



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

(11) PI 0811345-9 B1

(22) Data do Depósito: 05/06/2008

(45) Data de Concessão: 25/09/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURAVEL POR RADIAÇÃO DERIVADA DE ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

(51) Int.Cl.: C08G 18/67; C08G 18/75; C09D 133/14; C09D 175/16; C09D 191/00; C08K 5/103

(30) Prioridade Unionista: 05/06/2007 US 60/942.174

(73) Titular(es): AKZO NOBEL COATINGS INC.

(72) Inventor(es): KENNETH J. GARDNER; PATRICIA MILLER; GARY P. CRUAN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 04/12/2009

COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO CURÁVEL POR RADIAÇÃO DERIVADA DE ÓLEOS VEGETAIS EPOXIDADOS

Pedido Relacionado

A presente invenção reivindica o benefício e prioridade, com base em 35 U. S. C. 119 (e), do Pedido de Patente Provisório intitulado "Composição de Revestimento Curável por Radiação Derivada de Óleos Vegetais Epoxidados", que possui número de série 60/942.174, depositado em cinco de junho de 2007, em que o teor completo do pedido de patente mencionado acima é incorporado ao presente como referência.

Breve Descrição da Invenção

A presente invenção refere-se a composições de revestimento curáveis por radiação que podem fornecer revestimentos úteis e superfícies revestidas para materiais de embalagem tais como latas metálicas e similares para armazenagem de substâncias alimentícias.

Antecedentes da Invenção

Revestimentos curáveis por radiação disponíveis atualmente tais como os que são curados por meio de radiação ultravioleta ("UV") ou radiação de feixe de elétrons ("EB") possuem uma tendência a serem revestimentos curados inflexíveis que são propensos a níveis mais altos de contração. Consequentemente, os revestimentos que utilizam química dessa cura foram reconhecidos até aqui pelos técnicos no assunto como sendo inadequados com referência à adesão metálica, capacidade de formação e resistência a retorta, conforme necessário em aplicações de revestimentos de embalagens rígidas (tais como latas com duas e três peças, tampas

(tampas abre-fácil de abertura completa (FAEOE) etc.), bem como de aplicação limitada em termos de adesão e capacidade de extensão na indústria de embalagens flexíveis. As tentativas de abordagem dessas preocupações podem gerar desvantagens por dependerem de: (1) processos que necessitam de ignição sob alta temperatura antes de iniciarem a cura por radiação, como em dispersões de poliuretano ("PUDs"), (2) química catiônica, que sofre a desvantagem de inibição da cura pela umidade, foto iniciador e, atualmente, alto custo devido a questões de fornecimento, (3) aplicação de cozimento sob alta temperatura, cura pós-radiação e/ou aplicação de revestimento de primer, para conferir adesão ou (4) alternativamente, dependência de químicas termorretráteis com base em água e solvente convencionais, que retornam às desvantagens de liberação de compostos orgânicos voláteis ("VOCs"), porções BADGE/NOGE e processos com consumo intensivo de tempo, mão de obra e energia. Desta forma, qualquer composição que aborde uma ou mais dessas questões, embora a eliminação de uma ou mais dessas desvantagens em química de revestimentos curados por radiação também fornecesse um ou mais benefícios para uso com impacto positivo sobre preocupações com a segurança, saúde e meio ambiente.

Resumo da Invenção

As várias realizações da presente invenção podem incluir uma composição de revestimento curável por ultravioleta ("UV") ou feixe de elétrons ("EB") que contém pelo menos um oligômero derivado de epóxidos não

aromáticos tais como um óleo vegetal epoxidado ("EVO") que reagiu com compostos funcionais hidroxila na presença de catalisadores ácidos para produzir o oligômero EVO. Em uma realização da presente invenção, o composto funcional hidroxila inclui pelo menos um acrilato funcional hidroxila ou metacrilato funcional hidroxila para produzir o oligômero de EVO. Em uma outra realização da presente invenção, o catalisador ácido é um catalisador ácido forte e pode ser um ou mais ácidos sulfônicos. Pode-se utilizar, por exemplo, um catalisador ácido forte tal como um sal de triflato de um metal do Grupo IIA, IIB, IIIA ou VIIIA da Tabela Periódica dos Elementos (segundo a convenção IUPAC de 1970). Em uma outra realização da presente invenção, álcoois, dióis, polióis, poliéteres, policarbonatos, poliésteres ou outros materiais funcionais hidroxila podem ser incluídos com monômeros acrílicos ou metacrílicos funcionais hidroxila e EVO para produzir o oligômero de EVO.

Descobriu-se que os revestimentos curáveis por radiação do presente que contêm oligômeros de EVO são mais flexíveis que revestimentos que contêm apenas acrilatos multifuncionais tais como diacrilatos de uretano ou di, tri e tetra-acrilatos de poliol.

Em uma outra realização da presente invenção, o oligômero de EVO derivado de óleos vegetais epoxidados não aromáticos que reagiram com pelo menos um dentre um monômero metacrílico e acrílico funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido reage adicionalmente

com um ou mais di-isocianatos para produzir um oligômero híbrido de acrilato, uretano e EVO.

Em uma outra realização da presente invenção, a composição de revestimento curável por radiação que contém oligômero de EVO e/ou o oligômero híbrido de acrilato, uretano e EVO pode também incluir um ou mais materiais de acrilato mono e/ou di e/ou polifuncionais.

A composição de revestimento curável por radiação com o material EVO fornece revestimentos curados por radiação que são essencialmente livres de BADGE e NOGE, mesmo sob cura de feixe de elétrons sob baixa energia. Em uma outra realização da presente invenção, o revestimento curado por radiação pode também fornecer resistência a retorta para aplicações de embalagens rígidas conforme os testes de retorta mais comuns conhecidos para aplicações de embalagem de metais rígidos. Além disso, em uma outra realização da presente invenção, a composição de revestimento curável por radiação com oligômero de EVO e/ou oligômero híbrido de acrilato, uretano e EVO pode ser utilizada sem a necessidade de um revestimento de primer para que esteja em contato direto com um substrato metálico.

O resumo da presente invenção acima não se destina a descrever cada realização descrita, nem todas as implementações da presente invenção. A descrição que se segue exemplifica mais especificamente realizações ilustrativas. Em vários pontos ao longo do pedido, fornece-se orientação por meio de listas de exemplos, que podem ser utilizados em diversas combinações. Em cada caso, a lista indicada serve apenas de grupo

representativo e não deverá ser interpretado como uma lista exclusiva.

Detalhes da Descrição

Conforme utilizado nas realizações discutidas acima e em outras realizações do relatório descritivo e reivindicações descritas no presente, as expressões a seguir possuem geralmente o significado indicado, mas esses significados não se destinam a limitar o escopo da presente invenção caso o benefício da presente invenção seja atingido inferindo-se um significado mais amplo às expressões a seguir.

Além dos exemplos operacionais, ou quando indicado em contrário, todos os números que expressam quantidades de ingredientes, condições de reação e assim por diante, utilizados no relatório descritivo e nas reivindicações, devem ser compreendidos como sendo modificados em todos os casos pela expressão "cerca de". Consequentemente, a menos que indicado em contrário, os parâmetros numéricos estabelecidos no relatório descritivo a seguir e nas reivindicações anexas são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas que se busca obter por meio da presente invenção. No mínimo, e não como tentativa de limitar a aplicação da doutrina de equivalentes ao escopo das reivindicações, cada parâmetro numérico deverá ser interpretado à luz do número de dígitos significativos e abordagens comuns de arredondamento. Apesar das faixas numéricas e parâmetros que descrevem o amplo escopo da presente invenção serem aproximações, os valores numéricos descritos no exemplo específico são

relatados da forma mais precisa possível. Qualquer valor numérico contém inerentemente, entretanto, certos erros necessariamente resultantes do desvio padrão encontrado nas suas medições de teste correspondentes. A menos que indicado em contrário, todos os percentuais, razões e proporções do presente são em peso e particularmente, a menos que especificado em contrário, as proporções dos componentes nas composições descritas são fornecidas em percentuais relativos à massa total da mistura desses componentes.

Também no presente, as indicações de faixas numéricas por pontos finais incluem todos os subtotais naquela faixa (1 a 5, por exemplo, inclui 1, 1,5, 2, 2,75, 3, 3,80, 4, 5 etc.).

Também no presente, "um", "uma", "o", "a", "pelo menos um (a)" e "um (a) ou mais" são utilizados de forma intercambiável.

Também no presente, o termo "compreende" e suas variações não possuem de um significado limitador quando aparecerem no relatório descritivo e nas reivindicações. Além disso, todas as temperaturas são em graus centígrados ($^{\circ}\text{C}$), a menos que especificado em contrário.

A presente invenção fornece diversas realizações de uma composição de revestimento curável por radiação que possui pelo menos um oligômero derivado de epóxidos não aromáticos tais como um óleo vegetal epoxidado ("EVO") que reagiu com compostos funcionais hidroxila na presença de catalisadores ácidos para produzir o oligômero de EVO. Em uma realização da

presente invenção, o composto funcional hidroxila utilizado para produzir o oligômero de EVO inclui pelo menos um acrilato funcional hidroxila, um metacrilato funcional hidroxila ou ambos, um acrilato funcional hidroxila e um metacrilato funcional hidroxila. Acrilatos apropriados incluem, mas sem limitações, monoacrilato de butanodiol e acrilato de hidróxi etila, por exemplo, e metacrilatos apropriados incluem, mas sem limitações, metacrilato de hidróxi propila, metacrilato de hidróxi etila e similares, por exemplo. A quantidade de EVO utilizada na reação para produzir o oligômero de EVO varia de cerca de 5% a cerca de 95% em peso com base no peso do oligômero de EVO e, em outros exemplos, cerca de 25% a cerca de 75% em peso de EVO com base no peso do oligômero de EVO. A quantidade de acrilato funcional hidroxila e/ou metacrilato funcional hidroxila utilizada na reação para produzir o oligômero de EVO varia de cerca de 5% a cerca de 95% em peso com base no peso do oligômero de EVO e, em outros exemplos, de cerca de 25% a cerca de 75% em peso de acrilato funcional hidroxila e/ou metacrilato funcional hidroxila com base no peso do oligômero de EVO.

Em uma outra realização, materiais funcionais hidroxila adicionais podem ser incluídos com o pelo menos um acrilato funcional hidroxila, o pelo menos um metacrilato funcional hidroxila ou suas misturas, na preparação do oligômero de EVO. Materiais funcionais hidroxila adicionais podem incluir, mas sem limitações, álcoois, dióis, polióis, poliésteres e poliéteres, tais

como compostos como álcool benzílico, trimetilol propano, como polipropileno glicol e hexanodiol.

Diversas realizações da composição de revestimento curável por radiação que compreende poligômero de EVO fornecem revestimentos curados por radiação que são essencialmente livres de BADGE e NOGE mesmo quando curadas em cura sob baixa energia, tal como cura por feixe de elétrons. As diversas composições de revestimento curadas por radiação descritas no presente possuem flexibilidade aprimorada e são, por exemplo, mais flexíveis que revestimentos com outros revestimentos de acrilato, tais como acrilatos multifuncionais como diacrilatos de uretano ou di, tri e tetra-acrilatos de poliol. As composições de revestimento do presente podem também fornecer resistência a retorta para aplicações de embalagens rígidas conforme os testes de retorta mais comuns conhecidos para aplicações de embalagens de metal rígido. As composições de revestimento curáveis do presente podem ser utilizadas sem a necessidade de um revestimento de primer, de forma a ficar em contato direto com substratos metálicos.

O catalisador ácido pode ser um catalisador ácido forte tal como um ou mais ácidos sulfônicos. A quantidade de ácido sulfônico pode variar de cerca de 1 ppm a cerca de 10.000 ppm e, em outros exemplos, cerca de 10 ppm a cerca de 1.000 ppm. Em uma outra realização da presente invenção, o catalisador ácido forte pode ser de um sal de triflato de um metal do Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB ou VIIIA da Tabela Periódica dos Elementos

(segundo a convenção IUPAC de 1970). Os catalisadores apropriados incluem o catalisador triflato de metal do Grupo IIA como triflato de magnésio; o catalisador triflato metálico do Grupo IIB é similar a triflato de zinco ou cádmio; o catalisador do Grupo IIIA tal como triflato de lantânio; o catalisador triflato metálico do Grupo IIIB tal como triflato de alumínio; e o catalisador triflato metálico do Grupo VIIIA tal como triflato de cobalto. A quantidade de catalisador triflato metálico utilizada pode variar de 10 a 1000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, com base no peso total da mistura de reação. É geralmente conveniente empregar o catalisador triflato metálico na forma de uma solução em um solvente orgânico. Exemplos de solventes apropriados incluem solventes hidrocarbonetos aromáticos; solventes polares cicloalifáticos tais como cetonas cicloalifáticas, como ciclo-hexanona; solventes alifáticos polares, tais como alcóxialcanóis, especialmente 2-metoxietanol; bem como o material de partida de diol. A quantidade do catalisador triflato utilizada pode variar de 10 a 1000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, com base no peso total da mistura de reação.

O óleo vegetal epoxidado pode ser derivado de qualquer um ou mais óleos vegetais insaturados isoladamente ou em combinação com outros óleos vegetais. Os óleos vegetais contêm principalmente glicérides que são triésteres de glicerol e ácidos graxos com graus variáveis de insaturação. Os óleos vegetais apropriados são, por exemplo, triglicérides de ácidos graxos

insaturados, tais como ésteres de glicerol e ácido graxo que contêm uma cadeia alquila de doze a 24 átomos de carbono com pelo menos duas uniões duplas não conjugadas. Glicérides de ácidos graxos que são triglicérides em óleos de glicérides insaturados são geralmente denominados óleos de secagem ou óleos de semi-secagem. Os óleos de secagem típicos incluem óleo de linhaça e óleo de perila, enquanto óleos de semi-secagem típicos incluem resina líquida, óleo de soja e óleo de açafrão. Óleos de triglicérides úteis podem possuir cadeias de ácidos graxos idênticos ou, alternativamente, podem possuir diferentes cadeias de ácidos graxos ligadas à mesma molécula de glicerol. Os óleos apropriados contêm cadeias de ácidos graxos que contêm uniões duplas não conjugadas. Cadeias de ácidos graxos com uniões duplas isoladas ou uniões duplas conjugadas podem ser utilizadas em quantidades menores. Insaturação de uniões duplas em glicérides é convencionalmente medida por valor de iodo (número) que indica o grau de insaturação de uniões duplas nas cadeias de ácidos graxos. O óleo de glicérides de ácidos graxos insaturados útil no presente relatório descritivo possui um valor de iodo de mais de 50 e, preferencialmente, de 100 a 210.

Óleos vegetais de ocorrência natural normalmente não são compostos puros, mas sim misturas de cadeias de ácidos graxos presentes como glicérides e compreendem uma distribuição de ésteres de ácidos graxos de glicérides, em que a distribuição de ácidos graxos pode ser aleatória, mas dentro de uma faixa estabelecida

que pode variar moderadamente, dependendo das condições de crescimento da fonte vegetal. Óleo de soja, por exemplo, compreende cerca de 11% de ácido graxo palmítico, 4% esteárico, 25% oléico, 51% linolênico e 9% linoléico, em que oléico, linoléico e linolênico são ácidos graxos insaturados. Os óleos vegetais insaturados úteis são os óleos de glicérides que contêm quantidades consideráveis de ésteres de glicérides de ácidos graxos insaturados não conjugados tais como ácidos graxos linoléico e linolênico.

Óleos de glicérides insaturados úteis e comerciais incluem óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de semente de uva, óleo de semente de cânhamo, óleo de linhaça, óleo de mostarda selvagem, óleo de amendoim, óleo de perila, óleo de papoula, óleo de colza, óleo de açafrão, óleo de soja, óleo de semente de girassol, óleo de canola e resina líquida. Glicérides de ácidos graxos apropriados incluem aqueles que contêm cadeias de ácidos graxos linoléicos e linolênicos e incluem óleos tais como óleo de cânhamo, óleo de linhaça, óleo de perila, óleo de papoula, óleo de açafrão, óleo de soja, óleo de semente de girassol, óleo de canola e resina líquida, bem como óleos de semente de uva, rottonseed e milho e óleos similares que contêm altos níveis de glicéride de ácido graxo linoléico e linolênico. Os glicérides apropriados podem conter quantidades menores de ácidos graxos saturados. O óleos mais apropriados, tais como óleo de soja, contêm predominantemente glicérides de ácido graxo linoléico e linolênico.

Esses óleos vegetais podem ser total ou parcialmente epoxidados por meio de processos conhecidos que utilizam ácido, tal como ácido peróxi, para epoxidação de uniões duplas insaturadas do óleo vegetal insaturado.

Além disso, podem ser utilizadas fontes comercialmente disponíveis de óleo vegetal epoxidado, tal como óleo de soja epoxidado disponível comercialmente com as denominações comerciais "VIKOLox" e "VIKOFLEX" da Elf Atochem North America, Inc., Filadélfia PA. A reatividade desse óleo é baixa, pois são apenas obtidos álcoois secundários, que são inerentemente menos reativos que os primários. Outros óleos vegetais epoxidados apropriados incluem óleo de linhaça epoxidado, óleo de semente de algodão epoxidado e óleo de açafrão epoxidado.

Em uma outra realização da presente invenção, a composição de revestimento curável por radiação compreende um oligômero de EVO que é um híbrido de acrilato, uretano e EVO. O oligômero de EVO é derivado de um óleo vegetal epoxidado (EVO) não aromático reagido com pelo menos um dentre um acrílico funcional hidroxila ou um metacrílico funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido e reage adicionalmente com um ou mais di-isocianatos e/ou póli-isocianatos para produzir um híbrido de acrilato, uretano e EVO em um processo com duas etapas. Em uma outra realização, o híbrido de acrilato, uretano e EVO pode incluir opcionalmente materiais funcionais hidroxila adicionais que incluem, mas sem limitações, álcoois, dióis, polióis,

poliésteres, poliéteres e suas misturas. Em uma realização, o EVO pode reagir com um pelo menos um dentre um acrílico funcional hidroxila ou um metacrílico funcional hidroxila e materiais funcionais hidroxila adicionais, antes de reagir adicionalmente com um ou mais di-isocianatos e/ou póli-isocianatos.

A quantidade de di-isocianato e/ou póli-isocianato utilizada na reação pode variar e, em uma realização, o oligômero de acrilato, uretano e EVO contém até cerca de 50% em peso de di-isocianato e/ou póli-isocianato e, em outros exemplos, cerca de 5% a cerca de 30% em peso de acrilato. A quantidade de di-isocianato e/ou póli-isocianato presente é de menos de cerca de 50% com base no peso da composição de revestimento e, em outros exemplos, varia de cerca de 1% a cerca de 30% com base no peso da composição de revestimento.

Os oligômeros híbridos de acrilato, uretano e EVO podem fornecer flexibilidade adicional e propriedades adesivas à composição de revestimento. Em uma outra realização da presente invenção, a composição de revestimento curável por radiação do presente que compreende um oligômero de EVO e/ou um oligômero híbrido de acrilato, uretano e EVO descrito acima pode ser misturada com acrilatos mono e/ou di e/ou trifuncionais para produzir uma composição de revestimento menos viscosa.

O processo de elaboração de um oligômero de acrílico, uretano e EVO, tal como um ESO, por exemplo, compreende a reação de materiais em um processo de duas

etapas. Em uma realização, o EVO é combinado com um excesso de pelo menos um dentre um acrilato funcional hidroxila e um metacrilato funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido para acrilar o EVO. Acrilatos apropriados, conforme descrito acima, podem incluir monoacrilato de butanodiol, acrilato de hidróxi etila, metacrilato de hidróxi propila, metacrilato de hidróxi etila e similares. Acrilatos funcionais hidroxila que são mais reativos que metacrilatos funcionais hidroxila podem ser preferidos sobre metacrilatos funcionais hidroxila. Os monômeros funcionais hidroxila primários podem ser preferidos sobre monômeros funcionais hidroxila secundários. Materiais funcionais hidróxi adicionais tais como álcoois, dióis, polióis, poliésteres, poliéteres e similares podem ser incluídos com os monômeros funcionais hidróxi na preparação do oligômero de EVO ou podem ser adicionados pouco antes da adição do isocianato para formar o oligômero híbrido de acrilato, uretano e EVO. Materiais funcionais hidroxila apropriados podem incluir, mas sem limitar-se a poliésteres funcionais hidroxila, polipropileno glicol, hexanodiol, álcool benzílico, trimetilol propano e similares.

Uma atmosfera de ar e um inibidor eficaz, tal como fenotiazina, podem ser utilizados durante esta etapa para evitar a polimerização de radicais livres do monômero. A reação entre o EVO e o acrilato funcional hidroxila e metacrilatos funcionais hidroxila pode ser conduzida sob uma temperatura que varia de cerca de 70

°C e 120 °C e, em outros exemplos, cerca de 90 °C a cerca de 100 °C. Tipicamente, pode-se obter conversão de até 90% dos grupos epóxidos em cerca de uma hora a 90 °C com um catalisador super ácido como triflato de zinco.

Outros catalisadores apropriados, conforme descrito acima, incluem catalisador de triflato metálico do Grupo IIA como triflato de magnésio; o catalisador de triflato metálico do Grupo IIB é como triflato de zinco ou cádmio; o catalisador de triflato metálico do Grupo IIIA tal como triflato de lantânio; o catalisador de triflato metálico do Grupo IIIB tal como triflato de alumínio; e o catalisador de triflato metálico do Grupo VIIIA tal como triflato de cobalto. A quantidade do catalisador de triflato metálico utilizada pode variar de 10 a 1000 ppm, especialmente de 20 a 200 ppm, com base no peso total da mistura de reação. Conforme mencionado, é geralmente conveniente empregar o catalisador de triflato metálico na forma de uma solução em um solvente orgânico.

O oligômero de EVO produzido pode ser convertido em um híbrido de acrilato, uretano e EVO por meio de reação com di-isocianato e/ou póli-isocianato sob uma temperatura que varia de cerca de 20 °C a cerca de 90 °C e de cerca de 25 °C a cerca de 70 °C. Consequentemente mediante resfriamento, o oligômero de EVO pode ser convertido em um híbrido que contém isocianato por meio de reação com di-isocianato, tal como di-isocianato de isoforona (IPDI), por meio de reação com o monômero de acrilato funcional hidroxila em excesso e o ESO acrilato. Embora sem desejar restrições

a nenhuma teoria específica, acredita-se que, quando ESO reagir com o monômero funcional hidroxila, o anel de epóxido sobre o ácido graxo abre-se para formar um acrilato-éter e um hidroxila secundário obstruído. Embora sem desejar restrições a nenhuma teoria específica, acredita-se que o isocianato reaja preferencialmente com o monômero funcional hidroxila primário para formar um diacrilato de uretano *in situ*. GPC pode ser utilizada para confirmar a formação de uma substância com peso molecular mais baixo (provavelmente o diacrilato de uretano), mas pode também indicar a formação de uma substância com peso molecular mais alto, provavelmente um acrilato de ESO modificado por uretano. A reação de ESO com os acrilatos funcionais hidroxila é mais bem conduzida com um excesso de funcionalidade hidroxila para empurrar essa reação para conversão mais alta e reduzir a reação de autoextensão de ESO, que pode gerar viscosidade mais alta e até transformação em gel. Por meio de reação com os dois hidroxilas secundários do acrilato de ESO e os hidroxilas primários do monômero de acrilato, o isocianato forma um híbrido.

Em uma outra realização da presente invenção, o revestimento curável por radiação que compreende um oligômero híbrido de acrílico, uretano e EVO pode também incluir um ou mais materiais de acrilato mono e/ou di e/ou trifuncionais.

As diversas realizações das composições de revestimento curáveis por radiação descritas no presente podem ser aplicadas a um substrato metálico, tal como uma lata utilizada como material de embalagem. Em uma

realização, uma embalagem que compreende um substrato metálico e uma composição de revestimento curável por radiação disposta sobre o substrato, em que a composição de revestimento compreende um oligômero de óleo vegetal epoxidado fabricado com a reação de óleo vegetal epoxidado (EVO) e pelo menos um acrilato funcional hidroxila ou um metacrilato funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido. Em uma outra realização, a composição de revestimento curável por radiação entra em contato direto com o substrato metálico sem um revestimento de primer.

Em uma outra realização, a embalagem compreende um substrato metálico e composição de revestimento curável por radiação que compreende as diversas realizações do oligômero de EVO e os oligômeros de acrilato, uretano e EVO e misturas descritos acima. Em outras realizações, a composição curável por radiação pode entrar em contato direto com o substrato metálico sem um revestimento de primer.

Os exemplos a seguir são fornecidos com o propósito de ilustrar os processos e sistemas descritos e não deverão ser consideradas limitações sobre o seu escopo ou espírito.

Exemplos

Nos Exemplos 1 a 4, os oligômeros A, B, C e D foram preparados utilizando óleo de soja epoxidado ("ESBO").

Oligômero A:

Preparação de acrilato de ESO:

Preparar o acrilato de ESBO com dois moles de monoacrilato de butanodiol para cada equivalente de epóxido em ESBO:

100 g	ESBO (Dow Chemical)
131,7 g	monoacrilato de butanodiol (BASF)
1,0 g	A-218 (40% triflato de zinco, King Industries)
0,11 g	fenotiazina (Aldrich)

Aquecer em um banho de óleo a 90 °C sob um fluxo de ar de 40 cfm. É observado um exoterma a cerca de 80 °C. Aquecer lentamente o banho de 80 até 90 °C à medida que o exoterma é reduzido. Resfriar. Titulação com oxirano indica 90% de conversão do oxirano.

Formação do oligômero híbrido de uretano:

Considerando 0,46 moles de acrilato livre, adicionar 0,23 moles (50,3 g de di-isocianato de isoforona (Bayer) e 0,18 g de catalisador octoato de estanho a 20 °C. Observou-se leve exoterma. Aquecer o banho de óleo a 55 °C e manter por uma hora. Resfriar. O produto possui viscosidade moderada (cerca de 500 cps) e é transparente.

A cura com EB do acrilato de ESO foi testada ao lado do híbrido de acrilato de uretano ESBO e claramente o híbrido resultou em propriedades de filme aprimoradas, tais como adesão e dureza. Acredita-se que o monômero de acrilato livre no acrilato de ESO possui propriedades de filme curado de EB prejudicadas. O híbrido pode também ser utilizado em níveis mais altos (70% ou mais) que o acrilato de ESBO em misturas com acrilatos de cura de EB tradicionais sem perda de

propriedades. ESBO é biorrenovável e possui baixo custo, de forma que esse híbrido atende a estes dois objetivos.

Oligômero B:

150 g	óleo de soja epoxidado
148 g	monoacrilato de butanodiol
0,2 g	fenotiazina
1,0 g	A-218, catalisador super ácido

bloqueado da King Industries

O acima foi misturado em um frasco de um litro e colocado em um banho de água quente a 85 °C. A mistura foi agitada mediante varrimento do frasco com 50 cc de ar/minuto. O exoterma inicial conduziu a temperatura de reação para 92 °C e elevou a temperatura do banho para 90 °C à medida que caía a temperatura de reação, para manter a reação a 90 °C. A mistura foi resfriada após uma hora. A titulação de oxirano indica cerca de 95% de conversão do epóxido.

Oligômero C:

100 g	óleo de soja epoxidado
131,7 g	monoacrilato de butanodiol
1,0 g	A-218
0,11 g	fenotiazina

Os materiais acima foram reagidos como na preparação de oligômero A. Adicionar 50,8 g de diisocianato de isoforona após resfriamento a 20 °C e adicionar em seguida 0,2 g de octoato de estanho.

Observou-se exoterma a cerca de 30 °C e, em seguida, resfriou-se. Manter em suave agitação por uma noite e, em seguida, aquecer a 55 °C no dia seguinte sob

50 cc/min de ar. Observou-se leve exoterma. Manter por uma hora. Resfriar.

Oligômero D:

Pré-polímero de poliéster:

480,8 g butiletilpropano diol

404,5 g ácido sebácico

0,4 g ácido butil estanoico

Aquecer sob nitrogênio com uma coluna curta a 160 °C, em que a primeira água de esterificação foi observada na parte superior. Prosseguir com o aquecimento a 225 °C gradualmente ao longo de uma hora para remover cerca de 60 g de água. Comutar para um azeotropo de xileno para remover a água remanescente ao longo de cerca de duas horas. O número ácido final é de 0,94 mg de KOH p/ g de polímero.

O oligômero de EVO D é preparado com o pré-polímero de poliéster:

75 g óleo de soja epoxidado

50 g monoacrilato de butanodiol

70,6 g pré-polímero de poliéster

0,2 g fenotiazina

1,0 g A-218

Misturar o acima e manter por uma hora sob ar a 90 °C em um banho de óleo quente. Resfriar.

Nos Exemplos Comparativos 1 a 4, foram elaboradas composições de revestimento sem o uso de oligômeros e, nos Exemplos 5 a 9, foram elaboradas composições de revestimento utilizando os oligômeros A, B, C ou D produzidos nos Exemplos 1 a 4 acima. A quantidade de materiais utilizados em todos os exemplos

é relacionada em partes em peso. Diversas propriedades de revestimento foram testadas e os resultados encontram-se relacionados na Tabela I abaixo.

Exemplo Comparativo 1

a. Monômero de acrilato monofuncional/isobornilacrilato ("IBOA") (tal como Genomer 1121/Rahn): 37,1315.

b. Oligômero inerte saturado (tal como Genomer 6034EHA/Rahn): 18,6712.

c. Acrilato carboxifuncional (tal como Genomer 7154/Rahn): 25,7816.

d. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 2,2955

e. Acrilato metálico (tal como CN2404/Sartomer): 13,8787.

f. Acrilato de polimetilsiloxano ("PDMS") (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,2174.

g. Dispersão de politetrafluoroetileno ("PTFE") (tal como Everglide UV704/Shamrock): 2,023.

Exemplo 5

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 20,6089.

b. Oligômero A: 26,4564.

c. Acrilato de uretano (tal como Ebecryl 8807/Cytec): 28,9774.

d. Trimetilolpropanotriacrilato propoxilado ("TMPTA") (tal como CD 501/Sartomer): 2,2953.

e. Metacrilato ácido (tal como Bis Hema Fosfato/Hampford Research): 4,2210.

f. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 3,9718.

g. Acrilato metálico (tal como CN2404/Sartomer): 12,8520.

h. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,6065.

Exemplo Comparativo 2

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 58,00.

b. Acrilato de uretano monofuncional (tal como Genomer 4188EHA/Rahn): 18,00.

c. Acrilato de uretano trifuncional (tal como Genomer 4312/Rahn): 12,00.

d. Neopentilglicoldiacrilato propoxilado ("NPGDA") (tal como Miramer M216/Rahn): 10,00.

e. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 2,00.

Exemplo Comparativo 3

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 38,49.

b. Acrilato de uretano alifático (tal como Laromer 9033V/BASF): 45,28.

c. Acrilato de poliéster trifuncional (tal como Ebecryl 885/Cytec): 4,93.

d. Oligômero acrílico (tal como CN 2285/Sartomer): 5,22.

e. Acrilato ácido (tal como ECX 4046/Cognis): 4,24.

f. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 1,48.

g. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,36.

Exemplo 6

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 11,1949.

b. Oligômero B: 61,2534.

c. Acrilato metálico (tal como CN 2404/Sartomer): 10,8909.

d. TMPTA propoxilado (tal como CD 501/Sartomer): 1,5029.

e. Fosfato de Bis Hema (Hampton Research, Inc.): 5,2582.

f. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,5664.

g. Acrilato de PDMS modificado por poliéster (Byk UV3570/Altana): 0,6360.

h. Água deionizada: 8,6973.

Exemplo 7

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 30,00.

b. Oligômero C: 65,00.

c. HDDA alcoxilado (tal como CD 560/Sartomer): 3,00.

d. NPGDA propoxilado (tal como Miramer M216/Rahn): 3,00.

e. Acrilato ácido (tal como ECX 4046/Cognis): 3,00.

f. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 1,00.

g. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,30.

Exemplo 8

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 40,5.

b. Acrilato de uretano (tal como 615-100/Polymer Technologies): 26,5.

c. Oligômero C: 17,7.

d. Acrilato ácido (tal como ECX 4046/Cognis): 3,5.

e. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 1,00.

f. Acrilato ácido (tal como Photomer 4703/Cognis): 9,6.

g. Cera de polietileno (tal como MPP 620 XF/Micropowders): 0,70.

h. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,50.

Exemplo Comparativo 4

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 42,5.

b. Acrilato de uretano (tal como 615-100/Polymer Technologies): 50,00.

c. Acrilato ácido (tal como ECX 4046/Cognis): 4,1.

d. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 1,00.

e. Acrilato ácido (tal como Photomer 4703/Cognis): 10,9.

f. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,50.

Exemplo 9

a. Monômero de acrilato monofuncional/IBOA (tal como Genomer 1121/Rahn): 20,00.

b. Acrilato de glicidil éster de ácido versático (tal como monômero de ACE/Hexion): 12,68.

c. HPNDA (tal como Miramer M210/Rahn): 2,08.

d. Acrilato de uretano (tal como 615-100/Polymer Technologies): 23,53.

e. Oligômero C: 12,68.

f. Oligômero D: 9,58.

g. Acrilato ácido (tal como Photomer 4703/Cognis): 13,05.

h. Acrilato ácido (tal como ECX 4046/Cognis): 2,20.

i. Metacrilato ácido (tal como Genorad 40/Rahn): 0,77.

j. Acrilato de PDMS (tal como Tegorad 2500/Degussa): 0,52.

k. Acrilato de poliéster hiper-ramificado (tal como CN 2302/Sartomer): 0,76.

l. Mistura de cera PTFE/PE (tal como Vestowax FM 1012, dispersão a 30% em monômero ACE/Degussa): 1,92.

O componente A é liberado para recipiente forrado. Os componentes restantes são adicionados

polegar									
Formação de extrem.	Apr.	-	-	-	-	-	-	-	-
Dobra T	0T	2T	2T	-	5T	-	-	-	-
Dureza do lápis	HB	H	B	-	2H	-	-	-	-
Impacto em cunha	-	-	-	-	-	100	-	100	-
Retorta; blister/cor	2/10	10/9	10/7	10/10	-	10/7	10/10	10/10	10/8
Pós adesão na retorta	100	100	100	100	-	100	100	100	100
Cunha pós retorta	-	-	-	95	-	76	87	100	85
Manchas pós retorta	-	-	-	-	-	-	10	10	8

Condições de retorta:

Exemplos Comparativos 1 a 3 e Exemplo 5: trinta minutos em água fervente.

Exemplo 7: noventa minutos em água deionizada a 128 °C.

Exemplo Comparativo 4: noventa minutos em sopa de queijo cheddar a 128 °C.

Exemplo 9: noventa minutos em pimenta jalapenho.

Modificações e substituições da presente invenção, que compreendem, por exemplo, substâncias oligoméricas hiper-ramificadas, acrilatos metálicos ou porções, acrilatos ácidos ou porções, substâncias e sistemas híbridos e em nano escala, ou seja, catiônicas/de radicais livres, uretano híbrido, poliéster, acrilatos de óleos naturais epoxidados/acrílicos, híbridos orgânicos e inorgânicos; modificações de oligômeros de silicone, bromo, flúor e cloro, polibutadieno, póli-isopreno, policarbonato, modificações de policaprolactona, POSS, PUD, siloxanos hidroxilados ou porções; oligômeros inertes saturados; porções de vinila, ou seja, pirrolidonas, caprolactama, dióxido de limoneno; (meta) acrilatos, mono, di e multifuncionais; grupos epóxi, fenila e tiol; complexos de transferência de carga; quaisquer dentre diversos aditivos comuns na técnica, para fins de conferência de umectação, fluxo, deslizamento, barreira, resistência à abrasão, retirada de espuma etc., ou seja, silicones e acrilatos de silicone, fluorocarbonetos e acrilatos de fluorocarbono, acrílicos, óleos e ceras naturais e sintéticas e outros deverão ser interpretados como encontrando-se dentro do escopo da presente invenção.

Embora a presente invenção seja descrita em detalhes com referência às realizações preferidas, os técnicos no assunto apreciarão que, além dos fornecidos como forma de exemplo, diversas modificações e substituições não especificadas em contrário podem ser realizadas sem abandonar o espírito e o escopo da presente invenção conforme descrito.

Reivindicações

1. Composição de revestimento curável por radiação, caracterizado por compreender um oligômero de óleo vegetal epoxidado elaborado por meio da reação de um óleo vegetal epoxidado (EVO) e pelo menos um acrilato funcional hidroxila ou um metacrilato funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido forte que inclui um ácido sulfônico ou um sal de triflato de um metal do Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB ou VIIIA da Tabela Periódica dos Elementos (segundo a convenção IUPAC 1970).

2. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado é elaborado por meio da reação de óleo vegetal epoxidado e pelo menos um acrilato funcional hidroxila selecionado a partir do grupo que consiste de monoacrilato de butanodiol, acrilato de hidróxi etila e suas misturas.

3. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado é elaborado por meio da reação de óleo vegetal epoxidado e pelo menos um metacrilato funcional hidroxila selecionado a partir do grupo que consiste de metacrilato de hidróxi propila, metacrilato de hidróxi etila e suas misturas.

4. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o catalisador ácido é selecionado a partir do grupo que consiste de triflato de magnésio, triflato de zinco, triflato de cádmio, triflato de lantânio, triflato de alumínio, triflato de cobalto e suas misturas.

5. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o óleo vegetal epoxidado é derivado de glicérides de ácidos graxos insaturados.

6. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que os glicérides de ácidos graxos insaturados compreendem ésteres de glicerol e ácido graxo que possuem uma cadeia alquila de doze a 24 átomos de carbono.

7. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o óleo vegetal epoxidado é derivado de óleos de glicérides que compreendem pelo menos um dentre ácidos graxos linoléico e linolênico.

8. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o óleo vegetal epoxidado compreende óleo de milho, óleo de semente de algodão, óleo de semente de uva, óleo de semente de cânhamo, óleo de linhaça, óleo de mostarda selvagem, óleo de amendoim, óleo de perila, óleo de papoula, óleo de colza, óleo de açafrão, óleo de gergelim, óleo de soja, óleo de semente de girassol, óleo de canola e resina líquida.

9. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado é derivado da reação de um óleo vegetal epoxidado que compreende óleo de soja e monoacrilato de butanodiol.

10. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal

epoxidado é derivado da reação de um óleo vegetal epoxidado que compreende óleo de soja e acrilato de hidróxi etila.

11. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado reage adicionalmente com pelo menos um dentre um di-isocianato e um poli- isocianato para produzir um híbrido de acrílico, uretano e EVO.

12. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado é fabricado por meio da reação de um óleo vegetal epoxidado que compreende óleo de soja.

13. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizada pelo fato de que compreende adicionalmente pelo menos um acrilato multifuncional.

14. Embalagem, que compreende:

- um substrato metálico; e
- uma composição de revestimento curável

por radiação disposta sobre o substrato, caracterizada por a composição de revestimento compreender um oligômero de óleo vegetal epoxidado elaborado por meio da reação de óleo vegetal epoxidado (EVO) e pelo menos um acrilato funcional hidroxila ou um metacrilato funcional hidroxila na presença de um catalisador ácido forte que inclui um ácido sulfônico ou um sal de triflato de um metal do Grupo IIA, IIB, IIIA, IIIB ou VIIIA da Tabela Periódica dos Elementos (segundo a convenção IUPAC 1970).

15. Embalagem, de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que a

composição de revestimento curável por radiação entra em contato direto com o substrato metálico sem um revestimento de primer.

16. Embalagem, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 ou 15, caracterizada pelo fato de que a composição de revestimento compreende um oligômero de óleo vegetal epoxidado e reage adicionalmente com pelo menos um dentre um di-isocianato e um poli-isocianato para produzir um híbrido de acrílico, uretano e EVO.

17. Embalagem, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, caracterizada pelo fato de que o oligômero de óleo vegetal epoxidado é elaborado por meio da reação de um óleo vegetal epoxidado que compreende óleo de soja e um composto selecionado a partir do grupo que consiste de monoacrilato de butanodiol, acrilato de hidróxi etila, metacrilato de hidróxi propila, metacrilato de hidróxi etila e suas misturas.

18. Composição de revestimento, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizada pelo fato de que o óleo vegetal epoxidado (EVO) reage com um material funcional hidroxila adicional.

19. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 18, caracterizada pelo fato de que o material funcional hidroxila adicional compreende um álcool, diol, poliol, poliéter, policarbonato, poliéster ou suas misturas.

20. Embalagem, de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 17, caracterizada pelo fato de que o óleo vegetal epoxidado (EVO) reage com um material funcional hidroxila adicional.

21. Embalagem, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de que o

material funcional hidroxila adicional compreende um álcool, diol, poliol, poliéter, policarbonato, poliéster ou suas misturas.