



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

(11) PI 1007083-4 B1



(22) Data do Depósito: 28/04/2010

(45) Data de Concessão: 26/10/2021

(54) Título: COMPOSTO, E MÉTODO PARA FAZER UM COMPOSTO

(51) Int.Cl.: C07C 215/14; C09D 133/08; C09D 163/00; C09D 5/02.

(30) Prioridade Unionista: 29/04/2009 US 61/173,619.

(73) Titular(es): ANGUS CHEMICAL COMPANY.

(72) Inventor(es): ASGHAR A. PEERA; IAN A. TOMLINSON.

(86) Pedido PCT: PCT US2010032701 de 28/04/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/126962 de 04/11/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/10/2011

(57) Resumo: COMPOSTO DE POLIHIDROXI-DIAMINA, TINTA OU REVESTIMENTO BASE AQUOSA, MÉTODO PARA REDUZIR O TEOR DE COMPOSTO ORGÂNICO VOLÁTIL EM UMA TINTA OU REVESTIMENTO BASE AQUOSA, MÉTODO PARA MELHORAR A ESTABILIDADE DE CONGELAMENTO DESCONGELAMENTO DE UMA TINTA OU REVESTIMENTO BASE AQUOSA, SISTEMA DE RESINA CURÁVEL E MÉTODO PARA FAZER UM COMPOSTO DE POLIHIDROXI-DIAMINA São providos compostos de polihidroxi-diamina da fórmula I; ou sais destes, sendo que R1, R2, e R3 são conforme definidos aqui. Os compostos são úteis como aditivos baixos para de tintas, revestimentos e formulações de epóxi.

“COMPOSTO E MÉTODO PARA FAZER UM COMPOSTO”

Campo da invenção

[0001] A invenção se refere aos compostos de polihidroxi-diamina e seu uso como aditivos para tintas, revestimentos, e formulações de epóxi. Os compostos de polihidroxi-diamina são materiais de baixo odor, baixo teor de orgânicos voláteis (VOC) que provêm uma variedade de funções em tais formulações.

Antecedentes da invenção

[0002] Compostos de amina simples são conhecidos por proverem propriedades neutralizantes, dispersantes e/ou endurecedoras quando usados em formulações de tintas e revestimentos. Entretanto, as aminas simples exibem diversos inconvenientes quando usadas nestas aplicações e existe uma necessidade contínua de novas soluções, de próxima geração.

[0003] Por exemplo, em muitas geografias, fabricantes de tintas estão deparando com legislações para reduzir o teor de orgânicos voláteis (VOC) nas suas formulações. Aminas neutralizantes convencionais usadas em formulações de tintas são 100% voláteis e são daí, contribuintes para os VOC. Ademais, quando usadas em formulações de tintas de outro modo de baixos VOC, o odor de tais aminas é mais perceptível. Agentes neutralizantes eficientes, que exibissem baixo ou nenhum VOC e tivessem um odor de amina muito baixo ou nulo, seriam um avanço significativo para a indústria de tintas e revestimentos.

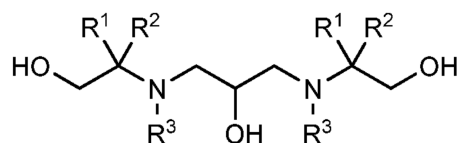
[0004] Tintas e revestimentos estão frequentemente sujeitos a temperaturas amplamente variáveis, por exemplo, durante o armazenamento e transporte. Tais temperaturas variáveis poderão resultar na tinta ou revestimento sofrer um ou mais ciclos de congelamento-descongelamento. Entretanto, o congelamento-descongelamento tem um efeito detrimental na

tinta e revestimentos, afetando desfavoravelmente o seu desempenho (p.ex., aumentando sua viscosidade), e às vezes tornando a formulação instável. Glicóis simples (p.ex., etileno glicol) são às vezes adicionados a tintas e revestimentos a fim de prover estabilidade ao congelamento-descongelamento. Esses materiais, entretanto, são frequentemente inadequados em prover o desejável nível de estabilidade. Adicionalmente, eles poderão ser materiais de alto VOC e, daí, geralmente preteridos, particularmente para uso em formulações de baixo VOC. Novos materiais dirigidos a estes problemas são desejáveis.

[0005] Na indústria de cura de epóxis, muitos dos endurecedores baseados em amina correntemente usados provêm resinas curadas com estabilidade de adesão limitada. Materiais substitutos que pudessem resultar em uma resina com propriedades de adesão melhoradas seriam de valor na indústria.

Sumário da invenção

[0006] Em um aspecto, a invenção provê compostos de polihidroxi-diamina que são aditivos úteis para tintas, revestimentos e epóxis. Os compostos são de fórmula I:



(I)

ou sais destes, sendo que R¹, R², e R³ são conforme definidos aqui.

[0007] Em um outro aspecto, a invenção provê uma tinta ou revestimento base aquosa compreendendo um ligante, um portador, um pigmento, e um composto de fórmula I.

[0008] Em um aspecto adicional, a invenção provê um

sistema de resina curável compreendendo uma resina epóxi e um composto de fórmula I. O composto de fórmula I funciona como endurecedor e/ou promotor de adesão.

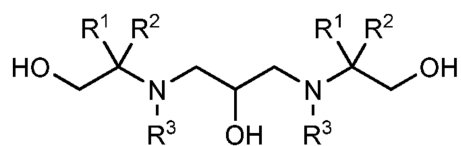
[0009] Em um aspecto adicional, a invenção provê um método para reduzir o teor de compostos orgânicos voláteis de uma tinta ou revestimento base aquosa contendo um ligante, um portador, um pigmento. O método compreende usar um agente neutralizante e/ou estabilizante de congelamento-descongelamento na tinta ou revestimento, uma quantidade eficaz de um composto de fórmula I.

[0010] Em um aspecto adicional, a invenção provê um método para aumentar a estabilidade de congelamento-descongelamento de uma tinta ou revestimento base aquosa, o método compreendendo incluir na tinta ou revestimento: uma quantidade eficaz de um composto de fórmula I.

[0011] Em um outro aspecto, a invenção provê um método para fazer os compostos de fórmula I.

Descrição detalhada da invenção

[0012] Conforme observado acima, em um aspecto a invenção provê compostos de polihidroxi-diamina. Os compostos são de fórmula I:



[0013] ou sais destes, sendo que R^1 e R^2 são, independentemente em cada ocorrência, H, CH_2OH , alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$; e R^3 é independentemente em cada ocorrência H, ou alquila $\text{C}_1\text{-C}_6$.

[0014] Em algumas concretizações, R^1 nos compostos de fórmula I é, em cada ocorrência, alquila $\text{C}_1\text{-C}_3$ ou CH_2OH . Em

concretizações adicionais, quando R^1 ou R^2 for CH_2OH , então o outro é H, ou alquila C_3-C_6 .

[0015] Em algumas concretizações, R^1 e R^2 são, em cada ocorrência, CH_2OH . Em algumas concretizações, R^3 em cada ocorrência é H.

[0016] Em algumas concretizações, o composto de fórmula I é $2,2'-((2\text{-hidroxitrimetileno})\text{-diimino})\text{bis}(2\text{-metil-1-propanol})$ (i.é, R^1 e R^2 na fórmula I, cada qual é, em cada ocorrência, metila, e R^3 é H em cada ocorrência), $2,2'-((2\text{-hidroxitrimetileno})\text{-diimino})\text{bis}(2\text{-etil-1,3-propanodiol})$ (i.é, R^1 na fórmula I é etila, R^2 e hidroximetila (CH_2OH) e R^3 é H em cada ocorrência), $2,2'-((2\text{-hidroxitrimetileno})\text{-diimino})\text{bis}(2\text{-hidroximetil-1,3-propanodiol})$ (i.é, R^1 e R^2 na fórmula I é hidroximetila, e R^3 é H em cada ocorrência), $2,2\text{-}(2\text{-hidroxipropano-1,3-diil})\text{bis}(\text{azanodiil})\text{bis}(2\text{-metilpropano-1,3 diol})$ (R^1 é CH_2OH em cada ocorrência e R^2 e R^3 são H em cada ocorrência), ou $2,2'\text{-}(2\text{-hidroxipropano-1,3-diil})\text{bis}(\text{azanodiil})\text{dipropano-1,3-diol}$ (i.é, R^1 CH_2OH em cada ocorrência e R^2 e R^3 são H em cada ocorrência).

[0017] Os compostos de fórmula I poderão ser usados na forma de agentes neutralizantes em formulações de tintas e revestimentos base aquosa. Agentes neutralizantes são incluídos em tais formulações para elevar o pH até um valor desejado, tipicamente entre cerca de 8 e 10. Agentes neutralizantes convencionais correntemente usados na indústria são contribuintes para os VOC. Adicionalmente, quando usados em uma formulação de outro modo de baixo VOC, o odor de agentes neutralizantes convencionais é mais perceptível.

[0018] Em contrapartida, os compostos da invenção são excelentes materiais de baixo odor com o benefício de ter um VOC muito baixo. Por exemplo, conforme mostrado pelos

exemplos, 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)-diimino)bis(2-metil-1-propanol), 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)-diimino)bis(2-etil-1,3-propanodiol) e 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)-diimino)bis(2-hidroximetil-1,3-propa-nodiol), compostos exemplificativos da invenção, são contribuintes muito baixos ou nulos para VOC.

[0019] Adicionalmente aos seus excelentes atributos de baixo VOC e baixo odor, os compostos da invenção também permitem que sejam alcançadas formulações com pHs mais altos sem adição de quantidades significativas do material relativamente à formulação total, permitindo assim a conservação de materiais. Ademais, os compostos da invenção são dispersantes eficazes para partículas de pigmentos presentes nas formulações de tintas e revestimentos, servindo assim para papéis duplos na formulação e conseqüentemente novamente conservando materiais.

[0020] Adicionalmente a funcionar como agentes neutralizantes de baixo VOC em tintas e revestimentos base aquosa descobriu-se que os compostos de polihidroxi-diamina da invenção funcionam como melhoradores de estabilidade de congelamento-descongelamento de baixo VOC. Portanto, em um aspecto adicional, a invenção provê tintas e revestimentos base aquosa compreendendo um composto de fórmula I como melhorador de estabilidade de congelamento-descongelamento. Aditivos para congelamento-descongelamento são adicionados às formulações de tintas e revestimentos para abaixar o ponto de congelamento e assim permitir que as formulações mantenham suas propriedades desejadas, incluindo a viscosidade, mesmo após exposição a variações de temperatura, particularmente temperaturas que seriam causa de congelamento e descongelamento. Quando tais aditivos estiverem ausentes, a tinta poderá flocular e/ou ter sua viscosidade aumentada, o

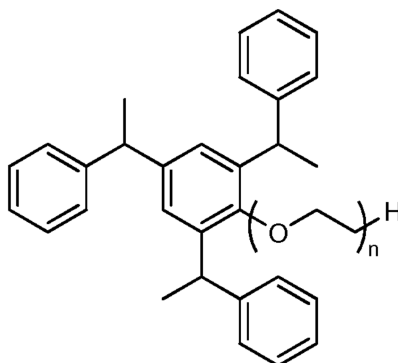
que poderá dificultar o seu uso. Em alguns casos, formulações poderão solidificar, tornando-as inutilizáveis. Os compostos de fórmula I provêm melhorias na estabilidade de congelamento-descongelamento com o benefício adicional de baixo ou nenhum VOC. Portanto, os compostos são substitutos eficazes em para aditivos de congelamento-descongelamento superiores, tais como glicóis.

[0021] Quando usadas como aditivo melhorador de descongelamento livre, as polihidroxi-diaminas são adicionadas tardiamente à formulação (p.ex., durante a fase de descarga do processo de manufatura, descrito abaixo). Nesta concretização, a polihidroxi-diamina funciona primariamente como um estabilizante de congelamento-descongelamento e secundariamente como um neutralizante para juste final do pH.

[0022] Uma estabilidade de congelamento-descongelamento particularmente melhorada é observada incorporando um composto de fórmula I no qual $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{OH}$. Adicionalmente, tintas e revestimentos contendo compostos de fórmula I onde $R^1 = R^2 = \text{CH}_2\text{OH}$, em geral, exibem valores de pH equilibrados mais altos (cerca de 0,1-0,2 unidades de pH mais altas que sem a pós-adição), conduzindo a uma maior estabilidade de congelamento-descongelamento.

[0023] Em algumas concretizações, os compostos de fórmula I poderão ser usados em combinação com outros aditivos para congelamento-descongelamento para adicionalmente melhorar a estabilidade de uma formulação. Co-aditivos para esta concretização de combinação incluem, por exemplo, os estabilizantes de congelamento-descongelamento divulgados na publicação de patente internacional PCT WO 2009/091592, que é aqui integralmente incorporada por referência. Co-aditivos preferidos incluem compostos triesterilfenólicos tendo a

seguinte fórmula A:



(A)

onde n é 6-60, alternativamente 8-50, alternativamente 8-25. Em algumas concretizações, a razão do composto de fórmula I para o agente de congelamento-descongelamento co-aditivo, tal como compostos da fórmula A, poderá ser entre cerca de 10:1 e cerca de 1:1, alternativamente entre 6:1 e 2:1. Caso o composto de fórmula I também seja incluído na formulação como neutralizante, conforme descrito acima, então a quantidade do composto usado como neutralizante não é calculado pelas razões acima.

[0024] Em um aspecto adicional, a invenção provê uma tinta ou revestimento base aquosa na qual um composto de fórmula I estará presente como um agente neutralizante e/ou um agente estabilizante para congelamento-descongelamento. A tinta ou revestimento é usada para prover uma barreira protetora e/ou decorativa em superfícies residenciais e industriais, tais como pisos, automóveis, exteriores e interiores de casas, e outras edificações. De acordo com este aspecto da invenção, a formulação de tinta ou revestimento, adicionalmente a compreender um composto de fórmula I, também compreenderá um ligante, um pigmento, e um portador.

[0025] Pigmentos são incluídos para prover a desejada cor ao material revestido final e também poderá ser usado para prover massa à tinta ou revestimento. Conquanto múltiplos

pigmentos possam ser usados em tintas e revestimentos de uso final, às vezes apenas um pigmento branco, tal como óxido de zinco e/ou óxido de titânio, é adicionado nos estágios iniciais da formação da formulação. Quaisquer outros pigmentos desejados de diversas cores (incluindo mais pigmento branco) poderão ser opcionalmente adicionados em estágios mais avançados, ou após a formulação estar formada.

[0026] Os pigmentos poderão ser orgânicos ou inorgânicos. Exemplos de pigmentos poderão incluir, mas não estão limitados a, dióxido de titânio, argila de caulim, argila de caulim calcinada, negro-de-fumo, óxido de ferro negro, óxido de ferro amarelo, pigmentos vermelhos orgânicos, incluindo vermelho de quinacridona e vermelhos azo metalizados e não metalizados (p.ex., litóis, rubina de litol, vermelho de toluidina, vermelho de naftol), azul de ftalocianina, verde de ftalocianina, amarelo de mono- e di-arilida, amarelo de benzimidazolona, amarelo heterocíclico, magenta de quinacridona, violeta de quinacridona, e assemelhados, e quaisquer combinações destes.

[0027] Ligantes estão incluídos nas formulações de tintas e revestimentos de maneira a proverem um reticulado no qual as partículas de pigmento sejam dispersas e suspensas. Ligantes ligam as partículas de pigmento entre si e provêm a integridade e a adesão da película de tinta ou revestimento. Geralmente, existem duas classes de ligantes: ligantes de látex, que são usados em formulações base aquosa, e ligantes base alquila, que são usados em formulações não aquosas, no final resultando em tintas e revestimentos de látex e tintas e revestimentos alquídicos, respectivamente.

[0028] Em formulações de tintas e revestimentos baseadas em látex, os ligantes são tipicamente preparados por polimerização em emulsão aquosa iniciada por radical livre de

uma mistura de monômeros contendo acrilato de alquila (acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, e/ou acrilato de 2-etilhexila), metacrilato de alquila, álcool/acetato de vinila, estireno, e/ou acrilonitrila e monômeros tipo etileno. A quantidade de ligante nas formulações da invenção poderá ser a quantidade convencionalmente usada em formulações de tintas e revestimentos. Como exemplos não limitativos, a quantidade de sólidos de ligante poderá ser de cerca de 2% a cerca de 75%, alternativamente de cerca de 5% a cerca de 65%, ou alternativamente de cerca de 20% a cerca de 55% em peso, com base no peso total da formulação.

[0029] As formulações também contêm um portador no qual os ingredientes da formulação são dissolvidos, dispersos, e/ou suspensos. Nas formulações base aquosa da invenção, o portador é geralmente água, apesar de que soluções base água tais como misturas de água-álcool e assemelhados também poderão ser usados. O portador aquoso geralmente perfaz o balanço da formulação, após todos os outros ingredientes terem sido levados em conta.

[0030] Outros aditivos poderão ser incluídos nas formulações de tintas e revestimentos além dos polihidroxi-diaminas, pigmentos, ligantes e portadores discutidos acima. Esses incluem, mas não estão limitados a, agentes de nivelamento e tensoativos, espessantes, modificadores de reologia, co-solventes, tais como glicóis, incluindo propileno glicol ou etileno glicol, inibidores de corrosão, anti-espumantes, co-dispersantes, compostos de aminoálcool adicionais, e biocidas.

[0031] As formulações de tintas e revestimentos da invenção poderão ser manufaturadas por técnicas de manufatura convencionais, que são bem conhecidas daqueles entendidos no

assunto. Tipicamente, as formulações são manufaturadas por um processo de duas etapas. Primeiro, uma fase de dispersão, comumente referida como a fase de moagem, é preparada misturando os pigmentos secos com outros componentes da fase de moagem, incluindo a maioria dos materiais de formulação em pó sólidos, sob constante agitação com alto cisalhamento de maneira a prover uma mistura de alta viscosidade e altos sólidos. Esta parte do processo é projetada de maneira a efetivamente umectar e desaglomerar os pigmentos secos e estabilizá-los em uma dispersão aquosa.

[0032] A segunda etapa do processo de manufatura de tinta é comumente referida como a fase de descarga ("letdown") ou diluição ("thindown"), uma vez que o moído viscoso é diluído com o restante dos componentes da formulação, que é geralmente menos viscoso que a mistura moída. Tipicamente, os ligantes, quaisquer pigmentos pré-dispersos, e quaisquer outros materiais de tintas que possam requerer misturação e talvez cisalhamento moderado, são incorporados durante a fase de descarga. A fase de descarga poderá ser efetuada ou sequencialmente adicionando os componentes de descarga a um vaso contendo a mistura moída, ou adicionando a mistura moída a um vaso contendo uma pré-mistura das resinas de látex e outros componentes de descarga. Em qualquer dos casos, é necessária agitação constante, apesar de que a aplicação de alto cisalhamento não é requerida. Os compostos da fórmula I da invenção são tipicamente adicionados à formulação em um ou mais de três locais diferentes no processo de manufatura: à dispersão de pigmento, à dispersão de ligante, e/ou em uma adição final à formulação de tinta.

[0033] Quando usado primariamente como um neutralizante, a quantidade empregada é determinada com base no pH desejado para a formulação. Tipicamente, uma quantidade do componente

é adicionada de maneira a prover um pH final na faixa de cerca de 8 a 10, mais preferivelmente de cerca de 8,5 a 9,5. Quando usado primariamente como um aditivo para congelamento-descongelamento, a quantidade de composto de polihidroxi-diamina é, em algumas concretizações, de cerca de 0,01 a cerca de 5%, com base no peso total da formulação. Em concretizações adicionais, a quantidade é entre cerca de 0,01 e cerca de 2.

[0034] Em um aspecto adicional, a invenção provê um método para reduzir o teor de composto orgânico volátil de uma tinta ou revestimento base aquoso que contenha um ligante, um portador, e um pigmento. O método compreende usar como agente neutralizante e/ou estabilizante de congelamento-descongelamento uma quantidade eficaz de um composto de fórmula I. Conforme observado acima, uma quantidade eficaz é a quantidade requerida para prover um pH de cerca de 8 a 10, preferivelmente 8,5 a 9,5, na formulação de tinta ou revestimento.

[0035] Em ainda um aspecto adicional, o composto de fórmula I poderá ser usado como endurecedor para revestimentos de epóxi e foi descoberto que ele melhora a adesão de revestimentos de epóxi ligados por fusão (FBE) a substratos metálicos em FBE fundidos em temperatura padrão e baixa. Portanto, de acordo com um aspecto da invenção, é provida uma resina curável que compreende 35 a 90% em peso de uma resina epóxi e 0,1 a 35% em peso de um composto de fórmula I, com base no peso total da formulação de resina.

[0036] Os compostos de fórmula I poderão também permitir que formuladores usem temperaturas de aplicação mais baixas devido a pontos de fusão mais baixos destes endurecedores relativamente a endurecedores altamente cristalinos. Os compostos de polihidroxi-diamina poderão adicionalmente

permitir resistência aumentada ao desligamento ("disbondemnt") catódico (CD) e prover revestimentos de FBE tenacificados.

[0037] Sistemas de resinas epóxi duráveis poderão ser formados misturando pelo menos uma resina epóxi, a polihidroxi-diamina descrita acima, bem como, opcionalmente, outros endurecedores, agentes tenacificantes, retardantes de chamas, cargas e outros aditivos conhecidos e usados por aqueles medianamente entendidos no assunto. O sistema de resina epóxi curável poderá então ser curado, por exemplo, sem limitação e dependente do tipo particular de resina epóxi usado e sua aplicação pretendida, por exposição a temperaturas elevadas, exposição a luz ultravioleta, etc.

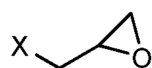
[0038] Conforme é familiar e bem dentro da capacidade daqueles medianamente entendidos no assunto, quantidades até a quantidade estequiométrica do endurecedor de polihidroxi-diamina, relativamente à resina epóxi, são consideradas "quantidades eficazes" de acordo com a presente invenção. Mais particularmente, a quantidade estequiométrica do endurecedor de polihidroxi-diamina é calculada adicionando entre si o número de equivalentes com base no peso por grupo NH- deslocável na polihidroxi-diamina utilizada. Geralmente, conforme também é entendido por aqueles medianamente entendidos no assunto, uma quantidade menor de endurecedor de polihidroxi-diamina de peso molecular mais alto será requerida que de um endurecedor de polihidroxi-diamina de peso molecular mais baixo.

[0039] Os diamino álcoois poderão ser usados com qualquer tipo de resina epóxi, o que significa que, conforme o termo é usado aqui, compostos contendo um ou mais grupos oxirano ($-C_2H_3O$) reativos, referidos aqui como "grupos epóxi" ou "funcionalidade epóxi". Resinas epóxi adequadas incluem

aqueles compostos contendo pelo menos um grupo epóxi vicinal. A resina epóxi poderá ser saturada ou insaturada, alifática, cicloalifática, aromática ou heterocíclica, e poderá ser substituída. A resina epóxi também poderá ser monomérica ou polimérica.

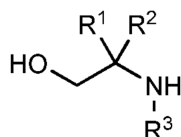
[0040] Mais particularmente, resinas epóxi adequadas para uso de acordo com a presente invenção incluem, por exemplo, sem limitação, epóxidos cicloalifáticos (acíclicos), epóxidos cicloalifáticos modificados com glicóis, resinas de novolac epóxi fenólicas, resinas epóxi monofuncionais (de poliepóxi), resinas epóxi baseadas em bisfenol A, e resinas epóxi baseadas em bisfenol F, dentre outras, bem como misturas destas. Estes materiais poderão ser usados com outros endurecedores e/ou sistemas de catalisadores dependendo da aplicação. O material também poderá ser usado como "endurecedor modificador" ou prepolímero, reagindo-o, inicialmente com LER (resina epóxi líquida) e então usando o produto de reação na formulação de resina epóxi final.

[0041] Em ainda um outro aspecto, a invenção provê um composto de epóxido de fórmula (III):



(III)

onde X é um grupo de saída, com dois ou mais equivalentes de um composto de aminoálcool de fórmula (II):



(II)

onde R¹, R², e R³ são conforme definidos acima, de maneira a prover um composto de fórmula I ou sal destes.

[0042] Grupos de saída adequados, X, nos compostos de

fórmula (III) incluem halogênios, mesilato ou tosilato. Preferido é Cl.

[0043] A reação entre o epóxido de fórmula (III) e o aminoálcool de fórmula (II) é realizada pura ou em um solvente. Exemplos não limitativos de solventes adequados incluem água e álcoois tais como metanol ou etanol. A reação é altamente exotérmica e poderá ser mais prontamente controlada aquecendo ao refluxo. Uma vez tendo a reação alcançado o desejado nível de conclusão, uma base, tal como NaOH, é adicionada de maneira a converter quaisquer sais ácidos do composto no composto neutro. Um tratamento convencional poderá ser usado para isolar o composto desejado, tal como cristalização, filtração, destilação, evaporação, e/ou cromatografia.

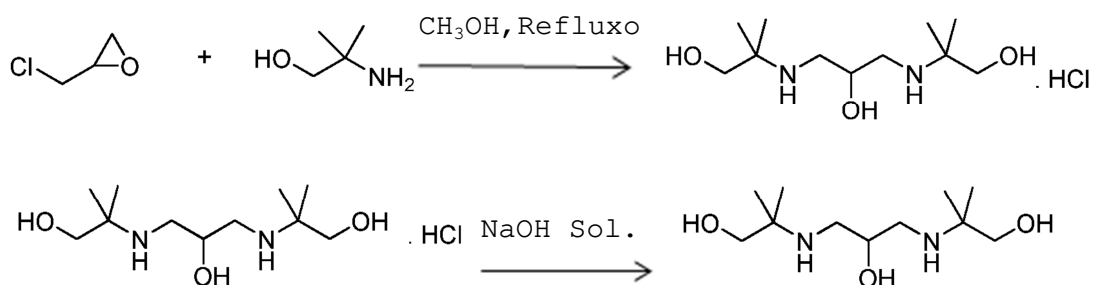
[0044] O termo "alquila" conforme usado aqui, significa um hidrocarboneto de cadeia linear ou ramificada contendo o número indicado de átomos de carbono. Caso nenhum número seja indicado, então o alquila contém 1 a 6 átomos de carbono. Exemplos representativos de alquilas incluem, mas não estão limitados a, metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, sec-butila, iso-butila, ter-butila, n-pentila, siopentila, neopentila e n-hexila.

[0045] Os seguintes exemplos são ilustrativos da invenção, mas não são pretendidos como limitativos da sua abrangência. Salvo indicação em contrário, razões, percentagens, partes e assemelhados usados aqui são em peso.

EXEMPLOS

Exemplo 1

Síntese de 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)diimino)bis(2-metil-1-propanol) (1):



[0046] Um frasco de fundo redondo de 3 gargalos equipado com uma barra de agitação, funil gotejador, condensador e saída de nitrogênio, é carregado com 52,3 g (0,56 mol) de 2-amino-2-metil-1-propanol (usado como uma solução aquosa a 95%). A esta solução incolor é adicionada epiclorohidrina (22 mL, 0,28 mol), gota a gota através de um funil de adição à temperatura ambiente. A mistura de reação é agitada e após a completa adição da epiclorohidrina e agitação constante durante cerca de 5 minutos, é observada uma grande exotermia. A solução incolor torna-se um material amarelo pálido viscoso. Neste ponto a agitação é interrompida e aproximadamente 200 mL de metanol são adicionados à mistura para reduzir a viscosidade do material e para prosseguir com a agitação. O conteúdo do frasco é refluxado durante 6-10 h até o desaparecimento dos materiais de partida.

[0047] A reação é interrompida e excesso de metanol é removido por evaporação rotativa. O material resultante é dissolvido em solução de hidróxido de sódio/metanol. A solução amarela transparente torna-se turva e, após alguns minutos, um sólido branco irrompe da solução. Este sólido branco coletado é o sal cloreto de sódio formado durante a reação ácido base. O sal é separado da solução por filtração gravitacional e a solução de metanol é secada sobre sulfato de magnésio anidro e filtrada. O solvente é removido por evaporação rotativa e um sólido amarelo irrompe uma vez

removido todo o solvente. O sólido amarelo é recristalizado em metanol e o sólido branco resultante é secado ao ar seguido de secagem sob vácuo a 60°C durante 5 h. Aproximadamente 39,2 g (60%) do composto desejado 1 são obtidos após secagem sob vácuo. A análise de GC indica >99% de pureza. NMR de H^1 (MeOD- d_4): δ 1,05 (amplo s, 12H), δ 2,53-2,60 (m, 4H) e δ 3,26-3,35 (m, 4H), δ 3,72 (m, 1H). NMR de C^{13} (MeOD- d_4): δ 33,3, 33,9, 57,4, 65,0, 79,1 e 81,2 ppm. CI-MS: $[MH]^+$ m/z: 235. O ponto de fusão do sólido é de 118-121°C.

Exemplo 2

Síntese de 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)diimino)bis(2-hidroxi-1,3-propanodiol) (2)

[0048] Um frasco de 250 mL de fundo redondo de 3 gargalos equipado com uma barra de agitação, funil gotejador, condensador e saída de nitrogênio, é carregado com 2-amino-2-(hidroximetil)propano-1,3-diol (50,0 g, 0,413 mol) e dissolvido em metanol (30 mL). A pasta é aquecida até que todo o triol dissolva. A esta solução incolor é adicionada epiclorohidrina (19,0 g, 0,205 mol), gota a gota através de um funil de adição à temperatura ambiente. A mistura de reação é agitada e, após a completa adição da epiclorohidrina e agitação constante durante cerca de 5 minutos, é observada uma ligeira exotermia. O conteúdo do frasco é refluxado durante 12 h até o desaparecimento da epiclorohidrina. Neste ponto a reação é interrompida e excesso de metanol é removido por evaporação rotativa. O material resultante é altamente viscoso. O material é dissolvido em metanol e a este é adicionada solução de hidróxido de sódio/metanol. A solução incolor transparente torna-se turva e após alguns minutos um sólido branco irrompe da solução. Este sólido branco coletado é o sal cloreto de sódio formado durante a reação ácido base. O sal é separado da solução por filtração gravitacional. O

filtrado é mantido à temperatura ambiente durante 30 minutos adicionais para permitir que cloreto de sódio adicional não removido após a primeira filtração irrompa da solução. A solução de metanol resultante é secada sobre sulfato de magnésio anidro e filtrada. O solvente é removido por evaporação rotativa e é obtido um material branco molhado. O material é secado ao ar seguido de secagem sob vácuo a 60°C durante 5 h. Aproximadamente 44 g (72%) do composto desejado 2 são obtidos após secagem sob vácuo. O produto desejado é confirmado por NMR e HPLC-MS. NMR de C^{13} (MeOD- d_4): δ 56,5, 71,0, 72,7 e 82,2 ppm. LC-MS:[MH]⁺ m/z: 299. Os picos extra no NMR em 68,0 e 74,8 ppm correspondem a triol de partida residual permanecendo na mistura.

Exemplo 3

[0049] Síntese de 2,2'-(3-hidroxiopropano-1,3-diil)-bis(azanodi-il)bis(2-metilpropano-1,3-diol) (3)

[0050] Um frasco de 500 mL de fundo redondo de 3 gargalos equipado com uma barra de agitação, funil gotejador, condensador e saída de nitrogênio, é carregado com 2-amino-2-metilpropano-1,3-diol (60,0 g, 0,571 mol) e dissolvido em água (70 mL). A mistura é agitada até que uma solução límpida seja obtida. A esta solução incolor é adicionada epiclorohidrina (25,0 g, 0,272 mol), gota a gota através de um funil de adição à temperatura ambiente. A mistura de reação é agitada e, após a completa adição da epiclorohidrina e agitação constante, é observada uma exotermia. O conteúdo do frasco é refluxado durante 12 h até o desaparecimento da epiclorohidrina. Neste ponto a reação é interrompida e excesso de metanol é removido por evaporação rotativa. O material resultante é altamente viscoso.

[0051] O material é dissolvido em metanol e a este é adicionada solução de hidróxido de sódio/metanol. A solução

incolor transparente torna-se turva e após alguns minutos um sólido branco irrompe da solução (o sal cloreto de sódio formado durante a reação ácido base). O sal é separado da solução por filtração gravitacional. O filtrado é mantido à temperatura ambiente durante 30 minutos adicionais para permitir que cloreto de sódio adicional não removido após a primeira filtração irrompa da solução. A solução de metanol resultante é secada sobre sulfato de magnésio anidro e filtrada. O solvente é removido por evaporação rotativa e é obtido um material branco molhado. Este é secado ao ar seguido secagem sob vácuo a 60°C durante 6 h. Aproximadamente 54,3 g (74%) do composto desejado 3 são obtidos após secagem sob vácuo. O produto desejado é confirmado por HPLC-MS, LC-MS: [mH]⁺ m/z: 269.

Exemplo 4

Eficácia como Amina Co-Dispersante, Neutralizante

[0052] O composto do exemplo 1 é testado como uma amina co-dispersante, neutralizante e comparada relativamente com neutralizantes comerciais em uma formulação de látex semi-brilho, base aquosa. Os neutralizantes comparativos são 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP); 2-amino-2-etil-1,3-propanodiol (AEPD); N-butil-dietanolamina (NBDA).

[0053] A formulação de tinta na qual os compostos são testados é um material semi-brilho baseado em látex contendo:

[0054] Pigmentos tais como dióxido de titânio (p.ex., TIPURE[®] R942 da DuPont) e carbonato de cálcio moído (p.ex., OMYACARB[®] UF da Omya, Inc.) (total de ambos os pigmentos 20-25%).

[0055] Ligantes, tais como UCAR^{MR} Latex 379 e 6030 da The Dow Chemical Company (total de ambos os ligantes 40-45%).

[0056] Espessantes e modificadores de reologia tais como hidroxietilcelulose (p.ex., CELLOSIZ^{MR} HEC da Dow) e agente

espesante associativo não iônico /polietileno uretano hidrofobicamente modificado livre de solvente •HEUR (ACRYSOL^{MR} RM-5000 da Rohm and Haas) (total de ambos os espessantes 3-5%).

Neutralizante ou amina tal como AMP (comparativo) ou composto 1 (inventivo) (0,2-2%)

[0057] Os pH, tamanho de partícula, opacidade de película, e VOC das formulações contendo os diversos compostos testados são determinados conforme segue:

[0058] Propriedades Óticas de Revestimento (Opacidade e Brilho). Opacidade, brilho a 20, 60 e 85° e cor das películas secas são medidos usando um robô de cor/brilho/espessura automatizado baseado em um módulo Symyx XCM. A cor é medida usando uma esfera integradora Ocean Optics ISP-REF com abertura de amostragem de 0,4" conectada por um cabo de fibra ótica a um Espectrômetro Ocean Optics USB 4000. Medições são realizadas com iluminação D65. Esta aparelhagem está localizada no braço esquerdo de um Symyx Core Module Robot que possibilita que o colorímetro seja deslocado sobre a amostra em múltiplos locais. Para estes estudos, medições são feitas em três áreas separadas em ambas as partes preta e branca de cada papel Leneta. O brilho é medido usando um BYK micro-Tri-gloss Meter. Este instrumento é ligado ao braço direito do Symyx Core Module Robot, juntamente com um fixador de placa usado para deslocar as amostras do alojamento de amostras BenchCel para o deque do Module. O brilho é medido em três diferentes pontos nos revestimentos sobre ambas as partes branca e preta do papel Leneta.

[0059] Análise do tamanho de Partícula. A distribuição de tamanho de partícula nas formulações é medida usando um Beckman Coulter LS-230 Particle Size Analyzer usando um Micro-Volume Accessory. Uma gota da formulação é adicionada a

aproximadamente 20 mL de água deionizada e é bem sacudida. A solução diluída é então adicionada gota a gota ao acessório de micro-volume por pipeta até que a leitura de absorvância seja de pelo menos 8%. A amostra é agitada continuamente durante a medição. Tamanhos de partícula de 0,004 a 2000 micra poderão ser detectados. A distribuição de tamanho de partícula de um padrão de granada com tamanho de partícula nominal de 35 micra é medida como sendo de 36 ± 15 micra.

[0060] Medições de pH. O pH da formulação é medido usando um medidor de pH Fisher Scientific Accurnet 15, equipado com um eletrodo de pH combinado ThermoElectron Orion 9203BN. Tampões de pH comerciais são usados para calibrar o equipamento antes de cada uso. Os valores reportados são a média de três leituras separadas em cada formulação, a sonda sendo limpa com água DI entre cada medição.

[0061] Teor de Orgânicos Voláteis (VOC). O VOC poderá ser medido conforme segue. As amins são pesadas em uma panela e mantidas em uma estufa durante 1 h a 105-110°C. A perda percentual de peso é reportada como o VOC, corrigida para o teor de água na amostra que poderá ser medido por Karl Fisher Titration. A contribuição do VOC de apenas as amins puras é medida usando este ensaio. Em uma formulação de tinta, a amina poderá estar na forma de um sal neutralizado e poderá exibir volatilidade mais baixa.

[0062] Outro ensaio para determinar VOC é pelo método de GC. De acordo com este método, 280°C é usado como corte para determinar quais os materiais que são do VOC. Componentes individuais são injetados no GC para observar seu tempo de retenção. O tempo de retenção dos materiais é anotado com relação a um marcador com um ponto de ebulição conhecido de 380°C. Materiais que eluam antes do marcador no GC são considerados VOC e aqueles retidos além do marcador na coluna

de GC não são considerados VOC. Condições de GC típicas incluem: Coluna DB-5, Temp. inicial: 75°C, tempo inicial: 1 min., Temp. final: 280°C, tempo final: 5 min., taxa: 10°C/min. Temp. de Entrada Anterior: 250°C e Temp. de Detector Anterior: 280°C.

[0063] Os dados são mostrados na tabela 1

Tabela 1

Composto	pH da Formulação	Tamanho de Partícula	Opacidade da Película	Brilho	Tempo de Retenção GC (min)	VOC do Material
Comp. 1 ¹	9,1	0,610	97,6	28,4	22,88	2,4%
AMP ²	9,1	0,617	97,3	30,0	5,56	100%
NBDA ²	9,0	0,622	97,1	30,3	15,30	21%
AEPD ²	9,0	0,620	97,7	31,2	11,72	9,1%
Marcador	-	-	-	-	19,30	-

¹ Composto da invenção preparado conforme descrito no exemplo 1.

² Neutralizante comparativo

[0064] Conforme poderá ser visto dos resultados, o composto 1 desempenha comparavelmente com os produtos comerciais AMP, NBDA, e AEPD, alcançando boa co-dispersão do pigmento (conforme representado pela análise de tamanho de partícula) que se traduz em boas medições de opacidade e brilho de película. Adicionalmente, o composto 1 possui nenhum ou pouco material de VOC de acordo com ambos os ensaios usados. O composto 1 também apresenta odor negligenciável, atendendo assim aos problemas com alguns neutralizantes conhecidos em formulações de tinta de baixo VOC.

Exemplo 5

Estudo de Avaliação de Congelamento-Descongelamento em uma Tinta de Semi-Brilho de Baixo VOC

[0065] A tabela 2 provê os dados da avaliação de compostos da invenção como melhoradores de estabilidade em congelamento-descongelamento. As formulações 1 e 2 na tabela

referem-se à invenção.

As abreviações usadas são conforme segue.

[0066] Comp. 2 = composto da invenção preparado conforme descrito no exemplo 2 acima

[0067] KU = medição de viscosidade reportada em unidades Krebs

[0068] ICI = medição de viscosidade com alto cisalhamento

[0069] Acrysol^{MR} RM-5000: modificador de reologia de uretano não iônico

[0070] Acrysol RM-895: modificador de reologia não iônico

[0071] FT-100 se refere a um tensoativo de congelamento descongelamento comercialmente disponível da Rhodia como RHODOLINE[®] FT 100

[0072] BOPS: baseado em sólidos de polímero

[0073] p RM total: quantidade total de modificador de reologia

[0074] Strodex TH 100/A-34 é um tensoativo vendido pela Hercules

[0075] Na = material contém sólidos, portanto a viscosidade não pode ser medida

Tabela 2

ID Tinta	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
ID Polímero	polímero acrílico	polímero acrílico	polímero acrílico	polímero acrílico
Insoativo de Moagem	rodex TH-100/A-34	rodex TH-100/A-34	rodex TH-100/A-34	rodex TH-100/A-34
Neutralizante	NBDA	NBDA	NBDA	AEPD
q Neutralizante (lb/100 gal)	4,1	4,1	4,1	3,06
Pós-Adc	87% FT100 (BOPS)	87% FT100 + 2,3% Comp.2 (BOPS)	87% FT100 + 4,6% Comp.2 (BOPS)	87% FT100 (BOPS)
Peso Pós-Adição (lb/100 gal)	FT (2,16)	FT (2,16), PHDA (5,0)	FT (2,16), PHDA (10,0)	FT (2,16)
Optifilm%	3	3	3	3
Formador de ICI	Acrysol RM-5000	Acrysol RM-5000	Acrysol RM-5000	Acrysol RM-5000
so de Formador de ICI (lb/100gal)	40	40	40	40
Formador de KU	Acrysol RM-895	Acrysol RM-895	Acrysol RM-895	Acrysol RM-895
so de Formador de KU (lb/100 gal)	3,0	3,0	3,0	3,0
p. RM Total	43	43	43	43

[0077]

ID Tinta	Formulação 1	Formulação 2	Formulação 3	Formulação 4
KU Inicial	96	94	94	96
ICI Inicial	1,3	1,3	1,3	1,40
pH Inicial	8,80	8,98	9,05	8,80

KU Equil.	98	96	96	100
ICI Equil.	1,3	1,3	1,3	1,4
pH Equil.	8,83	9,06	9,13	8,85
Δ KU	2	2	2	4
KU ½ pt (Int.)	99	97	98	101
Congelamento-Descongelação				
Ciclo 1 (KU)	>140	114	111	>140
Ciclo 2 (KU)	>140	116	112	>140
Ciclo 3 (KU)	>140	115	107	>140
Ciclo 4 (KU)	>140	117	110	>140
Ciclo 5 (KU)	>140	119	108	>140
Δ KU Máx.	na	19,2	11,6	na

[0078] As formulações 2 e 3 ambas contêm o composto 2 (da invenção) como pós-adição. Observa-se apenas um ganho ligeiro/moderado na viscosidade destas formulações em seguida aos ciclos de congelamento descongelamento. Em contrapartida, as formulações inventivas 1 e 4 apresentam viscosidade extremamente alta acima de 140 KU.

Exemplo 6

Formulação de Epóxi

[0079] É preparada uma formulação de revestimento em pó de epóxi ligado por fusão (FBE) formulando DER 664UE (uma resina baseada em bisfenol A); DEH 82 (um reticulante base de grupo hidroxila contendo bisfenol A); Epikure 1010 (conversor de revestimento em pó de epóxi de cura ultra-rápida); Vansil W 20 (metassilicato de cálcio; carga de reforço); Modaflow Powder III (aditivo intensificador de fluxo); e composto 3 (vide exemplo 3). O revestimento em pó de FBE é aplicado, usando um leito fluidizante, ou uma barra aquecida e painéis a 232°C e curado em uma estufa a 232°C durante 2 minutos. Após curar, as barras e painéis são extintos com água de bica à temperatura ambiente. As espessuras finais dos revestimentos são de 15 mils. A tabela 3 abaixo sumariza os dados de desligamento catódico (CD) para formulações tratadas com o composto 3 (inventivo) em comparação com uma formulação não tratada (controle).

[0080] No ensaio de CD, amostras revestidas são expostas a uma solução de NaCl a 3% durante diversos dias (de 7-28 dias) de maneira a reproduzir condições corrosivas. O revestimento é então delaminado manualmente por movimento de alavancagem com uma lâmina. O desempenho de adesão é atribuído pelo tamanho da área não delaminada.

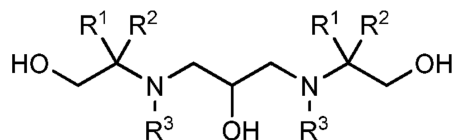
Tabela 3. Tempo até falha no ensaio de CD 7 dias a 65°C e ~3,5 v

	Controle Sem aditivos	Cmpd 3
Delaminação em mm	11	6 (45% de melhoramento em CD)

[0081] Conquanto a invenção tenha sido descrita acima de acordo com suas concretizações preferidas, esta poderá ser modificada dentro do espírito e da abrangência deste descritivo. Daí pretende-se que este pedido cubra quaisquer variações, usos ou adaptações da invenção usando os princípios gerais divulgados aqui. Ademais, o pedido pretende cobrir tais desvios do presente descritivo na medida em que caiam dentro da prática conhecida ou costumeira na técnica à qual esta invenção pertence e que caiam dentro dos limites das seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto, caracterizado pelo fato de ser representado pela fórmula:



ou sal deste, sendo que R^1 e R^2 são, independentemente em cada ocorrência alquila C_1-C_6 ; e R^3 é independentemente em cada ocorrência H ou alquila C_1-C_6 .

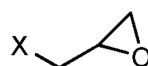
2. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de R^1 em cada ocorrência ser alquila C_1-C_3 .

3. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de R^2 em cada ocorrência ser alquila C_1-C_3 .

4. Composto, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de R^3 em cada ocorrência ser H.

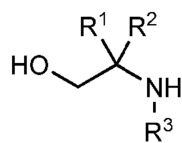
5. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser 2,2'-((2-hidroxitrimetileno)-diimino)bis(2-metil-1-propanol).

6. Método para fazer um composto, conforme definido em qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, o método sendo caracterizado pelo fato de compreender: reagir um composto de epóxido de fórmula (III):



(III)

onde X é um grupo de saída, com dois ou mais equivalentes de um composto de aminoálcool de fórmula (II):



(II)

para prover o referido composto.