pesados em um béquer de vidro de 100 mililitros padrão (por exemplo, um béquer cilíndrico Pyrex de 100 mililitros que tem paredes laterais verticais de cerca de 6,5 centímetros de altura) sob condições ambiente (por exemplo, pressão atmosférica e uma temperatura de 22°C). O béquer cheio é virado de cabeça para baixo de modo que permaneça vertical e posicionado imediatamente acima de um vaso receptor. De preferência, a composição de resina epóxi líquida começou a fluir para fora do béquer inicial (por exemplo, para além de sua borda externa) em 180 minutos ou menos após ser virada de cabeça para baixo e, com mais preferência, substancialmente mais rápido (por exemplo, 120 minutos ou menos, 60 minutos ou menos, 30 minutos ou menos, 15 minutos ou menos, 10 minutos ou menos, etc.). As composições de resina epóxi que não começaram a fluir para fora do béquer em 180 minutos são menos preferenciais devido às dificuldades associadas ao manuseio e ao uso para formar um polímero adequado para uso na formulação de composições de revestimento preferenciais aqui descritas.

[0045] Qualquer método adequado pode ser usado para preparar uma composição de resina epóxi líquida que tem a população desejada de resinas de diepóxido "n" aqui descritas. Tais métodos podem até mesmo incluir, por exemplo, processos de conversão (por exemplo, filtração seletiva, etc.) capazes de tomar uma composição de resina epóxi "fora da especificação" e convertê-la em uma composição de resina epóxi líquida "dentro da especificação". Devido aos custos potenciais associados com tais conversões, os inventores descobriram que é conveniente o uso de um processo de síntese

adaptado para produzir uma composição de resina epóxi líquida que está "dentro da especificação". Um tal processo representativo de síntese é descrito na seguinte discussão e exemplificado na seção de exemplos, embora seja contemplado que outros processos adequados possam também ser usados.

[0046] Na formação da composição de resina epóxi líquida, a epi-haloidrina (que é, de preferência, epicloroidrina) é, de preferência, usada em um excesso estequiométrico em relação ao difenol, embora a quantidade do excesso seja, de preferência, controlada para manter os diepóxidos  $n=0$  abaixo de cerca de 80% em peso. Sem ater-se à teoria, acredita-se que se a quantidade de excesso de epi-haloidrina for muito alta, pode resultar na presença de uma quantidade excessiva de diepóxido  $n=0$ , o que pode levar a uma cristalinidade excessiva e até mesmo à solidificação, tornando necessário usar medidas especiais (e mais caras) para permitir a fabricação do polímero de poliéter a partir do diepóxido. Por exemplo, descobriu-se que se epicloroidrina for usada em um excesso estequiométrico muito grande em relação ao difenol na produção de uma composição de resina epóxi a partir de epicloroidrina e TMBPF, a composição de resina líquida resultante é maior que 85% de resina de diepóxido  $n=0$  e a composição líquida resultante não é estável em armazenamento, além de no máximo alguns dias, devido aos problemas de cristalinidade.

[0047] No processo de síntese representativo, não limitador, aqui revelado, a(s) epi-haloidrina(s) e o(s) composto(s) de difenol são, de preferência, utilizados em uma razão molar de cerca de 7:1 a cerca de 1:1, com mais preferência, de cerca de 6:1 a cerca de 1,01:1 e, com mais preferência ainda, de cerca de 5:1 a cerca de 3:1. Em uma modalidade, uma razão molar de cerca de 4:1 é usada. Contempla-se que tais razões molares também possam ser usadas em outros processos de síntese adequados.

[0048] Se desejado, um catalisador de acoplamento pode ser usado para facilitar a reação da epi-haloidrina e do difenol. Um exemplo de um tal

catalisador adequado é um sal de cloreto de amônio como, por exemplo, cloreto de butiltrimetilamônio. Tais catalisadores podem estar incluídos em qualquer nível de concentração adequado na mistura de reação, incluindo de cerca de 2% a cerca de 10% em peso, em relação ao nível do reagente difenol (por exemplo, TMBPF) na mistura de reação.

[0049] Tipicamente, o processo de síntese incluirá uma ou mais (ou todas) das seguintes etapas após a reação da epi-haloidrina (tipicamente epicloroidrina) e difenol tiver terminado ou estiver bem encaminhado: (i) remover o excesso de epi-haloidrina em uma ou mais etapas (por exemplo, via aplicação de vácuo e/ou de calor), (ii) desidroalogenar a composição em uma ou mais etapas (antes e/ou depois da remoção de qualquer excesso de epi-haloidrina), e (iii) remover, por lavagem, os sais (por exemplo, NaCl via um processamento aquoso) que podem ter sido gerados em qualquer etapa (quaisquer etapas) de desidroalogenação. Os agentes de desidroalogenação adequados que podem ser utilizados incluem hidróxidos de metais alcalinos como, por exemplo, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio e misturas dos mesmos.

[0050] Contempla-se que a composição de resina epóxi líquida possa ser usada para produzir qualquer tipo de polímero em que um reagente diepóxido é tipicamente usado, incluindo, por exemplo, polímeros para uso nas indústrias de revestimentos ou de adesivos. As composições de resina de diepóxido líquidas reveladas na presente invenção são particularmente úteis para uso na produção de polímeros de poliéter para uso na indústria de revestimento, incluindo os tipos de polímeros aglutinantes de poliéter usados para formular composições de revestimento destinadas ao uso nas superfícies internas ou externas de recipientes para alimentos ou bebidas (por exemplo, latas de metal para alimentos ou bebidas ou porções das mesmas). Tais polímeros de poliéter, incluindo ingredientes e processos adequados para uso na produção de tais polímeros, são descritos nas publicações U.S. n°s

2013/0206756 e 2015/0021323.

[0051] Em geral, o peso molecular da composição de resina de diepóxido é "atualizado" via reação com um ou mais compostos extensores para produzir um polímero de poliéter que tem o peso molecular e o equilíbrio desejados de outras características desejadas. Exemplos de tais extensores adequados podem incluir polióis (com dióis sendo preferenciais e os difenóis sendo particularmente preferenciais), poliácidos (com diácidos sendo preferenciais), ou compostos de fenol que têm tanto um grupo hidroxilfenol quanto um grupo carboxílico (por exemplo, ácido para-hidroxilbenzoico e/ou ácido para-hidroxifenilacético). Em algumas modalidades, catecol, hidroquinona, resorcinol, uma variante substituída dos mesmos, ou misturas dos mesmos, são extensores preferenciais.

[0052] Os polímeros de poliéter podem ser produzidos em uma variedade de pesos moleculares. Os polímeros de poliéter preferenciais têm um peso molecular médio numérico (Mn) de pelo menos 2.000, com mais preferência, de pelo menos 3.000, e, ainda com mais preferência, de pelo menos 4.000. O peso molecular do polímero de poliéter pode ser tão alto quanto for necessário para a aplicação desejada. Tipicamente, porém, o Mn do polímero de poliéter, quando adaptado para uso em uma composição líquida para revestimento, não excederá cerca de 11.000. Em algumas modalidades, o polímero de poliéter tem um Mn de cerca de 5.000 a cerca de 8.000. Nas modalidades em que o polímero é um copolímero, como, por exemplo, um copolímero de poliéter-acrílico, o peso molecular do polímero total pode ser maior que aquele mencionado acima, embora o peso molecular da porção do polímero de poliéter seja, tipicamente, conforme descrito acima. Tipicamente, entretanto, tais copolímeros terão um Mn menor do que cerca de 20.000.

[0053] O polímero de poliéter pode apresentar qualquer índice de polidispersidade (PDI, "polydispersity index") adequado. Em modalidades nas quais o polímero é um polímero de poliéter destinado ao uso como um

polímero aglutinante de um revestimento de embalagem aplicado como líquido (por exemplo, um revestimento de lata de comida ou bebida), o polímero de poliéter exibirá de modo típico um PDI de cerca de 1,5 a 5, mais tipicamente de cerca de 2 a 3,5, e em alguns casos de cerca de 2,2 a 3 ou cerca de 2,4 a 2,8.

[0054] Em certas modalidades preferenciais, o polímero de poliéter é adequado para uso na formulação (por exemplo, como o polímero aglutinante primário) de um revestimento de embalagem para contato com alimentos. Com o propósito de facilitar um equilíbrio adequado de propriedades de revestimento para uso como um revestimento de embalagem para contato com alimentos, incluindo adequada resistência à corrosão quando em contato prolongado com produtos de bebida ou de alimento embalados que podem ser de uma natureza corrosiva, o polímero tem, de preferência, uma temperatura de transição vítrea ("Tg") de pelo menos 60°C, com mais preferência, de pelo menos 70°C, e ainda com mais preferência de pelo menos 80°C. Em modalidades preferenciais, a Tg é menor que 150°C, com mais preferência menor que 130°C, e com mais preferência ainda menor que 110°C. A Tg pode ser medida via calorimetria de varredura diferencial ("DSC", "differential scanning calorimetry") usando a metodologia descrita na seção de Métodos de Teste. Em modalidades preferenciais, o polímero é um polímero de poliéter que apresenta uma Tg de acordo com os valores de Tg supracitados. Considera-se que, em algumas modalidades, como, por exemplo, aquelas em que a composição de revestimento se destina ao uso como um verniz externo sobre um recipiente para alimentos ou bebidas, a Tg do polímero pode ser menor que aquela descrita acima (por exemplo, tão baixa quanto cerca de 30°C).

[0055] Sem se ater a qualquer teoria, acredita-se que a inclusão de um número suficiente de grupos arila e/ou heteroarila (tipicamente grupos fenileno) no polímero de poliéter pode ser um fator importante para alcançar o

desempenho de revestimento adequado para os revestimentos de embalagem para contato com alimentos, especialmente quando o produto a ser embalado é um assim chamado de produto de bebida ou de alimento "difícil de conservar". O chucrute (sauerkraut) é um exemplo de um produto difícil de se conservar. Em modalidades preferenciais, os grupos arila e/ou heteroarila constituem ao menos 25% em peso, com mais preferência ao menos 30% em peso, com mais preferência ainda ao menos 35% em peso e, otimamente ao menos 45% em peso do polímero de poliéter, com base no peso total dos grupos arila e heteroarila no polímero em relação ao peso do polímero de poliéter. A concentração superior de grupos arila/heteroarila não é particularmente limitada mas, de preferência, a quantidade desses grupos é configurada de modo que a Tg do polímero de poliéter esteja dentro dos intervalos de Tg anteriormente discutidos. A quantidade total de grupos arila e/ou heteroarila no polímero de poliéter constituirá tipicamente menos que cerca de 80% em peso, com mais preferência, menos que 75% em peso, com mais preferência ainda, menos que cerca de 70% em peso, e otimamente menos que 60% em peso do polímero de poliéter. A quantidade total de grupos arila e/ou heteroarila no polímero de poliéter pode ser determinada com base no peso de monômero contendo arila ou heteroarila incorporado no polímero de poliéter e a fração em peso de tal monômero que constitui grupos arila ou heteroarila. Em modalidades nas quais o polímero é um copolímero de poliéter (por exemplo, um copolímero de poliéter-acrílico), a fração em peso de grupos arila ou heteroarila na(s) porção (porções) de polímero de poliéter do copolímero em geral serão como descritas acima, embora a fração em peso relativa ao peso total do copolímero possa ser menor.

[0056] Os grupos arila ou heteroarila preferenciais incluem menos do que 20 átomos de carbono, com mais preferência menos que 11 átomos de carbono, e ainda com mais preferência menos que 8 átomos de carbono. Os grupos arila ou heteroarila preferencialmente têm ao menos 4 átomos de

carbono, com mais preferência ao menos 5 átomos de carbono, e ainda com mais preferência ao menos 6 átomos de carbono. Os grupos fenileno substituídos ou não substituídos são grupos arila ou heteroarila preferenciais. Dessa forma, em modalidades preferenciais, a fração de poliéter do polímero inclui uma quantidade de grupos fenileno de acordo com as quantidades citadas acima.

[0057] Em algumas modalidades, pelo menos 25%, pelo menos 50%, ou mesmo pelo menos 60% em peso do polímero de poliéter constituem unidades estruturais derivadas da composição de resina epóxi líquida.

#### Métodos de Teste

[0058] Exceto onde indicado em contrário, os métodos de teste a seguir foram utilizados nos exemplos que se seguem.

#### Teor de Cloreto Hidrolisável (HCC)

[0059] O HCC foi determinado com o uso do Método de Teste A da norma ASTM D1726-11 intitulada "Standard Test Methods for Hydrolyzable Chloride Content of Liquid Epoxy Resins" (Métodos de Teste-Padrão para o Teor de Cloreto Hidrolisável de Resinas Epóxi Líquidas).

#### Determinação por HPLC de % de Resina de Diepóxido Específica

[0060] A resina epóxi líquida a uma concentração nominal de 10.000 ppm (1%) foi preparada em acetonitrila. Esta foi diluída para 100 ppm com acetonitrila:água (50:50 v/v). A amostra foi analisada por cromatografia líquida com detecção ultravioleta ("Liquid Chromatography", LC/UV) com o uso de um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC, "High Performance Liquid Chromatograph") da série 200 (PerkinElmer, Waltham, MA, EUA) com as seguintes condições:

Coluna:	Phenomenex Gemini C18 3 $\mu$ m 3,0 mm $\times$ 150 mm
Temperatura da coluna:	35°C
Volume de injeção:	25 $\mu$ L

Detecção: UV a 233 nm (pode ser ajustado dependendo do difenol)

Fase Móvel: Orgânica = Acetonitrila (ACN)  
Aquosa = Água

Programa de Gradiente (tempo de corrida total = 50 min):

#### Perfil de gradiente de LC

Tempo (min)	Fluxo (mL/min) - -	% ACN	% Água	Curva
Inicial	0,4	50	50	-
30,00	0,4	100	0	Linear
40,00	0,4	100	0	Mantida
50,00	0,4	50	50	Degrau

[0061] A estrutura de cada pico é determinada por espectrometria de massas com ionização química. Presume-se que a porcentagem em peso de cada pico seja proporcional à área sob cada pico.

#### Calorimetria de Varredura Diferencial

[0062] As amostras para o teste de calorimetria de varredura diferencial ("DSC") são preparadas primeiro aplicando-se a composição de resina líquida sobre painéis de lâmina de alumínio. Os painéis são então assados em um forno elétrico Fisher Isotemp durante 20 minutos a 149°C (300°F) para remover materiais voláteis. Após resfriamento para a temperatura ambiente, as amostras são raspadas dos painéis, pesadas em panelas de amostra padrão e analisadas com o uso do método padrão de aquecimento-resfriamento-aquecimento DSC. As amostras são equilibradas a -60°C, então, aquecidas a 20°C por minuto a 200°C, esfriadas para -60°C, e, então, aquecidas novamente a 20°C por minuto para 200°C. As transições vítreas são calculadas a partir do termograma do último ciclo de aquecimento. A transição vítrea é medida no ponto de inflexão da transição.

#### EXEMPLOS

[0063] A invenção é ilustrada pelos exemplos a seguir. Deve-se compreender que os exemplos, materiais, quantidades, e procedimentos específicos devem ser interpretados amplamente, de acordo com o escopo e espírito das invenções, conforme exposto aqui. Exceto onde indicado em



contrário, todas as partes e as porcentagens são expressas em peso e todos os pesos moleculares são peso molecular ponderal médio. A não ser que especificado de outra forma, todos os produtos químicos usados estão comercialmente disponíveis junto à, por exemplo, Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, EUA.

#### Exemplo Comparativo A

[0064] 375,3 partes de epícloroidrina foram adicionadas a um frasco de 4 bocas equipado com um agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador de refluxo e uma manta de aquecimento equipada com um termopar e um dispositivo controlador de temperatura. A configuração foi inertizada com nitrogênio, a agitação foi iniciada e 86,6 partes de TMBPF foram adicionadas. Quando a mistura tornou-se homogênea, ela foi aquecida até 85°C, momento em que 8,4 partes de uma solução a 60% de cloreto de butiltrimetilamônio em água foram adicionadas durante aproximadamente 1 hora para manter a temperatura entre 85°C e 90°C. Quando a adição foi completada, a mistura foi mantida de 85°C a 90°C durante 4 horas. Neste ponto, a mistura foi testada por HPLC para TMBPF residual a cada hora exata. Quando o TMBPF residual foi menor que 1% (que ocorreu após 8 horas), o reator foi resfriado até 55°C, e 79 partes de hidróxido de sódio aquoso a 25% foram adicionadas e mantidas com agitação durante 1 hora a 55°C. Neste ponto, a agitação foi interrompida, e as camadas foram permitidas se separarem. Quando uma interface relativamente limpa foi observada, a camada de água salgada (camada inferior) foi removida. A agitação foi iniciada e a camada orgânica foi equilibrada a 55°C, e 30,4 partes de hidróxido de sódio aquoso a 25% foram adicionadas. Após agitação a 55°C durante 30 minutos, 36,5 partes de água foram adicionadas e mantidas com agitação a 55°C durante 1 hora. A agitação foi interrompida, e a camada inferior foi removida. A camada orgânica foi testada quanto ao teor de cloreto hidrolisável, que foi determinado como sendo menor que 0,5%, em peso.

Neste ponto, vácuo foi aplicado lentamente. Quando o vácuo atingiu mais que 85 kPa (25 inHg (polegadas de mercúrio)), calor foi aplicado lentamente para alcançar 122°C. Quando a epícloridrina parou de ser coletada, o material foi testado para a % de epícloridrina. Se a porcentagem em peso de epícloridrina foi menor que 0,2% (se o valor foi maior que 0,2%, a extração-evaporativa foi continuada), vácuo foi interrompido, a mistura foi resfriada até 55°C, e 250,3 partes de tolueno e 30,9 partes de isopropanol foram adicionadas sob agitação e aquecidas até 55°C. 14,9 partes de hidróxido de sódio aquoso a 50% foram adicionadas e misturadas durante 1 hora e, então, 17,9 partes de água foram adicionadas. A camada superior foi testada quanto ao teor % de cloreto hidrolisável (HCC). Se a % de HCC for menor que 0,01%, a camada inferior é removida (se a % de HCC for 0,01%, tratamentos cáusticos adicionais foram realizados), e um volume igual de água foi adicionado. As duas camadas foram aquecidas até 50°C sob agitação durante 30 minutos, em cujo momento, a agitação foi interrompida e as camadas foram permitidas separarem-se. A camada inferior foi removida e 124,3 partes de uma solução aquosa 0,4% de fosfato monossódico foram adicionadas. As camadas foram aquecidas até 50°C sob agitação durante 30 minutos. A camada inferior foi removida e um volume igual de água foi adicionado e aquecido até 50°C, com agitação, durante 30 minutos. A agitação foi interrompida, as camadas foram permitidas separarem-se, e a camada aquosa foi removida. Isto foi repetido até que a camada orgânica fosse completamente transparente, indicando que todo o sal foi removido por lavagem. Neste ponto, o tolueno foi extraído a 122°C sob vácuo, deixando uma composição de resina de éter diglicídílico de TMBPF com as propriedades indicadas na Tabela 1.

Tabela 1

Peso por Epóxido	186,1 gramas/equivalente
HCC	0,01 por cento em peso (% em peso)
Água	0,01% em peso
Epícloridrina	6,1 partes por milhão (ppm)
diepóxido n=0	93,9%*

diepóxido n=1	4,0%*
Forma	Sólido marrom claro
Ponto de fusão	80°C

\* Com base no peso do diepóxido indicado derivado de um difenol em relação à quantidade total de difenol não reagido e compostos contendo pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol.

### Exemplo 1: Preparação de uma Composição de Diepóxido Líquida Estável em Armazenamento

[0065] 168,22 partes de epicloroidrina foram adicionadas a um frasco de 4 bocas equipado com um agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador de refluxo e uma manta de aquecimento equipada com um termopar e um dispositivo controlador de temperatura. A configuração foi inertizada com nitrogênio, a agitação foi iniciada e 116,53 partes de TMBPF foram adicionadas. Quando a mistura tornou-se homogênea, ela foi aquecida até 85°C, momento em que 2,81 partes de uma solução a 60% de cloreto de butiltrimetilamônio em água foram adicionadas durante aproximadamente 1 hora para manter a temperatura entre 85°C e 90°C. Após a adição ser completada, o reator foi mantido a de 85°C a 90°C durante 40 horas. Neste ponto, a mistura é testada por HPLC para TMBPF residual a cada hora exata. Quando o TMBPF residual é <1% (40 horas), o reator é resfriado até 55°C, e 106,2 partes de hidróxido de sódio aquoso a 25% foram adicionadas e mantidas com agitação durante 1 hora a 55°C. Neste ponto, a agitação foi interrompida, e as camadas foram permitidas se separarem. Quando uma interface relativamente limpa foi observada, a camada de água salgada (camada inferior) foi removida. A agitação foi iniciada e a camada orgânica foi equilibrada a 55°C, e 40,95 partes de hidróxido de sódio aquoso a 25% foram adicionadas. Após agitação a 55°C durante 30 minutos, 49,14 partes de água foram adicionadas e mantidas com agitação a 55°C durante 1 hora. A agitação foi interrompida, e a camada inferior foi removida. A camada orgânica foi testada quanto ao teor de cloreto hidrolisável. Foi menor que 0,5% em peso. Neste ponto, vácuo foi aplicado lentamente. Quando o vácuo atingiu menos que 85 kPa (25 inHg), calor foi aplicado lentamente para

alcançar 122°C. Quando a epícloridrina parou de ser coletada, o material foi testado para a % de epícloridrina. Se a porcentagem em peso de epícloridrina for menor que 0,2% (se o valor for maior que 0,2%, extração-evaporativa é continuada), a mistura é resfriada até 55°C, e 336,6 partes de tolueno e 41,6 partes de isopropanol foram adicionadas sob agitação e aquecidas a 55°C. 20,0 partes de hidróxido de sódio aquoso a 50% foram adicionadas e misturadas durante 1 hora e, então, 24 partes de água foram adicionadas. A camada superior foi testada quanto ao teor % de cloreto hidrolisável (HCC). Se a porcentagem em peso de HCC for menor que 0,01%, a camada inferior é removida (se a % em peso de HCC for maior que 0,01%, tratamentos cáusticos adicionais são realizados), e um volume igual de água foi adicionado. As duas camadas foram aquecidas até 50°C sob agitação durante 30 minutos, em cujo momento, a agitação foi interrompida e as camadas foram permitidas separarem-se. A camada inferior foi removida e 167,14 partes de uma solução aquosa 0,4% de fosfato monossódico foram adicionadas. As camadas foram aquecidas até 50°C sob agitação durante 30 minutos. A camada inferior foi removida e um volume igual de água foi adicionado e aquecido até 50°C, com agitação, durante 30 minutos. A agitação foi interrompida, as camadas foram permitidas separarem-se, e a camada aquosa foi removida. Isto foi repetido até que a camada orgânica fosse completamente transparente, indicando que todo o sal foi removido por lavagem. Neste ponto, o tolueno foi extraído a 122°C sob vácuo, deixando uma composição de resina de éter diglicídico de TMBPF com as propriedades indicadas abaixo na Tabela 2. A composição de resina epóxi líquida foi estável em armazenamento sob condições ambiente durante mais de 3 meses e foi viável durante até cerca de 6 meses de armazenamento sob condições ambiente.

Tabela 2

Peso por Epóxido	204,5 gramas/equivalente
HCC	0,01 por cento em peso (% em peso)
Água	menos que 0,01% em peso

Epicloroidrina	1,3 ppm
diepóxido n=0	73,5%*
diepóxido n=1	17,1%*
diepóxido n=2	2,6%*
Compostos de monoepóxido	< 5%*
Forma	Líquida

\* Com base no peso do diepóxido indicado derivado de um difenol em relação à quantidade total de difenol não reagido e compostos contendo pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol.

### Exemplo 2: Preparação de um Polímero de Poliéter

[0066] 405,3 partes da resina epóxi líquida do Exemplo 1, 94,5 partes de hidroquinona, 0,5 parte de iodeto de etiltrifenilfosfônio e 15,5 partes de etilcarbitol foram adicionadas a um frasco de 4 bocas equipado com um agitador mecânico, entrada de nitrogênio, condensador de refluxo e uma manta de aquecimento equipada com um termopar e um dispositivo controlador de temperatura. A configuração foi inertizada com nitrogênio, a agitação foi iniciada e a batelada foi aquecida até 130°C. O aquecimento foi, então, desligado, e a batelada foi permitida apresentar exotermia até 180°C. A batelada foi estabilizada a 160°C até que o peso por epóxido fosse 2083. Neste ponto, a temperatura foi desligada e os seguintes solventes foram adicionados sequencialmente: 106,5 partes de ciclo-hexanona, 232,4 partes de aromático 100 (hidrocarbonatos aromáticos de C<sub>9-11</sub>) e 145,3 partes de acetato PM. O polímero de poliéter teve um teor de sólidos de 50% e um peso por epóxido de 2.128, e uma viscosidade de 11.000 cP (mPa.s). Quando este polímero foi formulado com resina fenólica resólica, teve flexibilidade e resistência à corrosão similares aos padrões industriais de revestimento de latas para contato com alimentos.

### Exemplo 3: Composição de Diepóxido Líquida Estável em Armazenamento

[0067] Foi obtida uma resina epóxi líquida sintetizada com o uso de epicloroidrina e TMBPF produzida usando um método diferente daquele do Exemplo 1. As propriedades da composição de resina de diepóxido líquida do Exemplo 3 são fornecidas abaixo na Tabela 3. A composição de resina epóxi líquida foi estável em armazenamento durante um período de tempo prolongado (por exemplo, meses) sob condições ambiente. Quando testada

com o uso do Teste de Fluidez aqui descrito, a composição de resina epóxi líquida começou a fluir para fora do béquer em aproximadamente 5 a 10 minutos (depois que o béquer foi virado de cabeça para baixo) em um "filete" contínuo que se rompeu em 126 minutos.

[0068] A composição de resina epóxi líquida do Exemplo 3 foi usada para gerar, com sucesso, um polímero de poliéter (com o uso dos métodos do Exemplo 2 e outros materiais do Exemplo 2) que foi adequada para utilização na formulação de uma composição de revestimento interno de latas para alimentos ou bebidas.

Tabela 3

Peso por Epóxido	218 gramas/equivalente
HCC	0,04 por cento em peso (% em peso)
Água	menos que 0,05% em peso
Epicloroidrina	0 ppm
diepóxido n=0	67,7 %*
diepóxido n=1	23,7 %*
diepóxido n=2	6,0 %*
Compostos de monoepóxido	< 5%*
Forma	Líquida

\* Com base no peso do diepóxido indicado derivado de um difenol em relação à quantidade total de difenol não reagido e compostos contendo pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol.

[0069] A revelação completa de todas as patentes, pedidos de patente, publicações e materiais eletronicamente disponíveis citados na presente invenção estão aqui incorporados a título de referência. A descrição detalhada e os exemplos anteriormente mencionados foram oferecidos somente por uma questão de clareza de entendimento. Nenhuma limitação desnecessária pode ser inferida dos mesmos. A invenção não está limitada aos detalhes exatos apresentados e descritos, pois variações (óbvias para uma pessoa versada na técnica) estão incluídas na invenção definida pelas reivindicações. A invenção ilustrativamente aqui revelada pode ser adequadamente praticada, em algumas modalidades, na ausência de qualquer elemento que não seja aqui especificamente revelado.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina epóxi líquida adequada para uso na formação de um polímero de poliéter; caracterizada pelo fato de que a dita composição de resina epóxi líquida compreende menos do que 1.000 ppm de bisfenol A, bisfenol F e bisfenol S, incluindo epóxidos dos mesmos, e é derivada de reagentes incluindo uma epi-haloidrina e um difenol orto-substituído; e sendo que a composição de resina epóxi líquida compreende mais que 60 e menos que 80 por cento em peso de compostos de diepóxido  $n=0$  derivados do difenol orto-substituído, em que "n" refere-se ao número de unidades estruturais adicionais presentes em um composto de diepóxido além de uma unidade estrutural base derivada do difenol orto-substituído e determinado usando HPLC, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que pode estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada do difenol orto-substituído; e sendo que a composição de resina epóxi líquida é um líquido em condições ambiente (20°C e pressão atmosférica).

2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição compreende mais do que 60 e menos que 75 por cento em peso de diepóxido  $n=0$  derivado do difenol orto-substituído, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que pode estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada do difenol orto-substituído.

3. Composição de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que a dita composição compreende pelo menos 10 por cento em peso, de diepóxido  $n=1$  derivado do difenol orto-substituído, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que possa estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada do difenol orto-substituído.

4. Composição de acordo com qualquer uma das

reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição compreende de 10 a 20 por cento em peso de resina de diepóxido n=1 derivada do difenol orto-substituído, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que possa estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada do difenol orto-substituído.

5. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a epi-haloidrina compreende epicloroidrina.

6. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cada anel aromático do difenol orto-substituído tendo um grupo hidroxila está substituído em uma posição orto com um grupo metila.

7. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que cada anel aromático do difenol orto-substituído tendo um grupo hidroxila ligado ao mesmo está substituído em duas posições orto com um grupo metila.

8. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o difenol orto-substituído compreende um bisfenol.

9. Composição de acordo com a reivindicação 8, caracterizada pelo fato de que dois anéis aromáticos do bisfenol tendo um grupo hidroxila ligado aos mesmos são ligados um ao outro por uma ligação  $-CH_2-$ .

10. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o difenol orto-substituído compreende tetrametilbisfenol F.

11. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que as resinas de diepóxido derivadas do difenol orto-substituído constituem pelo menos 85 por



cento em peso do peso total de quaisquer compostos presentes incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de um difenol e qualquer difenol não reagido que possa estar presente.

12. Composição de resina epóxi líquida adequada para uso na formação de um polímero de poliéter, caracterizada pelo fato de que a dita composição:

(i) compreende menos do que 1.000 ppm de bisfenol A ("BPA"), bisfenol F ("BPF") e bisfenol S ("BPS"), incluindo os epóxidos dos mesmos;

(ii) é derivada de reagentes incluindo epícloridrina e tetrametilbisfenol F ("TMBPF");

(iii) compreende pelo menos 85 por cento em peso de resinas diepóxido  $n=0$  e  $n=1$  contendo TMBPF, com base no peso total de compostos presentes, incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de TMBPF e qualquer TMBPF não reagido que possa estar presente;

(iv) inclui menos que 80 por cento em peso de resinas de diepóxido  $n=0$  contendo TMBPF, com base no peso total de compostos presentes, incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de TMBPF e qualquer TMBPF não reagido que possa estar presente; e

(v) inclui menos que 5 por cento em peso, se houver, de resinas de monoepóxido contendo TMBPF.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, caracterizada pelo fato de que a dita composição compreende mais que 60 e menos que 75 por cento em peso, se houver, de compostos de diepóxido  $n=0$  derivados de TMBPF, com base no peso total de compostos presentes incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada de TMBPF e qualquer TMBPF não reagido que possa estar presente.

14. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, caracterizada pelo fato de que TMBPF é o único

difenol usado e o peso por equivalente de epóxido da composição de resina epóxi líquida é de 200 a 220 gramas/equivalentes de epóxi.

15. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 1 por cento em peso, se houver, de compostos de cloreto hidrolisáveis, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

16. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 1 por cento em peso, se houver, de água, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

17. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 50 ppm, se houver, de epicloroidrina não reagida, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

18. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 1.000 ppm, se houver, de difenol não reagido, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

19. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 5 por cento em peso, se houver, de compostos de monoepóxido, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

20. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém menos que 10 por cento em peso, se houver, de resinas de diepóxido  $n \geq 2$  derivadas do difenol orto-substituído, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que possa estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada do difenol orto-substituído, com base no peso total da composição de resina epóxi

líquida.

21. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição é estável em armazenamento durante pelo menos 1 mês a 20°C, à pressão atmosférica.

22. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição é estável em armazenamento durante pelo menos 6 meses a 20°C, à pressão atmosférica.

23. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição tem uma viscosidade a 52°C de 2.000 a 4.000 cps, como medido usando um viscosímetro Brookfield.

24. Composição de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que a dita composição contém:

menos que 0,05 por cento em peso, se houver, de compostos de cloreto hidrolisáveis como determinado usando o procedimento de teste de teor de cloreto hidrolisável (HCC) determinado com o uso do Método de Teste A da norma ASTM D1726-11;

menos que 0,05 por cento em peso, se houver, de água;

menos que 10 ppm, se houver, de epicloroidrina não reagida;

menos que 1.000 ppm, se houver, de difenol não reagido;

menos que 3 por cento em peso, se houver, de compostos de monoepóxido; e

menos que 5 por cento em peso, se houver, de resinas de diepóxido  $n \geq 2$  derivadas do difenol orto-substituído, com base no peso total de qualquer difenol orto-substituído não reagido que possa estar presente e quaisquer compostos incluindo pelo menos uma unidade estrutural derivada

do difenol orto-substituído;

sendo que, exceto se especificado de outro modo, a concentração indicada é baseada no peso total da composição de resina epóxi líquida.

25. Polímero de poliéter aromático derivado da composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dito polímero de poliéter compreende menos do que 1.000 ppm de bisfenol A, bisfenol F e bisfenol S, incluindo os epóxidos dos mesmos.

26. Polímero de poliéter aromático de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o dito polímero de poliéter é um produto de reação de ingredientes incluindo a composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, e um difenol, sendo que o polímero de poliéter tem um peso molecular numérico médio de pelo menos 2.000 e uma Tg de pelo menos 60°C, em que a Tg é medida usando calorimetria de varredura diferencial.

27. Polímero de poliéter aromático de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo fato de que o dito polímero de poliéter é um produto de reação de ingredientes incluindo a composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações anteriores, e um difenol, sendo que o polímero de poliéter tem um peso molecular numérico médio de pelo menos 4.000 e uma Tg de pelo menos 70°C, em que a Tg é medida usando calorimetria de varredura diferencial.

28. Polímero de poliéter aromático de acordo com qualquer uma das reivindicações 25 a 27, caracterizado pelo fato de que pelo menos 50 por cento em peso do polímero de poliéter constitui de unidades estruturais derivadas da composição de resina epóxi líquida.

29. Método para formação de uma composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 24,

caracterizado pelo fato de que o dito método, usa um processo que inclui reação de epícloridrina com um difenol orto-substituído em uma razão molar de 7:1 a 1:1.

30. Método para formação de uma composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito método usa um processo que inclui reação de epícloridrina com um difenol orto-substituído em uma razão molar de 6:1 a 1,01:1.

31. Método para formação de uma composição de resina epóxi líquida como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 24, caracterizado pelo fato de que o dito método, usa um processo que inclui reação de epícloridrina com um difenol orto-substituído em uma razão molar de 5:1 a 3:1.

32. Composição, polímero ou método como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados pelo fato de que o peso final por peso equivalente de epóxi da composição de composição de resina líquida está dentro de 10% a 20% do peso teórico por equivalente de epóxido em relação à resina de diepóxido  $n=0$  derivada do difenol orto-substituído.

33. Composição, polímero ou método como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados pelo fato de que a composição de resina epóxi líquida compreende pelo menos 90% em peso de resina de diepóxido derivada do difenol orto-substituído, com base no peso total da composição de resina epóxi líquida.

34. Composição, polímero ou método como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados pelo fato de que a composição de resina epóxi líquida, quando testada sob condições ambiente com o uso do Teste de Fluidez realizado pesando 50 gramas de uma composição de resina epóxi em um béquer de vidro de 100 mililitros padrão

sob condições ambiente e virando o béquer cheio de cabeça para baixo de modo que permaneça vertical e posicionado imediatamente acima de um vaso receptor, começa a fluir para fora do béquer em 180 minutos ou menos.

35. Composição, polímero ou método como definido em qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizados pelo fato de que a composição de resina epóxi líquida, quando testada sob condições ambiente com o uso do Teste de Fluidez realizado pesando 50 gramas de uma composição de resina epóxi em um béquer de vidro de 100 mililitros padrão sob condições ambiente e virando o béquer cheio de cabeça para baixo de modo que permaneça vertical e posicionado imediatamente acima de um vaso receptor, começa a fluir para fora do béquer em 15 minutos ou menos.