

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

(21) **PI0621176-3 A2**

(22) Data de Depósito: 08/11/2006
(43) Data da Publicação: 06/12/2011
(RPI 2135)



(51) *Int.Cl.:*
C09D 133/04
C08G 63/91

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MONÔMERO ACILATO (ALFA), β INSATURADO REATIVO, ACILATO (ALFA), β INSATURADO REATIVO, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UV, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV, E REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MONÔMERO ACILATO α , β INSATURADO REATIVO, ACILATO α , β INSATURADO REATIVO, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UV, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV, E REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV. A presente invenção refere-se a novas composições de (met)acrilato, sua preparação e seu uso em aplicações curáveis por luz ultravioleta tais como revestimentos, tintas e adesivos.

(30) Prioridade Unionista: 04/01/2006 US 60/756,147

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

(72) Inventor(es): Jerry E. White, Jim D. Earls, Mike B. McIntosh, Peter S. Martin, Richard M. Wehmeyer

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006043689 de 08/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/081429de 19/07/2007

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MONÔMERO ACILATO α,β INSATURADO REATIVO, ACILATO α,β INSATURADO REATIVO, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UV, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV, E REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV".

De modo geral a presente invenção refere-se a novas composições de monômero de (met)acrilato reativo e processos usados para preparar tais composições. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a tais composições de monômero reativo que derivam de fontes renováveis de matéria-prima tais como óleos vegetais ou de sementes insaturados. Ainda mais particularmente, a presente invenção refere-se a tais composições de monômero reativo que contêm pelo menos uma parcela de amida, uma parcela de éster ou uma parcela de triglicéride. A presente invenção refere-se também ao uso de tais composições de monômero reativo para preparar revestimentos, particularmente revestimentos curáveis e especialmente revestimentos curáveis por luz ultravioleta (UV). As composições de monômero reativo também podem ser usadas para preparar composições adesivas ou composições vedantes.

Composições ou resinas de acrilatos convencionais tais como resinas de epóxi acrilato evidenciam um número de defeitos quando usadas em aplicações de revestimentos curáveis por UV. Os revestimentos curados por UV resultantes tendem a ser quebradiços em vez de flexíveis e carecem de aderência adequada aos substratos revestidos para a maior parte, se não todas, as aplicações desejadas. Os técnicos treinados compreendem que teste de impacto, tal como aquele abaixo detalhado, provê uma indicação de flexibilidade e aderência de revestimento. Mais particularmente, a falta de delaminação de revestimento após teste de impacto indica pelo menos aderência mínima aceitável. Se um exame de um revestimento ou película após teste de impacto revela

poucas, preferivelmente nenhuma, fraturas visíveis, técnicos treinados vêem o revestimento ou película como tendo pelo menos flexibilidade mínima aceitável. Além disso, resinas de acrilatos convencionais, especialmente

5 resinas de epóxi acrilato, têm uma viscosidade não diluída em excesso de 4,0 Pascal.segundo (Pa.s) (4.000 centipoise (cps)). A fim de usar tais resinas, por exemplo, em revestimentos curáveis por UV, deve-se

10 adicionar um diluente tal como diacrilato de tri(propileno glicol) para reduzir a viscosidade da composição de revestimento até uma viscosidade de revestimento prática em temperatura ambiente (nominalmente 25°C) de não mais que 4,0 Pa.s (4.000 cps) e preferivelmente de não mais que 2,5 Pa.s (2500 cps).

15 Aqueles que usam monômeros reativos ou composições de monômeros reativos, especialmente aqueles que usam tais monômeros ou composições de monômeros em composições curáveis por UV, desejam monômeros reativos que possam ser usados com pouco ou, preferivelmente, nenhum diluente

20 mesmo quando a composição curável por UV incluir, por exemplo, até quarenta por cento em peso (40% em peso), baseado no peso total de revestimento, de um aditivo particulado sólido tal como um pigmento. Eles também desejam que tais composições produzam um revestimento

25 curado por UV com um melhoramento em pelo menos um dentre resistência ao impacto, dureza e resistência ao risco em relação aos revestimentos curados por UV preparados usando resinas de acrilatos convencionais tais como epóxi acrilato. Outras características desejáveis, porém

30 opcionais, incluem composições de revestimento que, quando curadas, produzam películas ou revestimento flexíveis, pf com melhoramentos em pelo menos um dentre resistência à umidade e resistência à mancha em relação às películas confeccionadas com os monômeros obteníveis

35 habitualmente.

A patente U.S. nº 3.713.864 divulga composições de tintas de impressão compreendendo um acrilato de óleo de soja

epoxidado, ou um derivado do mesmo, colorantes convencionais (por exemplo, um pigmento tal como Lithol Rubine (vermelho), amarelo de benzidina, azul de ftalocianina de tom verde, azul de ferro e negro de fumo e um sensibilizador de radiação (por exemplo, acetofenona ou benzofenona)). A patente U.S. nº 3.713.864 também divulga um método de impressão com tais composições de tinta que compreende expor a composição de tinta a uma quantidade de radiação actínica suficiente para polimerizar os constituintes poliméricos das composições de tinta até um estado não deslocado e substratos impressos resultantes preparados por tal método.

A patente U.S. nº 3.713.864 ensina a preparação de acrilatos de óleo de linhaça epoxidado ou de óleo de soja epoxidado na coluna 2, linha 54 até a coluna 3, linha 7. A preparação começa epoxidando óleo de linhaça ou óleo de soja usando um agente de epoxidação convencional tal como ácido peracético ou peróxido de hidrogênio. A acrilação do óleo epoxidado ocorre via, por exemplo, reação do óleo epoxidado com ácido acrílico numa temperatura de 100°C na presença de um inibidor de polimerização tal como fenotiazina. A patente U.S. nº 3.713.864 ensina também a reação de uma resina epóxi de epicloridrina/bisfenol A com ácido acrílico ou ácido metacrílico.

A patente U.S. nº 4.243.818 define "hidroformilação" na coluna 5, linhas 8-12 como a produção de aldeídos a partir de compostos insaturados por reação com hidrogênio e monóxido de carbono na presença de um catalisador. O composto insaturado preferido, pela coluna 5, linhas 36-38, é álcool oleílico, mas o álcool linoleílico ou álcool linolenílico também pode ser usado como o composto insaturado. Na coluna 9, linhas 52-58, a patente U.S. nº 4.243.818 ensina o uso de um haleto de ácido tal como cloreto de acrilóila para converter os álcoois em seus ésteres insaturados correspondentes (por exemplo um acrilato ou um metacrilato).

A patente U.S. nº 4.128.600 divulga composições de resina

de cura dupla interpenetrante. Composições de resina curável contêm um diluente reativo sensível à radiação, um poliol saturado e um isocianato. A exposição da composição à radiação efetua a cura do diluente reativo.

5 A cura térmica subsequente forma ligações de uretano. De acordo com a coluna 3, linhas 38-44, o diluente reativo pode ser um polimetacrilato ou poliácrlato completamente substituído de um álcool polifuncional. Na coluna 5, linhas 10-13, a patente U.S. nº 4.128.600 estabelece

10 explicitamente que o diluente reativo não deve conter grupos funcionais hidroxila, amina, carboxila, amidas primárias e secundárias ou isocianato. Álcoois polifuncionais incluem, na coluna 5, linhas 43-46, formas normais e isoméricas de álcoois de nonila, decila,

15 undecila, dodecila, tridecila e tetradecila. Na coluna 18, linhas 43-45, a patente U.S. nº 4.128.600 define teste de dureza de lápis como uma indicação da "resistência ao risco do revestimento de resina com 9H sendo o mais duro e 6B sendo o mais mole".

20 A patente U.S. nº 4.626.582 discute compostos graxos substituídos com acriloximetila representados pela fórmula $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_m-((\text{Y})-\text{C}-(\text{Z}))-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ na qual m e n são números inteiros, n é maior que 3 a soma de m e n varia de 7 a 19; Y é hidrogênio, grupo metilol ou

25 acriloximetila; e um de X e Z é acriloximetila e o outro é selecionado de (a) $-\text{CN}$, (b) $-\text{C}(\text{O})-\text{NR}^1\text{R}^2$, (c) $-\text{C}(\text{O})-\text{OR}^3$, ou (d) $-\text{CH}_2-\text{NR}^4\text{R}^5$, sendo que R^1 , R^2 , R^3 são independentemente alquila inferior contanto que R^1 e R^2 possam juntos constituir um hidrocarboneto bivalente

30 tendo 4, 5 ou 6 carbonos alifáticos ou 3, 4 ou 5 átomos de carbono alifáticos e um grupo ou heteroátomo; R^4 é acila inferior; e R^5 é hidrogênio ou alquila inferior; contanto que quando X for acriloximetila, Y será hidrogênio. Pela coluna 2, linhas 9-14, tais compostos

35 podem ser usados na preparação de revestimento curáveis. A coluna 4, linhas 16-31 apresenta ensinamentos relativos à cura por radiação de tais revestimentos.

A patente U.S. nº 5.312.889 divulga na coluna 1, linhas 23-28 que "ácidos hidroxí graxos em óleos e gorduras naturais e seus derivados, ou ácidos hidroxí graxos ou ácidos amino graxos que podem ser produzidos a partir de

5 ácidos graxos reativos (por exemplo, ácido oléico, ácido linoleico) são particularmente apropriados para preparar produtos tecnicamente úteis, especialmente polímeros e plásticos". De acordo com a coluna 2, linhas 52-57, "resíduos de ácidos graxos contendo grupo amino... são

10 obtidos de ésteres de ácidos graxos insaturados, usando métodos químicos conhecidos, por exemplo através da adição na dupla ligação de um haleto de hidrogênio tal como ácido bromídrico e subsequente substituição nucleofílica de amônia pelo haleto".

15 Como declarado na coluna 1, linhas 12-21, a patente U.S. nº 6.174.948 refere-se a novas composições de emulsão ou látex contendo ou éter vinílico, éster vinílico ou éster acrílico de um monômero olefínico de cadeia longa derivado de óleos semi-secativos ou não secativos, um

20 processo para produzir os mesmos, e a utilidade de tais composições em revestimentos, adesivos, e tintas que não tenham essencialmente quaisquer componentes orgânicos voláteis (VOCs) e característica de aplicação melhorada e propriedades de desempenho. Na coluna 5, linhas 5-9

25 exemplos ilustrativos de óleos semi-secativos incluem óleo de açafrão, óleo de sementes de girassol, óleo de soja, e óleo de sementes de tabaco, e exemplos ilustrativos de óleos não secativos incluem óleo de semente de algodão, óleo de coco, óleo de colza, óleo de

30 rícino, e óleo de lesquerella. Na coluna 16, linhas 36-43, a patente U.S. nº 6.174.948 ensina que os materiais de partida preferidos incluem ésteres de vinila substituídos ou não substituídos de ácidos graxos, éteres de vinila de álcoois graxos, e acrilatos e acrilamidas de

35 álcoois graxos ou aminas graxas. Exemplos representativos de tais materiais de partida, sem limitação, incluem éster de vinila de ácido oléico, acrilato de oleila,

metacrilato de oleila, oleil acrilamida, oleil metacrilamida, e vinil oleil éter. O Exemplo 1 da patente U.S. nº 6.174.948 reage cloreto de metacrilato e álcool oleílico na presença de trietilamina para produzir metacrilato de oleila. O Exemplo 2 da patente U.S. nº 6.174.948 reproduz o Exemplo 1, mas substitui cloreto de acrilato por cloreto de metacrilato. O Exemplo 8 da patente U.S. nº 6.174.948 usa o acrilato de oleila do Exemplo 2 na formulação curável por UV.

10 A patente U.S. nº 6.245.829 discute composições curáveis por radiação compreendendo um éster carboxílico mono ou multivalente de um composto contendo grupo β -hidroxialquilamida, no qual o éster carboxílico deriva de um ácido carboxílico α,β etilenicamente insaturado. Tal
15 composição pode ser preparada reagindo uma β -hidroxialquilamida com um cloreto de ácido carboxílico insaturado, anidrido ou éster de acordo com a coluna 2, linhas 47-50. A coluna 3, linhas 42-48 observa que, após cura, os revestimentos preparados com tais composições
20 têm muitas propriedades desejadas tais como, por exemplo, boas propriedades químicas (resistência a solventes, ácidos, bases e à umidade), boas propriedades ópticas e aspecto, boas propriedades mecânicas (tais como dureza, flexibilidade, aderência, resistência à abrasão,
25 resistência e durabilidade), boa estabilidade térmica e boa capacidade de resistir às intempéries.

Tal como usado do começo ao fim deste relatório, as definições apresentadas neste parágrafo, em parágrafos posteriores ou em qualquer outro lugar no relatório, têm
30 significados a eles atribuídos onde primeiro forem definidos. Conseqüentemente, "alquila" significa uma parcela de hidrocarboneto alifático saturado, de cadeia normal ou ramificada mono ou multivalente tendo de um a 60 átomos de carbono (C_1 a C_{60}).

35 "Alquenila" significa uma parcela insaturada, de cadeia normal ou ramificada mono ou multivalente que contém pelo menos uma dupla ligação e tem de 2 a 60 átomos de carbono

(C₂ a C₆₀).

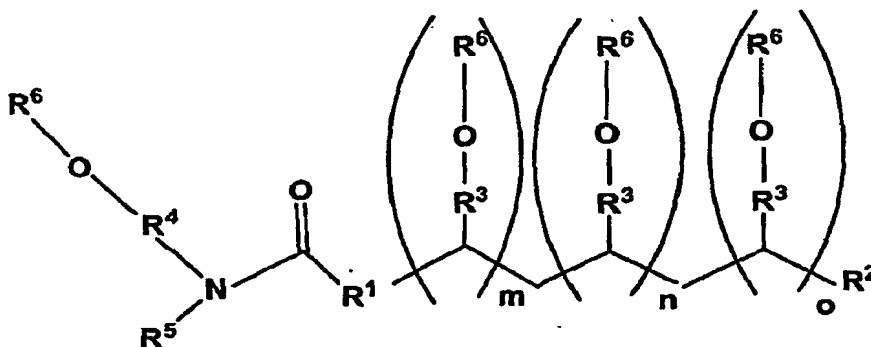
"(Met)acrilato" é um termo coletivo para acrilatos α,β insaturados que inclui ésteres de ácido acrílico (resinas de acrilato de alquila) onde se usa cloreto de acrilóila como um agente de acilação e ésteres de ácido metacrílico (resinas de metacrilato de alquila) onde se usa cloreto de metacrilóila como um agente de acilação.

"Ácido graxo" significa um ácido predominantemente alifático com mais de 8 carbonos.

"Éster de ácido graxo" significa um éster predominantemente alifático com mais de 8 carbonos.

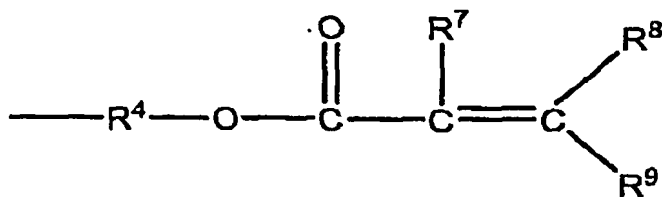
Quando aqui se estabelecem faixas, tal como numa faixa de 2 a 10, ambos os pontos extremos da faixa (por exemplo 2 e 10) se incluem dentro dos limites da faixa salvo se contrariamente excluídos especificamente.

Um primeiro aspecto da presente invenção é uma composição de monômero reativo compreendendo um poli(acrilato α,β insaturado)amida representado pela Fórmula I:



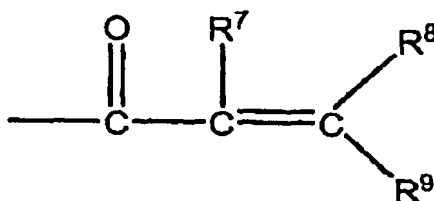
Fórmula I

na qual R¹ é uma parcela alquênica polivalente; R² é hidrogênio ou uma parcela alquila monovalente; R³ é nada ou uma parcela alquênica polivalente; R⁴ é parcela alquênica polivalente; R⁵ é H, uma parcela alquila monovalente ou uma parcela representada pela Fórmula II:



Fórmula II

na qual R⁴ é tal como definido acima e R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente hidrogênio ou uma parcela alquila monovalente; R⁶ é uma parcela tendo a Fórmula III:

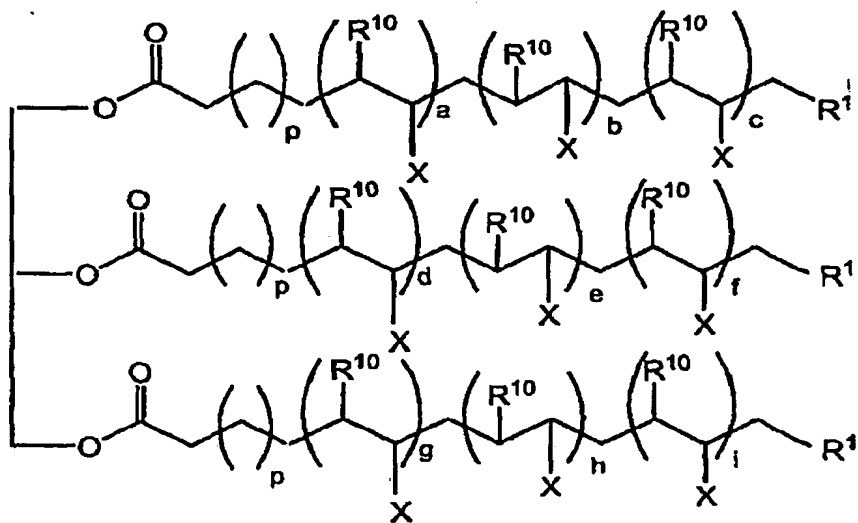


Fórmula III

na qual R⁷, R⁸ e R⁹ são independentemente definidos tal como acima, e m, n e o são independentemente 0 ou 1, entretanto, contanto que a soma de m, n e o seja um número inteiro positivo maior que zero (por exemplo, 1).

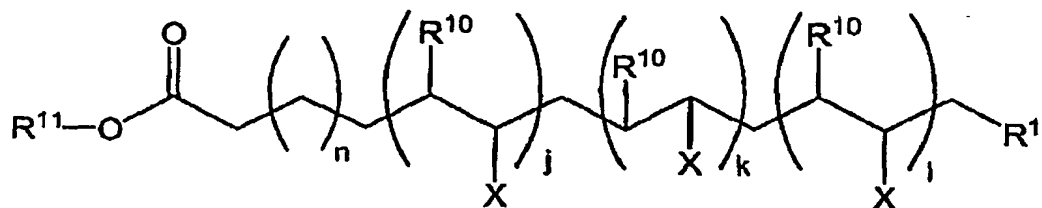
- Um segundo aspecto da presente invenção é um processo para preparar o monômero reativo do primeiro aspecto. O processo compreende etapas sequenciais: (a) reagir uma alcanolamina com um composto tendo pelo menos uma parcela ou grupo hidroxil reativo, o composto sendo selecionado do grupo consistindo de óleos vegetais insaturados, modificados ou não modificados, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, para converter o composto num poliol amida; e (b) reagir o poliol amida com um agente de acilação α,β insaturado para converter o poliol amida num poli(acrilato α,β insaturado) amida.

Um terceiro aspecto da presente invenção é uma composição de monômero reativo compreendendo um poli(acrilato α,β insaturado) representado ou pela Fórmula IV:



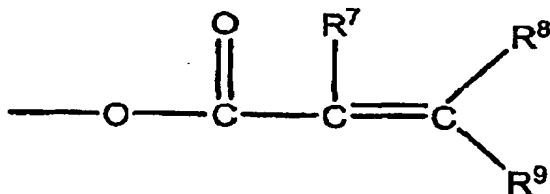
Fórmula IV

ou pela Fórmula V:

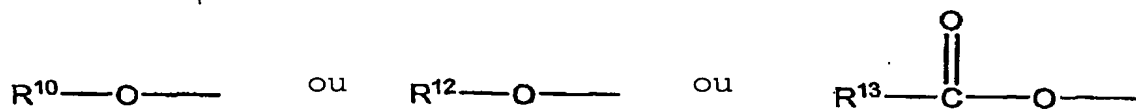


Fórmula V

nas quais R^1 é tal como definido anteriormente; R^{10} é uma
5 parcela da seguinte fórmula:



na qual R^7 , R^8 e R^9 são tais como definidos anteriormente;
 R^{11} é hidrogênio ou uma parcela hidrocarbila; n e p são 0
ou um número inteiro positivo dentro de uma faixa de 1-
20; a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l são
10 independentemente 0 ou 1, entretanto, contanto que pelo
menos um de uma soma de a, b, c, d, e, f, g, h e i ou de
uma soma de j, k e l seja um número inteiro positivo
maior que zero (por exemplo, 1); e X é:



nas quais R^{10} é tal como acima definido, R^{12} e R^{13} são independentemente hidrogênio ou uma parcela hidrocarbila. Um quarto aspecto da presente invenção é um processo para preparar o poli(acrilato α,β insaturado) reativo do

5 terceiro aspecto. O processo compreende etapas seqüenciais: (a) reagir um óleo vegetal funcionalizado com epóxi, um ácido graxo epoxidado ou um éster de ácido graxo epoxidado com água, um ácido carboxílico ou um álcool na presença de um catalisador ácido para formar um

10 poliol; e (b) reagir o poliol da etapa (a) com um agente de acilação α,β insaturado para formar uma composição de monômero reativo compreendendo um poli(acrilato α,β insaturado).

Um quinto aspecto da presente invenção é um processo para

15 preparar uma composição de monômero acrilato α,β insaturado reativo, o processo compreendendo etapas seqüenciais: (a) polimerizar pelo menos um ácido graxo ou éster de ácido graxo, o ácido graxo ou éster de ácido graxo contendo pelo menos uma parcela hidroxil reativa,

20 com um iniciador de poliol para formar um poliéster alifático funcionalizado com hidroxil; (b) reagir o poliéster da etapa (a) com um agente de acilação α,β insaturado para formar um acrilato α,β insaturado reativo.

25 Um sexto aspecto da presente invenção é um acrilato α,β insaturado reativo preparado de acordo com o processo do quinto aspecto.

Um sétimo aspecto da invenção é uma composição curável por UV compreendendo a composição de monômero reativo do

30 primeiro aspecto ou o acrilato reativo do terceiro ou do sexto aspecto da invenção.

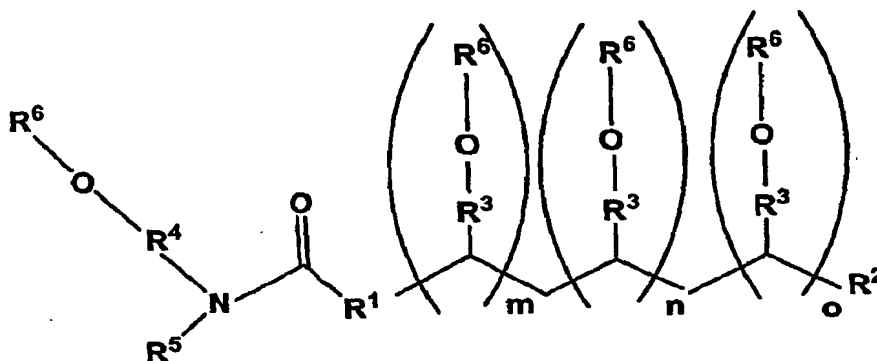
Um oitavo aspecto da invenção é uma composição de revestimento, composição adesiva ou tinta curada por UV compreendendo a composição curável por UV do sétimo

35 aspecto.

Um nono aspecto da presente invenção é uma composição de revestimento, composição adesiva ou tinta curada por UV

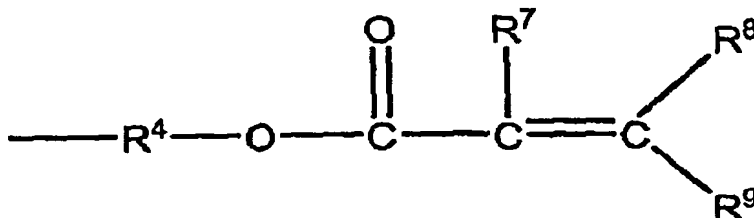
preparada a partir da composição correspondente do oitavo aspecto.

A composição de monômero reativo do primeiro aspecto compreende ou inclui um poli(acrilato α, β insaturado)amida representado pela Fórmula I:



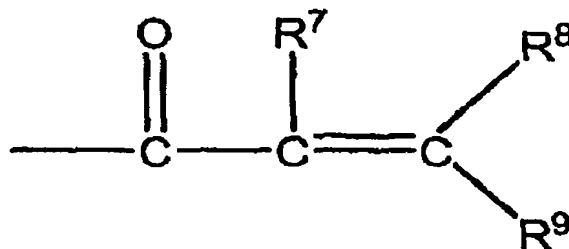
Fórmula I

na qual R^1 é uma parcela alquênica polivalente; R^2 é hidrogênio ou uma parcela alquila monovalente; R^3 é nada ou uma parcela alquênica polivalente; R^4 é parcela alquênica polivalente; R^5 é H, uma parcela alquila monovalente ou uma parcela representada pela Fórmula II:



Fórmula II

na qual R^4 é tal como definido acima e R^7 , R^8 e R^9 são independentemente hidrogênio ou uma parcela alquila monovalente; R^6 é uma parcela tendo a Fórmula III:



Fórmula III

na qual R^7 , R^8 e R^9 são independentemente definidos tal

como acima, e m, n e o são independentemente 0 ou 1, contanto que a soma de m, n e o seja um número inteiro positivo maior que zero (por exemplo, 1, 2 ou 3).

5 Numa variação preferida da amida, R^1 é uma parcela alquenila ou alquila bivalente de 1-20 carbonos; R^2 é hidrogênio ou uma parcela alquila que contém de 1 a 20 carbonos; R^3 é nada ou metileno; R^4 é etileno ou propileno; R^5 é hidrogênio, metila ou uma parcela representada pela Fórmula II na qual R^4 é etileno, R^7 é
10 hidrogênio ou metila e R^8 e R^9 são hidrogênios; e R^6 é uma parcela representada pela Fórmula III na qual R^7 é hidrogênio ou metila e R^8 e R^9 são hidrogênios.

Exemplos específicos de amidas substituídas com (met)acrilato incluem acrilato de metil 11-hidroxi-
15 undecanoato amida, acrilato de 12-hidroxi-estearato amida, acrilato de metil 12-hidroxi-estearato amida e acrilato de ricinolamida.

A preparação de poli(acrilato α,β insaturado)amida compreende pelo menos duas etapas sequenciais (a) e (b).
20 A etapa (a) compreende reagir uma alcanolamina com um composto tendo pelo menos uma parcela hidroxil reativa, o composto sendo selecionado do grupo consistindo de óleos vegetais, modificados ou não modificados, ácidos graxos ou ésteres de ácidos graxos, para converter o composto
25 num poliol amida. A etapa (b) compreende reagir o poliol amida com um agente de acilação α,β insaturado para converter o poliol amida num poli(acilato α,β insaturado)amida.

Na etapa (a), a alcanolamina e o composto estão presentes
30 numa razão molar de alcanolamina para composto que cai dentro dos limites de uma faixa de 4:1 a 1:1. Preferivelmente, a faixa é de 3:1 a 1:1, mais preferivelmente de 2:1 a 1:2, e ainda mais preferivelmente de 2:1 a 1,5:1.

35 A etapa (a) é uma reação endotérmica que requer aquecer os reagentes numa temperatura de pelo menos 60°C, preferivelmente de pelo menos 80°C, ainda mais

preferivelmente de pelo menos 100°C. Preferivelmente a temperatura não é maior que 150°C, mais preferivelmente não é maior que 130°C e ainda mais preferivelmente não é maior que 120°C.

5 Preferivelmente, a etapa (a) inclui o uso de uma solvente não reativo para os reagentes. Usa-se o solvente numa quantidade suficiente para colocar reagentes sólidos em solução na temperatura acima especificada. Preferivelmente, o solvente é selecionado de tolueno, 10 clorofórmio e éter etílico, sendo muitíssimo preferido o tolueno.

Preferivelmente, a etapa (a) inclui o uso de um catalisador tal como hidróxido de potássio. Mais preferivelmente, uma solução a 30% de hidróxido de 15 potássio em metanol. Embora o uso de metanol seja opcional, ele também é preferido por que ele auxilia na dissolução do catalisador. Outros catalisadores que podem ser usados incluem hidróxido de sódio e metóxido de sódio. Preferivelmente, usa-se o catalisador dentro dos 20 limites de uma faixa de 0 parte em peso (pbw) a 5 pbw por 100 pbw de dietanolamina.

A recuperação do poliol amida produzido na etapa (a) ocorre por procedimentos-padrão tais como aqueles detalhados nos exemplos abaixo providos. Tais 25 procedimentos incluem, lavagem com uma solução aquosa salina tal como uma solução a 2% em peso de cloreto de sódio em água, a porcentagem em peso baseando-se no peso total de solução, secagem com sulfato de magnésio anidro e evaporação rotatória para remover tolueno.

30 Na etapa (b), o poliol amida e o agente de acilação α,β insaturado estão presentes numa razão molar de poliol amida para agente de acilação α,β insaturado que caia dentro dos limites de uma faixa de 1:1 a 0,2:1. Preferivelmente a afixa é de 0,75:1 a 0,2:1, mais 35 preferivelmente de 0,5:1 a 0,2:1, e ainda mais preferivelmente de 0,4:1 a 0,2:1.

Como a etapa (a), a etapa (b) inclui preferivelmente o

uso de um solvente não reativo para os reagentes. Os solventes especificados para a etapa (a) também funcionam para a etapa (b).

A etapa (b) é uma reação exotérmica que requer resfriar os reagentes até uma temperatura não maior que 30°C, preferivelmente não maior que 20°C, ainda mais preferivelmente não maior que 10°C. Preferivelmente, a temperatura é de pelo menos 0°C, e mais preferivelmente de pelo menos 5°C. Em temperaturas abaixo de 0°C (por exemplo, -5°C), os reagentes tendem a solidificar, interferido dessa maneira com processamento adicional.

A recuperação do poli(acilato α,β insaturado)amida produzido na etapa (b), ocorre por procedimentos-padrão tais como aqueles detalhados nos exemplos abaixo providos, especialmente no Exemplo 2.

Quando se usa um composto outro que não óleo de rícino ou um derivado de óleo de rícino, a preparação do (acilato α,β insaturado)amida inclui preferivelmente uma etapa precursora que antecede a etapa (a) e compreende hidroformilação redutora pelo menos parcial de um material de partida selecionado do grupo consistindo de óleos vegetais insaturados, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos.

A patente U.S. nº 4.243.818, cujos ensinamentos aqui se incorporam por referência, ensina a hidroformilação. Quando usada, a etapa precursora que antecede a etapa (a) inclui hidroformilação suficiente para funcionalizar ou reagir com mais que zero por cento de insaturação no material de partida até 100 por cento de tal insaturação. Preferivelmente, a hidroformilação é suficiente para reagir com pelo menos ($\geq$) 20 por cento (%) de insaturação, mais preferivelmente $\geq$ 50% de insaturação e muitíssimo preferivelmente $\geq$ 80% de insaturação.

Referências adicionais, cujos ensinamentos aqui se incorporam por referência na extensão máxima permitida por lei, que discutem hidroformilação incluem: patente U.S. nº 4.423.162 (especialmente o Exemplo 34), patente

U.S. nº 4.723.047, pedido de patente canadense (CA) 2.162.083, WO 2004/096744, patente U.S. nº 4.496.487, patente U.S. nº 4.216.344, patente U.S. nº 4.304.945 e patente U.S. nº 4.229.562.

- 5 Os ensinamentos da patente U.S. nº 4.423.162, especialmente aqueles encontrados na coluna 3, linha 50 até a coluna 4, linha 36, são particularmente instrutivos para aqueles que procuram praticar hidroformilação reductora. Naquela parte, prepara-se um material de
- 10 partida de monômero de hidroxí éster preparado hidrogenando um éster ou ácido carboxílico insaturado hidroformilado. É possível se obter ácidos insaturados apropriados dividindo um triglicéride em seus respectivos ácidos graxos componentes. A patente U.S. nº 4.423.162
- 15 observa que fontes de ácidos graxos incluem óleos graxos tais como sebo e a maioria das fontes de plantas incluindo óleo de soja, gergelim, girassol, sebo e outros materiais semelhantes, mas preferem-se ácidos graxos de partida que estejam na forma de um éster de metila.
- 20 A patente U.S. nº 4.423.162 ensina que a introdução de um grupo hidroximetila pode ser rapidamente executada por um processo de hidroformilação utilizando catalisadores de cobalto ou ródio, seguido por hidrogenação do grupo formila para obter o grupo hidroximetila por métodos
- 25 catalíticos ou por redução química. Agindo assim, a patente U.S. nº 4.423.162 também se refere, e incorpora por referência, os procedimentos descritos detalhadamente nas patentes U.S. nºs 4.216.343, 4.216.344, 4.304.945, e 4.229.562.
- 30 Os agentes de acilação α,β insaturados preferidos incluem haletos de ácidos. Os agentes de acilação α,β insaturados especialmente preferidos incluem cloreto de acrilóila quando se preparam composições contendo acrilato ou cloreto de metacrilóila quando se preparam composições
- 35 contendo metacrilato. Se for desejada uma mistura de parcelas acrilato e parcelas metacrilato, pode-se usar uma mistura de cloreto de acrilóila e cloreto de

metacriloíla.

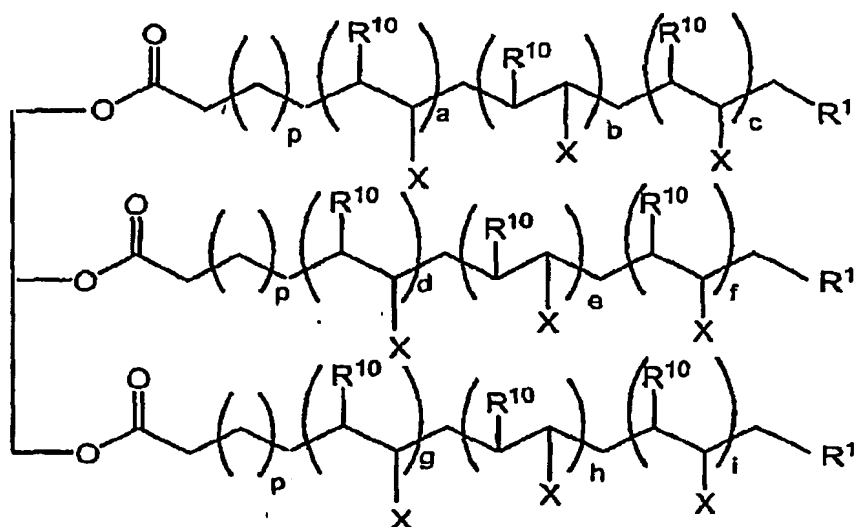
Quando o composto que reage com uma alcanolamina na etapa (a) deriva de um óleo vegetal insaturado, o composto é preferivelmente um óleo vegetal de funcionalidade hidroxí, o óleo vegetal insaturado sendo selecionado do grupo consistindo de óleo de açafrão, óleo de semente de girassol, óleo de linhaça, óleo de amendoim, azeite de oliva, óleo de semente de tabaco, óleo de semente de algodão, óleo de coco, óleo de colza, óleo de canola, óleo de milho, óleo de lesquerella ou uma versão modificada de qualquer um destes óleos. Modificações de tais óleos incluem hidroformilação redutora.

Quando o composto que reage com uma alcanolamina na etapa (a) deriva de um ácido graxo, o composto é preferivelmente um ácido com funcionalidade hidroxí, o ácido sendo selecionado de ácido oléico, ácido linoleico, e ácido linolênico.

Quando o composto que reage com uma alcanolamina na etapa (a) deriva de um éster de ácido graxo, o composto é preferivelmente um éster com funcionalidade hidroxí, mais preferivelmente um metil éster de ácido graxo com funcionalidade hidroxí, especialmente um metil éster de ácido graxo com funcionalidade hidroxí no qual o metil éster é selecionado do grupo consistindo de oleato de metila, 10-undecenoato de metila, 9-decenoato de metila, linolenato de metila, e linoleato de metila.

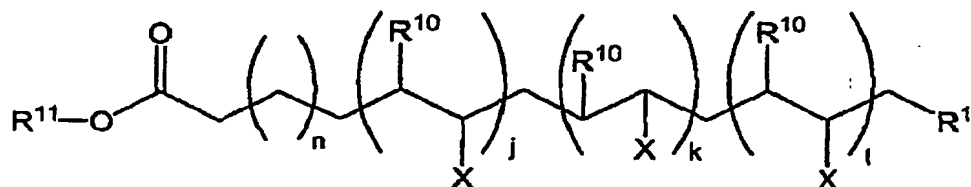
Os materiais de partida preferidos incluem ácidos graxos de hidroximetila, ésteres de ácidos graxos de hidroximetila, óleo de rícino e derivados de óleo de rícino. Os materiais de partida especialmente preferidos incluem aqueles selecionados do grupo consistindo de estearato de hidroximetila, metil estearato de hidroximetila, ácido ricinoleico e ésteres de ácido ricinoleico.

A composição de monômero reativo do terceiro aspecto compreende um poli(acilato α,β insaturado) representado ou pela Fórmula IV:



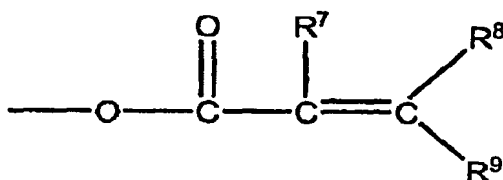
Fórmula IV

ou pela Fórmula V:

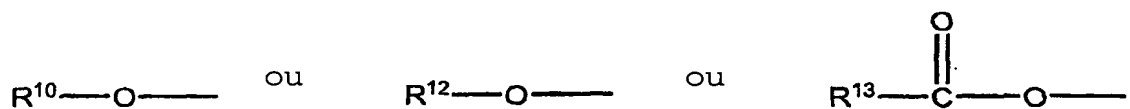


Fórmula V

nas quais R^1 é tal como definido anteriormente; R^{10} é uma
5 parcela da seguinte fórmula:



na qual R^7 , R^8 e R^9 são tais como definidos anteriormente;
 R^{11} é hidrogênio ou uma parcela hidrocarbila; n e p são 0
ou um número inteiro positivo dentro de uma faixa de 1-
20; a, b, c, d, e, f, g, h, i, j, k e l são
10 independentemente 0 ou 1, entretanto, contanto que pelo
menos um de uma soma de a, b, c, d, e, f, g, h e i ou de
uma soma de j, k e l seja um número inteiro positivo
maior que zero (por exemplo, 1, 2, 3, 4 ou 5); e X é:



nas quais R^{10} é tal como acima definido, R^{12} e R^{13} são independentemente hidrogênio ou uma parcela hidrocarbila. Preferivelmente, prepara-se o poli(acilato α,β insaturado) do terceiro aspecto por um processo que compreende etapas seqüenciais (a) e (b). A etapa (a) compreende reagir pelo menos um primeiro reagente selecionado de um óleo vegetal com funcionalidade epóxi, um ácido graxo epoxidado ou um éster de ácido graxo epoxidado com pelo menos um segundo reagente selecionado de água, um ácido carboxílico ou um álcool na presença de um catalisador ácido para formar um poliol. A etapa seqüencial (b) compreende reagir o poliol da etapa (a) com um agente de acilação α,β insaturado para formar uma composição de monômero reativo compreendendo um poli(acilato α,β insaturado). Preferivelmente, o agente de acilação α,β insaturado é selecionado daqueles acima divulgados.

Os óleos vegetais com funcionalidade epóxi preferidos apropriados para uso como um primeiro reagente incluem óleo de vernonia, óleo de soja epoxidado, ou óleo de linhaça epoxidado.

Os ácidos graxos epoxidados preferidos apropriados para uso como um primeiro reagente incluem ácido undecenóico epoxidado, e ácido oléico epoxidado.

Os ésteres de ácidos graxos epoxidados preferidos apropriados para uso como um primeiro reagente incluem oleato de metila epoxidado, 10-undecenoato de metila epoxidado e 9-decenoato de metila epoxidado.

Os ácidos carboxílicos preferidos apropriados para uso como um segundo reagente incluem ácido acético e ácido fórmico.

Os álcoois apropriados preferidos para uso como um segundo reagente incluem metanol, etanol, propanol e butanol.

Os catalisadores ácidos preferidos incluem referências de troca iônica, preferivelmente uma resina de troca catiônica tal como a resina de troca catiônica DOWEX™ MSC-1 (The Dow Chemical Company) e ácidos minerais (por exemplo, ácido sulfúrico).

A etapa (a) abre efetivamente estruturas de anel epóxi presentes no primeiro reagente (por exemplo um óleo vegetal epoxidado ou com funcionalidade epóxi) e produz um poliol. A etapa (a) inclui aquecimento com agitação, e preferivelmente numa atmosfera gasosa inerte (por exemplo, nitrogênio), uma combinação do primeiro reagente, do segundo reagente e de um catalisador ácido. A etapa (a) é uma reação endotérmica que requer aquecer os reagentes até uma temperatura de ponto de ajuste de pelo menos 25°C, preferivelmente de pelo menos 50°C, ainda mais preferivelmente de pelo menos 65°C. Preferivelmente a temperatura não é maior que 150°C, mais preferivelmente não é maior que 120°C e ainda mais preferivelmente não é maior que 100°C.

Uma alternativa para o nitrogênio é poder usar um outro gás inerte tal como hélio, ou uma mistura de gases inertes.

A recuperação do primeiro reagente com anel aberto na etapa (a) ocorre por procedimentos-padrão tais como aqueles detalhados nos exemplos providos abaixo, especialmente o Exemplo 6. A filtração a vácuo com varredura de nitrogênio seguido por destilação a vácuo provê resultados bastante satisfatórios.

A etapa seqüencial (b) compreende reagir o poliol da etapa (a) com um agente de acilação α,β insaturado para formar uma composição de monômero reativo compreendendo uma poli(acilato α,β insaturado). A etapa (b) reproduz em grande parte a etapa (b) acima detalhada exceto por substituir o poliol produzido na etapa (a) pelo poliol amida produzido na etapa (a). O Exemplo 7 abaixo ilustra a etapa (b) e detalha a recuperação do poli(acilato α,β insaturado).

O processo do quinto aspecto da presente invenção produz a composição de monômero acilato α,β insaturado do sexto aspecto. O processo compreende etapas seqüenciais (a) e (b). A etapa (a) compreende polimerizar pelo menos um primeiro reagente que contém pelo menos uma parcela hidroxil reativa, o primeiro reagente sendo um ácido graxo ou um éster de ácido graxo, com um iniciador de poliol para formar um poliéster alifático com funcionalidade hidroxil. A etapa seqüencial (b) compreende reagir o poliéster alifático com funcionalidade hidroxil da etapa (a) com um agente de acilação α,β insaturado para formar um acilato α,β insaturado reativo. Preferivelmente, seleciona-se o agente de acilação α,β insaturado daqueles acima divulgados.

A polimerização de um primeiro reagente com um iniciador poliol ocorre, preferivelmente, numa temperatura dentro da faixa de 168°C a 230°C, mais preferivelmente dentro da faixa de 190°C a 200°C. Preferivelmente, a polimerização ocorre sob uma camada gasosa inerte (também referido como na presença de um meio gasoso inerte) a fim de minimizar formação de cor.

A reação que ocorre na etapa (b) ocorre preferivelmente numa atmosfera gasosa inerte (por exemplo, nitrogênio) numa temperatura dentro da faixa de 0°C a 30°C, mais preferivelmente dentro da faixa de 5°C a 20°C, e muitíssimo preferivelmente dentro da faixa de 5°C a 10°C. Quando se usa evaporação rotatória para remover um solvente (por exemplo, tolueno) como parte da recuperação de produto, limitar a temperatura durante a evaporação rotatória a um máximo de 60°C produz resultados satisfatórios.

O primeiro reagente pode ser preparado por hidroformilação pelo menos parcial, que está definida acima, contanto que um nível mínimo de hidroformilação parcial para o quinto aspecto seja de 80% de insaturação presente no primeiro reagente antes da hidroformilação.

Os ácidos graxos preferidos apropriados para uso como um

primeiro reagente no processo do quinto aspecto incluem ácido 12-(hidroximetil)esteárico, diol de ácido (hidroximetil)esteárico e triol de ácido (hidroximetil)esteárico.

5 Os ésteres de ácidos graxos preferidos apropriados para uso como um primeiro reagente no processo do quinto aspecto incluem 12-(hidroximetil)estearato, diol de (hidroximetil)estearato e triol de (hidroximetil)estearato.

10 Iniciadores de polióis preferidos incluem glicerol, etoxilato de glicerol, poli(glicol etilênico), e poli(glicol propilênico).

O poli(acilato α,β insaturado)amida e as composições de monômero de acilato α,β insaturado acima divulgados têm
15 utilidade prática como componente curáveis por UV de composições curáveis por UV tais como composições de tintas curáveis por UV, composições adesivas curáveis por UV e composições de revestimento curáveis por UV. Tais composições, subsequente a exposição às condições de cura
20 por UV suficientes para efetuar a cura das composições, produzem resultados comercialmente desejáveis em termos de, respectivamente, tintas curadas, adesivos curados e revestimentos curados.

As composições da presente invenção podem incluir um ou
25 mais componentes não reativos adicionados convencionalmente às composições de revestimento curáveis por UV. Tais componentes não reativos incluem, sem limitação, pigmentos, cargas, estabilizadores e solventes.

30 Ao se preparar uma tinta baseada nos monômeros reativos da presente invenção, pode-se usar qualquer pigmento ou agente colorante convencional conhecido na técnica. Por exemplo, vários pigmentos orgânicos e pigmentos inorgânicos podem ser amplamente usados como agentes
35 colorantes, mas são preferidos os pigmentos anticorrosivos não tóxicos. Exemplos de tais pigmentos incluem pigmentos anticorrosivos tipo fosfato tais como

fosfato de zinco, fosfato de cálcio, fosfato de alumínio, fosfato de titânio, fosfato de silício, ortofosfatos e fosfatos fundidos destes; pigmentos anticorrosivos tipo molibdato tais como molibdato de zinco, molibdato de cálcio, molibdato de cálcio e zinco, molibdato de zinco e potássio, fosfomolibdato de zinco e potássio e fosfomolibdato de cálcio e potássio; e pigmentos anticorrosivos tipo borato tais como borato de cálcio, borato de zinco, borato de bário, metaborato de bário e metaborato de cálcio. A seleção de uma quantidade apropriada de agente colorante ou pigmento depende de uma dada aplicação de uso final para monômeros reativos da presente invenção requer ou empresta ela própria coloração conferida por pigmentos ou agentes colorantes.

Para tintas de impressão curáveis por radiação, cargas de pigmentos tão elevadas quanto 40 por cento em peso, baseadas no peso total de tais tintas, produzem resultados satisfatórios. Para aplicações de uso final que requeiram um produto incolor, pode-se omitir o pigmento ou agente colorante.

Procedimentos analíticos

Os procedimentos analíticos usados para NMR de ^1H , NMR de ^{13}C , FTIR baseiam-se em métodos-padrão tais como descritos num livro de referência profissional de ACS intitulado "Spectroscopy of Polymers" por Jack L. Koenig. Outros métodos de testes aqui usados estão descritos abaixo.

Determina-se % de hidróxido via titulação de acordo com o método de teste ASTM D 4274.

30 Espessura de revestimento

Usa-se um analisador de espessura Fisher Multiscope para determinar a espessura de revestimentos não magnéticos depositados sobre substratos ferromagnéticos. O Fisher Multiscope inclui uma sonda e opera via indução magnética para indicar espessura de revestimento após colocar a sonda contra o revestimento e ativar o Fisher Multiscope.

35 Os valores de espessura de revestimento aqui informados

representam uma média de 15 medições de espessura de revestimento.

Fricções duplas com metil etil cetona (MEK) - Método ASTM D 5402

- 5 Passar o extremo menor ou extremidade arredondada de um martelo de bola de 4,4 kg coberto com 8 camadas de gaze embebidas e em MEK de um lado para outro sobre a superfície de um painel revestido até o revestimento falhar. Usar somente o peso do martelo e aquela força
- 10 necessária para guiar a extremidade coberta com gaze através do revestimento neste teste. A falha de revestimento ocorre em resposta à exposição de um substrato de painel sob o revestimento. Usar sulfato ácido de cobre para verificar a exposição do substrato e
- 15 falha de revestimento. Repetir o teste duas vezes, determinar a média aritmética de tal teste e registrar aquela média como "número de falha de fricção dupla de MEK no revestimento".

Dureza de película por teste de lápis - Método ASTM D 3363

- Colocar um painel revestido sobre uma superfície horizontal firme. Ter um operador segurando um lápis de dureza conhecida firmemente contra o revestimento ou película num ângulo de 45° e empurrar o lápis em direção
- 25 ao corpo do operador num golpe 6,5 mm. Começar este teste com o lápis de grafite mais mole (6B) e continuar testando com lápis de grafite progressivamente mais duros (em direção a 9H) até o golpe fazer com que o lápis produzir corte ou sulco no revestimento ou película.
- 30 Informar a dureza de lápis de revestimento por dureza do grafite daquele lápis imediatamente anterior àquele lápis que corta ou sulca o revestimento.

Teste de arranhadura por unha

- Neste teste subjetivo, um operador tenta passar a unha
- 35 através da superfície de revestimento usando pressão moderada e depois examina a superfície para dano visual tal como mutilação.

Resistência de revestimentos orgânicos aos efeitos de deformação rápida (impacto) - Método ASTM D 2794

Deixar cair um peso-padrão de 8,8 kg a uma distância sobre um penetrador que deforma tanto película curada
5 como o substrato como o painel ou substrato subjacente ao revestimento ou película curada. O penetrador pode ser colocado ou contra a película curada para impor uma intrusão e avaliar o impacto direto ou contra a superfície de painel ou substrato oposta àquela sobre a
10 qual o revestimento curado está ligado para impor uma força de extrusão para avaliar resistência a um impacto inverso. Aumentar gradualmente a distância de queda do peso até atingir uma distância em que ocorra falha de revestimento. Revestimentos ou películas curadas falham
15 geralmente por fissura, que se torna mais evidente visualmente quando vista através de um ampliador, especialmente após se aplicar uma solução ácida de sulfato de cobre no revestimento ou película curada após deformação.

20 Os exemplos seguintes ilustram, mas não limitam, a presente invenção. Todas as partes e porcentagens baseiam-se em peso, salvo se declarado ao contrário. Todas as temperaturas estão em °C. Os Exemplos (Ex) da presente invenção são designados por números arábicos e
25 os Exemplos Comparativos (Ex Comp) são designados por letras maiúsculas do alfabeto. Salvo se declarado aqui contrariamente, "temperatura ambiente" e "temperatura do ar ambiente" são nominalmente 25°C.

Ex 1 - Preparação de um triol de amida de dietanolamina e
30 11-hidroxi-undecanoato de metila

Submete-se 10-undecenoato de metila (obtenível comercialmente de Aldrich) a uma hidroformilação redutora para preparar 11-hidroxi-undecanoato de metila usando procedimentos aqui incorporados anteriormente por
35 referência, especialmente a patente U.S. n° 4.496.487 na coluna 4, linhas 9-19.

Colocar 158,4 g (0,7322 mol) de 11-hidroxi-undecanoato de

metila, 154,8 g (1,472 mols) de dietanolamina, 2,6 g (0,39 mol) de solução a 85% em peso de hidróxido de potássio (em metanol) e 140 mL de tolueno num balão de fundo redondo de 500 mL equipado com uma barra de

5 agitação magnética e um condensador de refluxo refrigerado a água. Assentar o balão num banho de areia numa manta elétrica de aquecimento. Controlar a temperatura de banho de areia usando um controlador de temperatura conectado a um par termoelétrico imerso no

10 banho de areia. Com o banho de areia, aquecer os conteúdos do balão a 60°C, com agitação, através do qual os componentes sólidos dos conteúdos de balão se dissolvem em tolueno para produzir uma solução incolor transparente.

15 Manter a temperatura de solução em 60°C com agitação contínua por 24 horas antes de retirar uma amostra da solução e submetê-la a análise por infravermelho com conversão de Fourier. A análise mostra uma quantidade traço de absorbância de éster indicada por um pequeno

20 pico a 1729 cm^{-1} .

Adicionar outros 10,2 g (0,1 mol) de dietanolamina e manter a temperatura em 60°C com agitação contínua por 18 horas antes de permitir que os conteúdos do balão resfriem até a temperatura ambiente. Submeter os

25 conteúdos do balão a uma evaporação rotatória numa temperatura de 35°C e um vácuo de 15 kPa por duas horas para remover o metanol produzido durante a reação dos conteúdos do balão, deixando assim um produto de reação sólido.

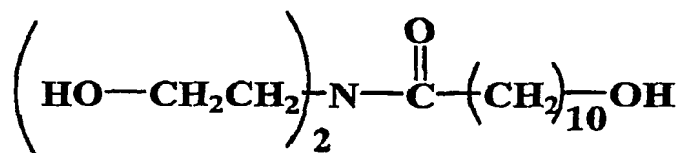
30 Adicionar 350 mL de uma solução aquosa a 2% em peso de cloreto de sódio (NaCl) ao balão e agitar os conteúdos (produto de reação sólido e solução aquosa de NaCl) por três horas. Filtrar a vácuo os conteúdos do balão através de um funil de Büchner de frita de vidro cru. Enxaguar os

35 conteúdos sólidos do funil com 100 mL de solução aquosa de NaCl a 2% e depois repetir agitação dos conteúdos sólidos com 350 mL de solução aquosa de NaCl a 2% por 3

horas. Repetir a filtração através do funil de Büchner e depois enxaguar os conteúdos sólidos do funil primeiro com duas alíquotas de 100 mL de solução aquosa de NaCl a 2% nova e depois com duas alíquotas de 100 mL de água desionizada.

Permitir secagem ao ar dos conteúdos sólidos numa cúpula de sucção de fumaça por três dias. Os conteúdos sólidos secos têm um peso de 180,7 g. Colocar os conteúdos sólidos secos e 500 mL de tolueno num recipiente de 100 mL de tolueno antes de secar em ar os conteúdos sólidos de um dia para outro. Submeter os conteúdos sólidos secos a uma evaporação rotatória até os conteúdos na forma de um pó branco mostrarem um peso constante. O peso constante, 158,9 g, representa um rendimento de 75% do teórico.

A análise do pó branco por FTIR, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR de ^1H) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (NMR de ^{13}C) apóiam uma estrutura mostrada na fórmula VI abaixo.



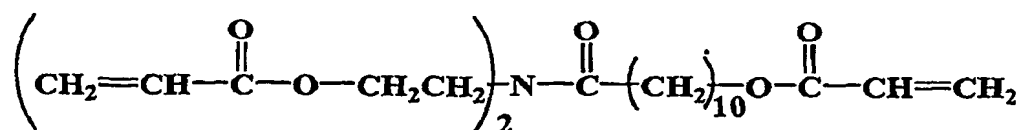
Fórmula VI. Triol de amida experimental

Ex 2 - Acilação do triol de amida do Ex 1

Colocar 41,6 g (0,144 mol; 0,431 equivalente de hidroxil(OH)) do triol de amida do Ex 1 e 200 mL de tolueno num balão de fundo redondo de 1 litro equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo refrigerado a uma temperatura de -5°C com uma mistura de água/etileno glicol. Resfriar os conteúdos do balão até uma temperatura de 7°C usando um banho de gelo antes de

adicionar 46,82 g (0,517 mol) de cloreto de acrilóila e outros 50 mL de tolueno no balão. Adicionar gota a gota 58,62 g (0,4536 mol) de N,N-diisopropil-etilamina ao balão durante um período de 15 minutos mantendo o banho de gelo a 7°C. Adicionar uma segunda alíquota de 50 mL de tolueno ao balão, depois remover o banho de gelo e agitar os conteúdos do balão por 24 horas.

Usando um funil de separação, lavar uma vez a camada de tolueno com 200 mL de solução aquosa de NaCl a 2% e depois duas vezes com alíquotas de 200 mL de uma solução aquosa de hidrogeno carbonato de sódio (bicarbonato de sódio) (NaHCO₃) a 3%. Secar a camada de tolueno lavada com sulfato de sódio (Na₂SO₄) e depois filtrar a vácuo a camada de tolueno lavada e seca através de um funil de Büchner de frita de vidro médio. Adicionar 0,1 g de 4-metoxifenol em 5 mL de metanol (MeOH) ao filtrado, depois submeter o filtrado a uma filtração rotatória por 5,5 horas a 40°C e 1,2 kPa para produzir um resíduo livre de tolueno. Adicionar 200 mL de metanol anidro ao resíduo com agitação e depois separar os sólidos do filtrado líquido usando papel de filtro N° 1. Submeter o filtrado líquido a uma evaporação rotatória a 40°C e 9 mm de Hg para remover o metanol e produzir um produto final líquido transparente. O produto final pesa 66,07 g, que equivale a um rendimento que é 74,0% de teórico e tem uma viscosidade a 25°C de 0,11 Pa.s (110 cps) medida por um cone I.C.I. e reômetro de placa de acordo com ASTM (American Society for Testing and Materials) procedimento D 4287. As análises de FTIR e NMR de ¹H do produto final apóiam uma estrutura de acilato de amida mostrada na Fórmula VII abaixo.



Fórmula VII. Triacilato de amida experimental

Ex 3 - Preparação de revestimentos curados por UV usando

o triacilato de amida do Ex 2

5 Numa garrafa de vidro, combinar com agitação, 8,727 g do triacilato de amida do Ex 2, 0,24 g de uma mistura 50/50 de benzofenona e 1-hidroxi-ciclo-hexil fenil cetona (IRGACURE™ 500, obtenível comercialmente de Aldrich), 0,2 g de metil dietilamina, duas gotas de polissiloxanos (BYK™ 307, obtenível comercialmente de BYK Chemie, Japão Ltd.), e quatro gotas de um agente desespumante não de silicone (BYK™ A-555, obtenível comercialmente de BYK Chemie, Japão Ltd.) para produzir uma solução de revestimento formulada com uma viscosidade de 0,12 Pa.s (120 cps) a 25°C.

15 Usando uma barra de redução (de seção) por laminação BYK-Gardner nº 32, retirar ou depositar revestimentos da solução de revestimento formulada sob painéis de alumínio mantidos no lugar certo numa prancheta. Os revestimentos têm uma espessura de 0,05 mm a 0,08 mm. Curar os revestimentos passando os painéis revestidos sob uma lâmpada de mercúrio (lâmpada tipo de bulbo H, de UV Process Supply Inc., peça nº HS6808A4C-410) espaçada 7,6 cm acima dos painéis revestidos numa taxa de $5,08 \times 10^{-2}$ m/s. A lâmpada de mercúrio tem uma temperatura de irradiação de 38,3 °C (101°F).

25 Determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) do revestimento curado via calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando uma taxa de aquecimento programada de 10°C por minuto. Técnicos treinados reconhecem T_g de um material como aquele ponto num gráfico de DSC onde ocorre uma nítida mudança no fluxo de aquecimento de material, quando o material muda de estado vítreo para estado borrachoso. Avaliar dureza de lápis de acordo com ASTM D 3363 acima explicado. A T_g e a dureza do revestimento são, respectivamente, 29°C e HB.

35 O Ex 3 mostra que um acilato de amida representativo da presente invenção produz uma composição de revestimento curável com uma viscosidade operacional comercialmente aceitável menor ou igual a 4,0 Pa.s (4.000 cps). Uma vez

depositado e curado, o revestimento tem uma T_g comercialmente desejável de mais que 25°C. A dureza de lápis de HB satisfaz amplamente as exigências para muitas aplicações, especialmente para revestimentos de madeira onde se deseja uma dureza maior que 6B e se prefere uma dureza de 2B ou maior. Técnicos treinados podem determinar rapidamente se uma dureza de HB é suficiente para sua aplicação de uso final particular.

Ex 4 - Preparação de revestimentos curados por UV a partir de uma mistura de um acrilato de epóxi e do triacilato de amida do Ex 2

Repetir o Ex 3 com várias mudanças. Como uma primeira mudança, diminuir a quantidade de triacilato de amida para 5,168 g, adicionar 7,517 g de um acrilato de epóxi bisfenol A experimental (viscosidade a 25°C de 19 Pa.s (19.000 cps), densidade de 1,11 a 1,15 g/cm³ e um conteúdo de acrilato de epóxi de 3,6 milimols por grama, obtível antigamente de The Dow Chemical Company sob a denominação comercial XZ 92554.00) e colocar a garrafa contendo o acrilato de epóxi e triacrilato de amida num vibrador fabricado por Eberbach Corporation sob uma lâmpada de aquecimento que está espaçada 15,2 cm da garrafa e expõe a garrafa a uma temperatura de aproximadamente 50°C por um período de 15 minutos para obter uma mistura homogênea transparente. Depois, adicionar com agitação 0,35 g do mesmo IRGACURE™ do Ex 3, 0,30 g de metil dietilamina, duas gotas de BYK™ A-555 e uma gota de BYK™ 307 para produzir uma composição de revestimento formulada com uma viscosidade de 0,9 Pa.s (900 cps). Resumir dados de T_g e dureza de lápis na Tabela 1 abaixo. Acredita-se que um material de acrilato de epóxi bisfenol A seja comparável ao material disponível há mais tempo acima notado que é SARTOMER™ CN104 (Sartomer Company, viscosidade a 25°C de 18,9 Pa.s (18.900 cps)).

Ex Comp A - Preparação de revestimentos curados por UV baseados numa mistura de acrilato de epóxi e diacrilato

de tri(propileno glicol)

Repetir o Ex 4 com várias mudanças. Primeiro, aumentar a quantidade de acrilato de epóxi bisfenol A para 22,6 g e substituir 15,067 g de diacrilato de tri(propileno glicol) (Aldrich Chemical Company) para o triacrilato de amida do Ex 2. Segundo, aumentar o tempo do vibrador para 20 minutos. Terceiro, aumentar as quantidades de IRGACURE™ 500 e metil dietilamina, respectivamente, para 1,02 g e 0,87 g e dobrar as quantidades de BYK™ 307 e de BYK™ 555. Resumir os dados de T_g e dureza de lápis na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Propriedades de revestimentos curados por UV

Ex/Ex Comp	Taxa de cura (fpm)	Taxa de cura (m/s)	Teste de arranhadura com unha	Dureza de lápis	Fricções duplas com metil etil cetona
4	5	$25,4 \times 10^{-3}$	Passou	2H	>200
A	5	$25,4 \times 10^{-3}$	Passou	2B	>200
4	25	127×10^{-3}	Passou	2B	>200
A	25	127×10^{-3}	Falhou	2B	>200
4	30	$152,4 \times 10^{-3}$	Passou	2B	>200
A	30	$152,4 \times 10^{-3}$	Falhou	2B	>200
4	35	$177,8 \times 10^{-3}$	Falhou	2B	>200
A	35	$177,8 \times 10^{-3}$	Falhou	2B	>200

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que acilatos de amida da presente invenção, ilustrados pelo acilato de amida do Ex 2, funcionam como diluentes satisfatórios para um acrilato de epóxi em formulações curáveis por UV. Em taxas de cura mais baixas tal como $25,4 \times 10^{-3}$ m/s (25 fpm) ou $152,4 \times 10^{-3}$ m/s (30 fpm), os acilatos de amida provêm também resistência à arranhadura melhorada em relação ao mesmo diluente de acrilato convencional. Se a resistência à arranhadura for de pequena ou nenhuma importância, tal como em aplicação de tinta, podem-se usar composições da presente invenção com taxas de cura ainda maiores de $177,8 \times 10^{-3}$ m/s (35 fpm) ou mais.

Ex 5 - Preparação de uma composição de tinta curável por UV baseada no triacrilato de amida do Ex 2

Preparar um concentrado de pigmento passando cinco vezes

uma combinação de quatro materiais através de cilindros de moagem. Os materiais e quantidades, baseados no peso de concentrado, são: 37,15% em peso de pigmento azul (azul de ftalo 249-3054, Sun Chemical), 37,15% do triacrilato de amida do Ex 2, 15,7% em peso de acrilato de poliéster modificado (FLEXCURE™ D30, Ashland), e 10,0% em peso de triacrilato de trimetilolpropano (SARTOMER SR™ 351, Sartomer Company).

Preparar uma tinta de revestimento misturando manualmente os seguintes componentes numa jarra: 32,1 parte em peso (pbw) do concentrado de pigmento; 45,5 pbw de um acrilato de poliéster patenteado (SARTOMER CN™ 2273, Sartomer Company); 10,3 pbw do mesmo triacrilato de trimetilolpropano do concentrado de pigmento; 0,5 pbw de uma aditivo de controle de fluxo de polímero acrílico (RESIFLOW™ LG-99, Estron Chemical Co.); e 9,2 pbw de óxido de fosfina, alfa hidroxí cetona e um derivado de benzofenona (SARCURE SR™ 1135, Sartomer Company).

Usar um impermeabilizador manual Pamarco ajustado com um cilindro de impressão anilox cerâmico gravado a laser 550 e tendo uma tela com uma capacidade volumétrica de 4,19 cm³/m² para usar tinta sobre uma variedade de substratos e provas de conformação. Os substratos são lâminas de papel laminado para catálogos de Centura Gloss de 176 kg (obtenível comercialmente de Leneta sob a denominação comercial 5DX), e película de poliéster.

O procedimento para usar o impermeabilizador manual é como se segue: (a) colocar o estoque a ser impresso numa superfície plana, limpa e lisa; (b) ajustar a posição do cilindro impressor para um ajuste desejado e travá-lo nesta posição com pequenos parafusos borboletas; (c) derramar cerca de 2,5 mL da tinta ou revestimento a ser testado no topo de uma pinça situada entre o cilindro impressor e um segundo cilindro de borracha de contato com o estoque; (d) girar os cilindros manualmente a fim de "cobrir de tinta" completamente o cilindro anilox; e (e) prender o impermeabilizador a fim de que o cilindro

de borracha descanse sobre o estoque e arraste-o na direção do operador, usando um curso moderadamente rápido, mesmo, polido com pressão exatamente suficiente para girar os cilindros sem deslizamento.

- 5 Curar a tintas passando as provas através de uma unidade transportadora Hanovia UV-6 equipada com um bulbo H de 300 watt numa velocidade de linha de 1,01 m/s (200 fpm). Uma avaliação da tinta sobre as provas curadas mostra que a tinta é muito brilhante e tem uma cor azul forte sem
10 nenhuma névoa visualmente discernível.

Ex Comp B - Preparação de uma composição de tinta curável por UV baseada em acrilatos de poliéster obteníveis comercialmente

- Repetir o Ex 6, mas substituir um acrilato de poliéster
15 patenteado (SARTOMER CN™ 2270, Sartomer Company) pelo triacrilato de amida do Ex 2 quando preparar o concentrado de pigmento. Uma avaliação da tinta sobre as provas curadas mostra que, em relação às provas curadas do Ex 5, a tinta curada do Ex Comp B parece ser menos
20 densa e menos transparente que a tinta curada do Ex 5.

Ex 6 - Preparação de um óleo de soja epoxidado de anel aberto

- Adicionar 250 g de um óleo de soja epoxidado (ESO) (plastificante FLEXOL™, EPO, 7,0% em peso de oxigênio de
25 epóxido, aproximadamente 1,09 mol de epóxido, obtenível comercialmente de The Dow Chemical Company) e 250 g (7,8 mols) de metanol (MeOH) num balão de fundo redondo com três gargalos de 1 litro equipado com um agitador mecânico e uma manta de aquecimento. Encaixar no primeiro
30 gargalo um condensador encimado com uma entrada de nitrogênio/vácuo. Encaixar no segundo gargalo uma sonda de par termoelétrico conectado a um controlador eletrônico de temperatura. Tampar o terceiro gargalo.

- Agitar os conteúdos do balão (ESO e MeOH) numa velocidade
35 de agitação de 300 rpm, e simultaneamente evacuar o balão e enchê-lo novamente com nitrogênio três vezes para remover ar do recipiente e substituí-lo com uma atmosfera

de nitrogênio gasoso. Aquecer os conteúdos do balão, com agitação contínua na mesma velocidade, até uma temperatura de ponto de ajuste de 65°C. Durante o aquecimento, os conteúdos do balcão mudam para uma
5 solução homogênea amarelo claro transparente numa temperatura de cerca de 50°C.

Após os conteúdos do balão atingirem a temperatura de ponto de ajuste, adicionar no balão 38,1 g de contas de resina de troca iônica (DOWEX™ MSC-1, The Dow Chemical
10 Company), previamente lavadas com MeOH e secas ao ar. Aumentar a velocidade de agitação para 500 rpm mantendo ao mesmo tempo os conteúdos de reator na temperatura de ponto de ajuste e agitação contínua naquela velocidade por 18 horas. Interromper a agitação e permitir que os
15 conteúdos do balão, uma solução homogênea, amarelo pálido transparente e contas de resina de troca iônica, resfriem até a temperatura ambiente (nominalmente 25°C). Filtrar a vácuo os conteúdos do balão para separar a solução (filtrado) das contas de resina de troca iônica. Destilar
20 a vácuo o filtrado com uma varredura de nitrogênio usando um evaporador rotatório com um banho operando numa temperatura de ponto de ajuste de 60°C e simultaneamente diminuindo gradualmente (durante um intervalo de tempo de aproximadamente uma hora) a pressão até um valor dentro
25 dos limites da faixa de 1,3 a 2 kPa (10 a 15 mm de Hg). Após uma hora na temperatura de ponto de ajuste e pressão diminuída, aumentar a temperatura de ponto de ajuste para 70°C e manter aquela temperatura por duas horas com ligeira varredura de vácuo antes de desligar o vácuo e
30 aquecer e permitir que o filtrado destilado a vácuo resfrie até pressão e temperatura ambiente.

Analisar o filtrado destilado a vácuo, um óleo amarelo dourado claro transparente, para grupo hidroxila via titulação usado o método de teste D 4274 de ASTM. Este
35 método baseia-se titular novamente com solução 1N de hidróxido de sódio (NaOH) após reagir uma alíquota do filtrado com um excesso conhecido de anidrido ftálico. O

óleo tem um conteúdo de grupo hidroxí de 5,16% em peso.

Ex 7 - Acrilação do ESO de anel aberto do Ex 6

Com várias mudanças, repetir o Ex 2 para acilar o ESO de anel aberto do Ex 6. Primeiro, usar 60 g (0,1819 equivalente de hidroxí (OH)) do ESO de anel aberto em vez do triol de amida do Ex 1 e 200 mL de tolueno e reduzir a quantidade de cloreto de acríloila para 24,7 g (0,2183 mol). Igualmente, reduzir a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 24,7 g (0,191 mol), mas aumentar o tempo de adição para 50 minutos mantendo ao mesmo tempo o banho de gelo numa temperatura dentro de uma faixa de 6°C a 9°C. Além disso, remover o banho de gelo após adicionar a segunda alíquota de 50 mL de tolueno e reduzir o tempo de agitação de 24 horas para 22 horas.

Recuperar o produto final, um líquido transparente, como no Ex 2. O líquido tem uma viscosidade de 1,55 Pa.s (1550 cps); e análise por FTIR indica que uma estrutura acilato está presente no líquido. Este Ex 7 produz um ESO com anel aberto contendo acilato com uma viscosidade operacional apropriadamente baixa de menos que 4,0 Pa.s (4.000 cps). Técnicos treinados desejam minimizar a viscosidade operacional quando possível, especialmente em aplicações de tinta.

Ex 8 - Preparação de revestimentos curados por UV usando o produto do Ex 7

Com um número de mudanças, repetir o Ex 3. Primeiro, usar 18,38 g do produto do Ex 7 em vez do produto do Ex 2 e aumentar a quantidade de IRGACURE™ 500 para 0,50 g. Além disso, aumentar a quantidade de BYK™ para três gotas. A solução de revestimento formulada tem uma viscosidade de 1,525 Pa.s (1.525 cps).

Aplicar a solução de revestimento formulada como no Ex 2, mas usar painéis de aço fosfatado em vez de painéis de alumínio, aumentar a temperatura de irradiação para 43°C (110°F) e diminuir a taxa de cura para 2,54 m/s. Resumir as propriedades de revestimento curado na Tabela 2

abaixo.

Ex 9 - Preparação de revestimentos curados por UV a partir de uma mistura de um acrilato de epóxi e o produto do Ex 7

- 5 Repetir o Ex 4 com várias mudanças. Primeiro, usar 27,63 g do produto do Ex 7 em vez do triacrilato de amida do Ex 3 e aumentar a quantidade de acrilato de epóxi para 18,42 g. Igualmente, aumentar a quantidade de IRGACURE™ 500 para 1,24 g, a quantidade de metil dietilamina para 1,06 g, a quantidade de BYK™ 307 para quatro gotas e a
10 quantidade de BYK™ A-555 para seis gotas. Além disso, aplicar a solução de revestimento formulada como no Ex 8 em vez de acordo com o substrato e condições do Ex 4. Resumir as propriedades de revestimento na Tabela 2
15 abaixo.

Ex Comp C

- Repetir o Ex Comp A, mas mudar as quantidades de diacrilato e acrilato de epóxi cada uma para 15,92 g, diminuir a quantidade de IRGACURE™ 500 para 0,86 g e a de
20 metil dietilamina para 0,73. Além disso, mudar as quantidades de BKY™ 307 e BKY™ A-555 respectivamente para três gotas e seis gotas. Deve-se adicionar o diacrilato a fim de atingir viscosidade operacional desejável menor ou igual a 4,0 Pa.s (4.000 cps) quando o acrilato de epóxi
25 tiver uma viscosidade não diluída (a 25°C) de 19 Pa.s (19.000 cps). Além disso, aplicar e curar revestimentos como no Ex 8 em vez de como no Ex Comp A. Resumir as propriedades de revestimentos curados na Tabela 2 abaixo. Informar os valores de resistência ao impacto
30 determinados de acordo com o método D 2794 de ASTM explicado acima, em quilograma-metro (kg-m).

Tabela 2

Ex/Ex Comp	Viscosidade a 25°C (Pa.s)	Espessura de revestimento (mm)	Resistência direta ao impacto kg-m	Resistência inversa ao impacto kg-m	Dureza de lápis	Fricções duplas de metil etil cetona
8	1,52	0,062	2,7	0,11	<4B	175
9	4,0	0,066	4,0	0,56	HB	>200
C	0,7	0,56	2,2	<0,11	2H	>200

Os dados na Tabela 2 mostram que o ESO de anel aberto contendo acilato do Ex 7 provê resistência ao impacto melhorada quando usado com um diluente reativo como no Ex 9 em relação a um diluente de acrilato convencional (diacrilato de tri(propileno glicol) ou TPGDA) como no Ex Comp C, mesmo numa viscosidade maior. Embora a razão de diluente reativo para acrilato epóxi de bisfenol A seja praticamente a mesma tanto no Ex 9 como no Ex Comp C, a quantidade de diluente reativo (Ex 7) no Ex 9 é ligeiramente maior em relação ao acrilato epóxi de bisfenol A que no Ex Comp C para queda de viscosidade de composição para 4,0 Pa.s (4.000 cps). Um aumento adicional na quantidade de diluente reativo do Ex 7 em relação ao acrilato epóxi de bisfenol A deve conduzir a uma diminuição adicional na viscosidade de composição. Os dados na Tabela 2 em relação ao Ex 8 mostram também que, mesmo sem o acrilato epóxi de bisfenol A, um revestimento curado baseado no ESO de anel aberto contendo acilato do Ex 7 provê resistência ao impacto pelo menos igual àquela de um revestimento convencional completamente formulado que contém acrilato epóxi de bisfenol A como no Ex Comp C. A composição do Ex 8 também pode ser usada quando formulada na ausência de TPGDA ou de algum outro diluente reativo devido à sua baixa viscosidade em relação àquela do acrilato epóxi de bisfenol A.

Ex 10 - Preparação de um triol de amida baseado em estearato de 12-hidroximetila

Pesar 200 g de estearato de 12-hidroximetila (PARACIN™ 1, CasChem de Rutherford Chemicals) e 276,0 g de dietanolamina num balão de fundo redondo de três gargalos de 2000 mL equipado com manta de aquecimento, par termoelétrico, agitador mecânico e um pulverizador. Aquecer o balão e seus conteúdos até uma temperatura de ponto de ajuste de 120°C. Manter os conteúdos do balão naquela temperatura misturando ao mesmo tempo os conteúdos e submetendo-os a purga de nitrogênio subsuperficial por 30 minutos. Continuar a misturação,

mas mudar a purga subsuperficial para uma purga aérea e manter estas condições de um dia para outro.

Permitir resfriamento dos conteúdos do balão até a temperatura ambiente (nominalmente 25°C) e depois

- 5 adicionar 1000 mL de clorofórmio no balão para converter os conteúdos numa solução de clorofórmio. Lavar a solução quatro vezes com 700 g de água desionizada, depois secar a solução com 75 g de sulfato de magnésio (MgSO_4). Isolar o produto da solução via evaporação rotatória como no Ex
- 10 1. O produto, um sólido na temperatura ambiente pesa 216,7 g, equivalendo a um rendimento de 88,6% do teórico. A análise do produto como no Ex 1 é consistente com uma estrutura de triol de amida.

Ex 11 - Acrilação do triol de amida do Ex 10

- 15 Pesar 400 g de éter dietílico, 95,0 g do triol de amida do Ex 10 e 72,0 g de cloreto de acrilóila num balão de fundo redondo de três gargalos de 2000 mL que está imerso num banho de gelo e equipado com um funil de adição, par termoeletrico, agitador mecânico e um tubo de purga aérea
- 20 de nitrogênio. Ativar o agitador mecânico para agitar os conteúdos do balão. Pesar 96,9 g de N,N-diisopropil-etilamina no funil de adição e alimentá-lo gota a gota nos conteúdos agitados durante um intervalo de 100 minutos.

- 25 Remover o banho de gelo, adicionar 250 g de éter dietílico no balão para formar uma mistura e agitar a mistura em temperatura ambiente de um dia para outro. Depois, adicionar 150 de éter dietílico e 1000 mL de água desionizada no balão e continuar a agitação por 60
- 30 minutos.

- Transferir os conteúdos do balão para um funil de separação para efetuar separação de fase numa camada aquosa e uma camada orgânica líquida, depois descartar a camada aquosa. Lavar a camada orgânica líquida duas vezes
- 35 com 170 g de uma solução aquosa de NaCl a 5% em peso, duas vezes com 170 g de uma solução aquosa de H_2SO_4 a 5% em peso e finalmente duas vezes com 170 g de uma solução

aquosa de NaHCO_3 a 5% em peso, antes de secá-la com 25 g de MgSO_4 . Adicionar 0,12 g de 4-metoxifenol no líquido orgânico lavado e seco, depois isolar um produto líquido via evaporação rotatória como no Ex 10. O produto líquido pesa 97,8 g, representando um rendimento de 73,3% do teórico, e tem uma viscosidade de 0,25 P.s (250 cps). Análises de NMR de ^1H e FTIR do produto confirmam a presença de uma estrutura de triacrilato de amida.

Ex 12 - Preparação de triol de ricinolamida

- 10 Repetir o Ex 10 com várias mudanças para preparar um triol de ricinolamida. Primeiro, substituir 200,1 g de óleo de rícino por estearato de 12-hidroximetila. Segundo, usar 400 g de solução aquosa de NaCl a 5% em peso para cada lavagem e diminuir a quantidade de MgSO_4 para 20 g. O produto recuperado pesa 195,5 g, representando um rendimento de 78,0% de teórico. Análises de NMR de ^1H e FTIR do produto são consistentes com uma estrutura de triol de ricinolamida.

Ex 13 - Acrilação do triol de ricinolamida do Ex 12

- 20 Repetir o Ex 11 com mudanças. Iniciar pesando 200 g de éter dietílico, 47,5 g do produto do Ex 12 e 36,9 g de cloreto de acrilóila num balão de fundo redondo com três gargalos de 1000 mL que está situado e equipado da mesma maneira que o balão de 2000 mL do Ex 11. Reduzir a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 50,5 g e a quantidade de éter dietílico para 139 g.

- Em vez das quantidades de éter dietílico e água desionizada e do tempo de mistura especificados no Ex 11, adicionar 96 g de éter dietílico e 500 g de uma solução aquosa de NaHCO_3 a 3% em peso e reduzir o tempo de mistura para 30 minutos.

- Após descartar a camada aquosa, mudar o procedimento de recuperação de produto. Iniciar adicionando 210 g de éter dietílico na camada orgânica para formar uma camada orgânica diluída, depois lavar três vezes a camada orgânica diluída com 150 g de uma solução aquosa de NaHCO_3 a 5% em peso antes de secá-la com 10 g de MgSO_4 .

Tirar metade da quantidade de 4-metoxifenol adicionada antes do isolamento do produto por evaporação rotatória. O produto pesa 51,1 g, representando um rendimento de 75,8% de teórico, e tem uma viscosidade de 0,19 Pa.s (193 cps). Análises de NMR de ^1H e FTIR do produto são consistentes com uma estrutura de acilato de ricinolamida.

Ex 14 - Preparação de um triol de amida a partir de dietanolamina e metil estearato de 12-hidroximetila

- 10 Preparar um produto que contém metil estearato de 12-hidroximetila por hidroformilação redutora de oleato de metila usando procedimentos esboçados na patente U.S. n° 4.496.487, cujos ensinamentos aqui se incorporam até a extensão máxima permitida por lei. Submeter aquele
- 15 produto a uma destilação para remover componentes voláteis e produzir um reagente com um conteúdo de metil estearato de 12-hidroximetila de 94% em peso baseado no peso de reagente.

- Preparar um triol de amida baseado em metil estearato de
- 20 12-hidroximetila repetindo Ex 10 com mudanças. Mudar o aparelho substituindo um sifão Dean-Stark com condensador com um tubo de purga aérea de nitrogênio pelo vaporizador do Ex 10. Pesar 400,0 g do reagente contendo 94% em peso de metil estearato de 12-hidroximetila preparado acima e
- 25 511,7 g de dietanolamina no balão. Adicionar uma solução de 0,93 g de hidróxido de potássio (KOH) em 10 mL de metanol (MeOH) antes de aquecer os conteúdos do balão até um temperatura de ponto de ajuste de 110°C e manter aquela temperatura com agitação de um dia para outro.

- 30 Usar um processo de recuperação de produto modificado, em relação àquele do Ex 10. Iniciar substituindo tolueno pelo clorofórmio. Mudar o procedimento de lavagem lavando três vezes com 1600 g de uma solução aquosa de NaHCO_3 a 2% em peso e secar com 80 g, em vez de 75 g de MgSO_4 .

- 35 Recuperar o produto via evaporação rotatória sob pressão reduzida numa temperatura de ponto de ajuste de 60°C para produzir um líquido que pesa 450 g, representando um

rendimento de 92,0% do teórico. Análises de NMR de ^1H e FTIR do produto são consistentes com uma estrutura de triol de amida.

Ex 15 - Acrilação do triol de amida do Ex 14

- 5 Repetir o Ex 11 com mudanças. Iniciar pesando 704 g de éter dietílico, 180,1 g do triol de amida do Ex 14 e 139,2 g de cloreto de acrilóila no balão com três gargalos de 2000 mL do aparelho do Ex 11. Aumentar a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 174,1 g e
- 10 adicioná-lo como no Ex 11, mas durante um período de tempo de 220 minutos.

Remover o banho de gelo e agitar a mistura em temperatura ambiente (nominalmente 25°C) de um dia para outro, mas não adicional qualquer éter dietílico antes de agitar de

15 um dia para outro. A os agitação de um dia para outro, adicionar 260 g de éter dietílico e 400 g de uma solução aquosa de NaCl a 2% em peso aos conteúdos do balão.

Modificar o procedimento de recuperação do Ex 11 salvando tanto a camada aquosa como a camada orgânica após

20 separação de fase. Lavar a camada orgânica quatro vezes com 400 g de uma solução aquosa de NaHCO_3 a 5% em peso e guardar a camada orgânica lavada. Com agitação, adicionar 400 g de água desionizada e 116 g de éter dietílico na camada aquosa salva, depois interromper a agitação e

25 permitir que ocorra a separação de fase numa camada aquosa e uma camada de éter num funil de separação.

Lavar a camada de éter com 400 g de uma solução aquosa de NaHCO_3 a 5% em peso, permitir que a camada de éter repouse de um dia para outro, depois lavá-la mais três

30 vezes com 400 g da solução aquosa de NaHCO_3 . Combinar a camada de éter lavada com a camada orgânica lavada guardada e secar as camadas combinadas com 30 g de MgSO_4 . Adicionar 0,32 g de 4-metoxifenol na combinação de camada orgânica/camada de éter seca e recuperar um produto

35 líquido via evaporação rotatória como no Ex 11. O produto tem uma viscosidade de 0,25 Pa.s (250 cps) e por análises de NMR de ^1H e FTIR, ele é consistente com uma estrutura

de triacrilato de amida.

Ex 16 - Preparação de um poliol de amida a partir de um ESO de anel aberto

Repetir o processo do Ex 10 com mudanças para preparar um
5 poliol de amida baseado num ESO de anel aberto. Iniciar
pesando 232,6 g de um óleo de soja epoxidado de anel
aberto preparado como no Ex 6 e 200,3 g de dietanolamina
no aparelho do Ex 10. Reduzir a temperatura de ponto de
ajuste para a qual o balão e seus conteúdos sejam
10 aquecidos a 110°C.

Após permitir que os conteúdos do balão resfriem até a
temperatura ambiente, adicionar 600 mL de tolueno, em vez
de 1000 mL de clorofórmio, para converter os conteúdos
numa solução de tolueno. Mudar o procedimento de lavagem
15 e secagem iniciando com duas lavagens com 1000 g de água
desionizada, continuar com duas lavagens com 1000 g de
uma solução aquosa de NaCl a 3% em peso, antes de secar
com 160 g de MgSO_4 . Isolar o produto do solvente
(tolueno) por evaporação rotatória sob pressão reduzida a
20 60°C como no Ex 1. O produto isolado pesa 209,7 g e, por
análises de NMR de ^1H e FTIR, tem estrutura consistente
com aquela de um poliol de amida.

Ex 17 - Acrilação do poliol de amida do Ex 16

Usar o aparelho do Ex 13 e uma modificação do processo
25 aqui descrito para acilar o poliol de amida do Ex 16.
Substituir o poliol de amida do Ex 16 pelo produto do Ex
12 e reduzir a quantidade de cloreto de acrilóila para
36,1 g. Reduzir a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina
para 47,9 g e alimentá-la gota a gota durante um
30 intervalo de tempo de 110 minutos.

Após re,over o banho de gelo, adicionar 150 g de éter
dietílico com agitação e permitir agitação contínua de um
dia para outro em temperatura ambiente antes de adicionar
mais 150 g de éter dietílico juntamente com 500 mL de
35 água desionizada mantendo a agitação por 45 minutos.

Após descartar a camada aquosa, usar um procedimento
modificado para recuperar o poliol de amida acilado.

Primeiro, lavar a camada orgânica duas vezes com 110 g de uma solução aquosa de NaCl a 5% em peso, depois duas vezes com 110 g de uma solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 5% em peso e duas vezes com uma solução aquosa de NaHCO_3 a 5% em peso antes de secar a camada orgânica com 15 g de MgSO_4 . Adicionar 0,07 g de 4-metoxifenol e isolar o produto via evaporação rotatória sob pressão reduzida e em temperatura ambiente para produzir 46 g de produto (69,8% de rendimento teórico). O produto tem uma viscosidade de 0,65 Pa.s (650 cps) e, por análises de NMR de ^1H e FTIR, está consistente com uma estrutura de poliol de amida acilado.

Ex 18 - Preparação de um acilado a partir de um poliéster derivado de metil estearato de 12-hidroximetila

Num recipiente reator de vidro de 2 litros, carregar 1050,3 g (3,15 mols) de monômero de soja e 328,9 g (0,53 mol) de glicerina etoxilada como iniciador. Selar o recipiente e desgaseificá-lo com pulverização de nitrogênio gasoso sob vácuo de 2,67 kPa aquecendo ao mesmo tempo os conteúdos do recipiente até uma temperatura de ponto de ajuste de 50°C. Interromper brevemente o vácuo e adicionar 0,78 g (565 ppm) de octanoato estanoso ao recipiente. Reiniciar o vácuo de 2,67 kPa, remover ou desconectar a vaporização de nitrogênio e aquecer o recipiente e seus conteúdos até uma temperatura de ponto de ajuste de 195°C e manter o balão e seus conteúdos sob tais condições por um período de 4 horas, coletar subproduto metanol (MeOH) num sifão de gelo seco. Como uma alternativa, pode-se também usar um vácuo, pulverização com nitrogênio ou qualquer combinação dos dois para efetuar a remoção de MeOH . Após o período de quatro horas, liberar o vácuo e permitir que o recipiente reator e seus conteúdos resfriem até temperatura ambiente de um dia para outro em nitrogênio. Adicionar 0,77 g (558 ppm de conteúdos do recipiente) de octanoato estanoso e conectar um tubo pulverizador de nitrogênio ao recipiente. Aquecer o recipiente e seus

conteúdos até uma temperatura de ponto de ajuste de 195°C com lenta pulverização de nitrogênio por 4 horas para completar a reação.

- 5 Usando o mesmo aparelho do Ex 17 e uma modificação do processo do Ex 17, sintetizar um acilato de poliéster usando o poliéster preparado no parágrafo imediatamente anterior. Iniciar o processo modificado pesando 700 mL de tolueno, 200 g do poliéster (peso equivalente de OH de 398,6 (peso equivalente de OH= 1701 dividido por % de
- 10 hidroxí, com % de hidroxí sendo determinada via titulação de acordo com o método de teste D 4274 de ASTM)) e 54,5 g de cloreto de acrilóila no recipiente. Aumentar a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 68,1 g, mas diminuir o tempo de adição para 100 minutos.
- 15 Remover o banho de gelo como no Ex 17, mas não adicionar nenhum ingrediente antes de agitar a mistura em temperatura ambiente de um dia para outro. Antes de efetuar a separação, adicionar 400 g de uma solução aquosa de NaCl a 3% em peso no recipiente. Após separação
- 20 usando o funil de separação, descartar a camada aquosa como no Ex 17 e lavar a camada orgânica (tolueno) três vezes com 400 g de uma solução aquosa de NaHCO₃ a 3% em peso e uma vez com 400 g de água desionizada antes de secar a camada orgânica com 119,4 g de Na₂SO₄. Adicionar
- 25 0,29 g de 4-metoxifenol à camada orgânica lavada e seca depois isolar o produto de tolueno por evaporação rotatória como no Ex 17, mas numa temperatura de 40°C. O produto isolado é um líquido pesando 188,8 g, representando um rendimento de produto de 83,1% do
- 30 teórico. O produto tem uma viscosidade de 0,55 Pa.s (550 cps) e, tem uma estrutura consistente com um acilato de poliéster de acordo com análises de NMR de ¹H e FTIR>

Exemplo 19 - Preparação de um mono-acilato a partir de metil estearato de 12-hidroximetila

- 35 Usando o mesmo aparelho do Ex 18 e uma modificação do Ex 18, preparar um mono-acilato a partir de metil estearato de 12-hidroximetila. Começar pesando 700 mL de tolueno,

200 g de metil estearato de 12-hidroximetila (preparado por hidroformilação redutora de oleato de metila descrita acima) e 66,1 g de cloreto de acrilóila no recipiente. Aumentar a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 82,8 g, mas reduzir o tempo de adição gota a gota via funil de adição para 85 minutos.

Recuperar o produto como no Ex 18, mas aumentar a quantidade de Na_2SO_4 para 127,6 g e diminuir a quantidade de 4-metoxifenol para 0,11 g. O produto recuperado pesa 231,5 g, representando um rendimento de 99,3% do teórico, e tem uma viscosidade de 0,012 Pa.s (12,5 cps). Análise de FTIR do produto sugere uma estrutura consistente com um mono-acilato.

Exemplo 20 - Preparação de um mono-acilato a partir de 11-hidroxi-undecanoato de metila

Preparar um mono-acilato a partir de 11-hidroxi-undecanoato de metila usando o mesmo aparelho do Ex 19, mas com várias modificações do procedimento do Ex 19. Iniciar o processo modificado pesando 600 mL de tolueno, 200 g de 11-hidroxi-undecanoato de metila e 100,4 g de cloreto de acrilóila no recipiente. Aumentar a quantidade de N,N-diisopropil-etilamina para 125,5 g e o intervalo de tempo de adição gota a gota via funil de adição para 140 minutos.

Recuperar o produto como no Ex 19, mas reduzir a quantidade de Na_2SO_4 para 103,3 g e aumentar a quantidade de 4-metoxifenol para 0,12 g. Recuperar o produto como no Ex 19. O produto resultante pesa 244,5 g, representando um rendimento de 99,0 por cento do teórico e tem uma viscosidade de 0,01 Pa.s (10 cps). Adicionar 0,12 g de 4-metoxifenol na solução de tolueno e isolar o produto por evaporação rotatória do solvente sob pressão reduzida a 40°C. Recuperaram-se 244,5 g de produto com uma viscosidade de 10 cps. Análise de FTIR do produto sugere uma estrutura consistente com um mono-acilato.

Os novos materiais de acilato da presente invenção, especialmente aqueles dos Ex 11, 13, 15 e 17-20, têm

viscosidades muito baixas que variam de 0,01 Pa.s (10 cps) a 0,65 Pa.s (650 cps). Tais viscosidades baixas conduzem a processamento melhorado em qualquer uma de uma variedade de aplicações curáveis por UV tais como tintas e revestimentos. Acredita-se que estes materiais sejam hidrofóbicos, tornando-os dessa maneira resistentes à água, e flexíveis, em relação aos materiais habitualmente obtíveis comercialmente. Como tal, acredita-se que estes novos materiais acilato sejam apropriados para uso para melhorar tanto a processabilidade como o desempenho de oligômeros existentes tais como acrilato de epóxi bisfenol A. Além disso, determinados novos materiais acilato pode servir efetivamente como um substituto para um ou mais oligômeros.

Esperam-se resultados semelhantes com outros materiais acilato, particularmente materiais acilato de amida, preparados de acordo com os ensinamentos aqui apresentados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar uma composição de monômero acilato α,β insaturado reativo, caracterizado pelo fato de compreender as etapas seqüenciais: (a) polimerizar
5 pelo menos um ácido graxo ou éster de ácido graxo, o ácido graxo ou éster de ácido graxo contendo pelo menos uma parcela hidroxil reativa, com um iniciador de poliál para formar um poliéster alifático com funcionalidade hidroxil; (b) reagir o poliéster da etapa (a) com um
10 agente de acilação α,β insaturado para formar um acilato α,β insaturado reativo.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o iniciador de poliál ser selecionado de glicerol, etoxilato de glicerol,
15 poli(glicol etilênico) ou poli(glicol propilênico).
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o ácido graxo ou éster de ácido graxo ser parcialmente hidroformilado antes da etapa (a), contanto que tal
20 hidroformilação parcial hidroformile pelo menos 80 por cento de insaturações presentes em tal ácido graxo ou éster de ácido graxo antes da hidroformilação parcial.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 3, caracterizado pelo fato de o
25 ácido graxo ser o ácido 12-(hidroximetil)esteárico.
5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 3, caracterizado pelo fato de o éster de ácido graxo ser 12-(hidroximetil)estearato de metila.
- 30 6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 5, caracterizado pelo fato de o agente de acilação α,β insaturado ser pelo menos um de acrilato de etila, metacrilato de metila, ou um haleto de ácido selecionado do grupo consistindo de cloreto de
35 acrilóila ou cloreto de metacrilóila.
7. Acilato α,β insaturado reativo, caracterizado pelo fato de ser preparado pelo processo conforme definido por

qualquer uma das reivindicações de 1 até 6.

8. Composição curável por UV, caracterizada pelo fato de compreender o acilato α,β insaturado reativo conforme definido pela reivindicação 7.

5 9. Composição de revestimento, composição adesiva ou tinta curável por UV, caracterizada pelo fato de compreender a composição curável por UV conforme definida pela reivindicação 8.

10 10. Revestimento, composição adesiva ou tinta curável por UV, caracterizada pelo fato de ser preparada a partir da composição correspondente conforme definida pela reivindicação 9.

RESUMO

"PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE MONÔMERO
ACILATO α,β INSATURADO REATIVO, ACILATO α,β INSATURADO
REATIVO, COMPOSIÇÃO CURÁVEL POR UV, COMPOSIÇÃO DE
5 REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR UV,
E REVESTIMENTO, COMPOSIÇÃO ADESIVA OU TINTA CURÁVEL POR
UV"

A presente invenção refere-se a novas composições de
(met)acrilato, sua preparação e seu uso em aplicações
10 curáveis por luz ultravioleta tais como revestimentos,
tintas e adesivos.