



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

(11) PI 0922430-0 B1



(22) Data do Depósito: 18/12/2009

(45) Data de Concessão: 21/01/2020

(54) Título: RESINA DISPERSÍVEL EM ÁGUA FORMADA DO PRODUTO REACIONAL DE UMA MISTURA DE MONÔMERO

(51) Int.Cl.: C08F 290/06; C08G 63/47; C08G 63/48; C08G 63/91; C09D 151/08; (...).

(52) CPC: C08F 290/061; C08G 63/47; C08G 63/48; C08G 63/912; C08G 63/916; (...).

(30) Prioridade Unionista: 19/12/2008 US 61/139,013.

(73) Titular(es): SWIMC LLC.

(72) Inventor(es): KIMBERLY A. KOGLIN; JAMES K. MARLOW; PHILIP J. RUHOFF; RICHARD F. TOMKO.

(86) Pedido PCT: PCT US2009068734 de 18/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/080620 de 15/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/06/2011

(57) Resumo: DISPERSÕES POLÍMERAS AQUOSAS DE BAIXO TEOR DE COMPOSTO ORGÂNICO VOLÁTIL (VOC) Derivado de resinas significativamente de materiais de partida renováveis e recicláveis podem ser formados do produto reacional de uma mistura de monômero que incluem um macromonômero etilenicamente insaturado e pelo menos um outro monômero etilenicamente insaturado, que pode ser ácido funcional. O macromonômero etilenicamente insaturado pode ser derivado da reação de um intermediário funcional de ácido, que pode ser o produto de reação de acidólise de um poliéster construído e um ácido ou material funcional de anidrido com um funcional de hidróxi, funcional de amina, ou reagente funcional de epóxi, opcionalmente na presença de um poliácido, para produzir uma resina intermediária, que pode subsequentemente ser reagida com um agente acoplado etilenicamente insaturado para produzir o macromonômero. Resinas descritas aqui são úteis na geração de revestimentos de alquida acrílica de baixo teor de VOC. Métodos de produzir resinas com teor de água reduzido são também descritas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"RESINA DISPERSÍVEL EM ÁGUA FORMADA DO PRODUTO REACIONAL DE UMA MISTURA DE MONÔMERO"**.

[001] Este pedido reivindica prioridade de Pedido Provisório U.S. 61/139.013 depositado em 19 de dezembro de 2008, a totalidade do qual é incorporado aqui por referência.

[002] A presente invenção refere-se à formulação e processamento de alquidas de baixo teor de água, e em mais modalidades específicas, dispersões de resina acrílica de alquida adequadas para uso em formulação de pinturas e revestimentos de baixo teor de VOC. Nas mesmas modalidades a resina acrílica de alquida dispersível em água tem mais do que 20%, e em outras modalidades mais do que 30% e em ainda outras modalidades, mais do que 50% de seu peso derivado diretamente de materiais de partida biorrenováveis.

[003] Os processos ensinados aqui bem como as resinas acrílicas de alquida resultantes e as pinturas e revestimentos subsequentemente formados delas representa progresso com respeito à formulação de revestimentos industriais e arquitetônico que requer menos uso de materiais de partida com base em petróleo virgem e que geram níveis menores de compostos orgânicos voláteis (VOCs) do que revestimentos de alquida originados de solvente de baixo teor de água tradicionais e convencionais. Exemplos de revestimentos de alquida de baixo teor de água tradicionais podem ter mais do que 300 g/L de VOC e revestimentos de alquida originados de solvente convencionais, mais do que 400 g/L de VOC. Os métodos de processamento ensinados aqui também podem melhorar a eficiência em formulação de resinas acrílicas de alquida, reduzindo o tempo de batelada e pode permitir o uso de uma formação mais variada de solventes orgânicos e não miscíveis em água durante polimerização sem adversamente afetar a dispersibilidade de resina em água ou níveis de VOC.

[004] De acordo com a presente invenção, acidólise de um poliéster construído, exemplificado por poliésteres recicláveis, tais como terftalato de polialquileno e naftalato de polialquileno, e em outras modalidades, por um poliéster biorrenovável, tal como ácido poliláctico, produz intermediários funcionais de ácido, que pode ser também reagido com poliepóxidos, poliaminas, ou materiais funcionais de polioliol, ou misturas dos mesmos, para produzir intermediário de resina, que, nas mesmas modalidades, pode ser útil como resinas aglutinantes ou diluentes em sistemas de alquida convencionais, ou, em outras modalidades, pode ser também modificada ou reagida com uma ou mais variedade de outros monômeros e agentes de acoplamento etilenicamente insaturados para formar macromonômeros e polímeros e, particularmente polímeros acrílicos, e mais particularmente, polímeros acrílicos de alquida que podem ser dispersos em água na presença de uma base para produzir uma dispersão acrílica de alquida. Nas mesmas modalidades, a resina pode ser estavelmente dispersível em água sem uso de tensoativos. Os revestimentos podem ser desenvolvidos usando os intermediários funcionais de ácido descritos, intermediário de resina, macromonômeros ou dispersões polímeras como o aglutinante único ou primário.

[005] Em modalidades particularmente úteis, o poliéster construído é processado por meio de uma reação acidólise para produzir intermediário funcional de ácido alquídico. Os intermediário(s) funcional(s) de ácido alquídico podem ser repolimerizados na presença de um poliepóxidos, poliaminas, e/ou polióis, e/ou podem subsequentemente ser também reagidos com um agente de acoplamento etilenicamente insaturado para produzir um macromonômero adequado para polimerização com monômeros (met)acrílicos, vinílicos ou outros etilenicamente insaturados convencionais para formar um polímero acrílico de alquida que é dispersível em água.

[006] Na presente invenção, destilação, preferivelmente destilação a vácuo, pode ser seletivamente empregada durante a polimerização para remover substancialmente todos dos solventes que de outro modo contribuiria para níveis de VOC ou inibiria a dispersão do polímero em água. A destilação a vácuo pode ser usada para remover tanto quanto 99,9% de tais solventes. Desse modo, solventes que há muito tempo têm sido evitados em formulação de resinas acrílicas para sistemas aquosos, por causa da contribuição para níveis de VOC ou impacto negativo sobre a dispersibilidade em água, podem ser usados durante polimerização para, por exemplo, lavar a câmara de reação de polimerização de monômero que pode polimerizar sobre as paredes da câmara. Em sistemas convencionais, esta formação resulta em uma excreção de monômero e pode ser limpa da câmara de reação antes que uma subsequente batelada de polímero possa ser preparada. Além disso, a recuperação destes solventes permite que eles sejam reciclados para subseqüentes polimerizações. Em outra modalidade, pelo menos uma porção dos solventes orgânicos voláteis pode ser substituída com óleos de secagem ou semissecagem a fim de manter ou reduzir a viscosidade do polímero fundido após os solventes voláteis serem removidos por destilação. A manutenção de uma viscosidade reduzida do polímero fundido permite o fundido ser fluível em uma temperatura elevada para facilitar a dispersão em água básica.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Materiais de Partida de Poliéster Construído

[007] De acordo com a presente invenção, o processo de formulação de dispersões polímeras aquosas pode começar com acidólise de um poliéster construído para produzir intermediário funcional de ácido (hidroxila), de comprimento de cadeia menor. Poliésteres construídos adequados podem incluir poliésteres recicláveis e biorrenováveis.

[008] Exemplos de poliésteres recicláveis incluem os tereftalatos de polialquileno e naftalatos de polialquileno. Dentre os naftalatos de polialquileno, o naftalato de polietileno é útil. Dentre os tereftalatos de polialquileno, tereftalato de polietileno (PET) e tereftato de polipropileno (PPT) são particularmente úteis. PET é amplamente usado na fabricação de artigos de plástico descartáveis, tais como frascos, e desse modo, estes artigos descartados oferecem uma fonte pronta de PET reciclável, que pode ser reivindicada para uso na presente invenção. Não obstante, entende-se que o PET virgem pode também ser usado.

[009] Métodos de preparação de PET, incluindo os métodos de obtenção de estoques de PET reivindicados ou pós-industriais, reciclados são bem conhecidos na técnica. Ao mesmo tempo que o PET reciclado é um material de partida particularmente útil por razões ecológicas, o método de obtenção do PET não é crítico para prática desta invenção.

[010] Poliésteres biorrenováveis são aqueles derivados de produtos agrícolas, tais como milho, ou derivado como subprodutos de micro-organismos ou bactéria geneticamente modificada. Exemplos de poliésteres biorrenováveis incluem ácido polilático (PLA) e os ácidos poli-hidroxicanoico (PHA). Polímeros de ácido lático incluem ácido polilático e copolímeros de ácido lático e ácidos poli-hidroxicanoico, incluindo poli(D,L-lactídeo), poli(L-lactídeo), ácido poliglicólico, poli(D,L-lactídeo-co-glicolídeo), e poli(L-lactídeo-coglicolídeo).

[011] PHAs úteis podem incluir, sem limitação, poli(ácidos 3-hidroxicanoico) tal como poli(ácido 3-hidroxiopropanoico), e poli(ácidos 4-hidroxicanoico) tais como poli(ácido 4-hidroxiбутírico) e copolímeros incluindo qualquer dos monômeros de ácidos 3-hidroxicanoico ou ácido 4-hidroxicanoico descritos aqui ou misturas dos mesmos.

[012] Métodos de preparação de ácido polilático e ácidos poli-

hidroxialcanoico são bem conhecidos na técnica e o método de preparação do ácido poliláctico e ácido poli-hidroxialcanoico não são críticos para prática desta invenção.

[013] Para os propósitos desta invenção, o termo "poliéster construído" será usado para referir-se à classe de poliésteres incluindo os poliésteres recicláveis e biorrenováveis anteriormente descritos. Além disso, sem pretender limitar o escopo da invenção, porém para os propósitos de clareza, o PET será usado na seguinte descrição como um exemplo de poliéster reciclável e PLA como um exemplo de poliéster biorrenovável.

[014] Para os propósitos desta invenção, o PET ou PLA deve ser fornecido em uma forma fragmentada. Ele pode ser transformado em flocos, granulado, moído em um pó ou peletizado. A única restrição colocada sobre o poliéster antes da acidólise é que ele seja relativamente puro, isto é, não deve existir um nível de impurezas acima de um por cento em peso nem deve existir qualquer nível apreciável de impurezas que seja quimicamente reativo dentro dos processos descritos.

Reação de Acidólise para Produzir Ácido Funcional (alquida) Intermediário.

[015] Poliésteres construídos são geralmente compreendidos de unidades de monômero ou comonômero de repetição conectado por ligações de éster. O PLA, por exemplo, é compreendido de unidades de repetição de ácido láctico. Cada unidade de repetição de PLA tem um peso molecular médio ponderal de 90. O PET é compreendido de unidades de repetição de monômeros formadas do produto reacional de ácido tereftálico e etileno glicol.

[016] Quando poliéster e um material funcional de ácido ou anidrido são reagidos juntos na presença de um catalisador (opcional) e calor, a molécula de poliéster de peso molecular elevado pode ser

despolimerizada ou digerida em intermediários funcionais de ácido, monoméricos e/ou oligoméricos. Isto é realizado por meio de acidólise das ligações de éster e permuta pelo ácido com as unidades monômeras de ácido da molécula de poliéster. Esta permuta continua a ocorrer até um novo equilíbrio ser estabelecido entre o poliéster, o poliéster de comprimento de cadeia mais curta, o poliéster de comprimento de cadeia mais curta substituída com o ácido, o material funcional de ácido, e o monômero de ácido poliéster. Este equilíbrio torna possível substancialmente reverter o processo de polimerização e despolimerizar PLA ou PET em seus materiais de partida. É também possível, em virtude do ácido ou anidrido selecionado para uso na reação de acidólise, para adicionar funcionalidade funcional aos de outro modo intermediários funcionais de ácido. A reação de acidólise pode ser realizada na presença de um solvente ou fusão em sistemas sem solventes.

Ácidos

[017] Os materiais de ácido funcional adequado que podem ser úteis na reação de acidólise incluem ácidos monofuncionais saturados e insaturados tais como ácidos benzoicos, crotônicos, e sórbicos; e ácidos tendo um ácido funcionalmente em média de pelo menos dois, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido dicarboxílico de 1,4-ciclohexano, ácido dicarboxílico de 1,3-ciclo-hexano, ácido succínico, ácido adípico, ácido azeláico, ácido itacônico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido trimelítico, ácido trimésico, ácidos dicarboxílicos de naftaleno, polibutadieno terminado por carbóxi, etano de difenóxi de 4,4'-dicarbóxi, e os ácidos carboxílicos de hidróxi tal como ácido 12-hidroxisteárico, ácido ricinoleico e ácidos biorrenováveis, tais como, ácido propanoico de 3-hidróxi, ácido 4- hidroxibutanoico, etc. Outros ácidos adequados podem incluir os ácidos saturados tais como ácidos butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico, behênico e lignocérico; os ácidos insaturados tais como

ácidos palmitoleico, oleico, linoleico, linolênico, eleosteárico, licárico, gadoleico e erácicos; e os óleos (e seus ácidos graxos) tais como óleos de canola, colza, rícino, rícino desidratado, coco, café, milho, caroço de algodão, peixe, banha de porco, linhaça, oticica, semente de palma, amendoim, perila, açafroa, soja ou feijão soja, girassol, sebo, *rung*, noqueira, *vernonia*, *tall* e *menhaden*; e combinações e misturas de óleos naturais e sintéticos e ácidos graxos, particularmente aqueles óleos e ácidos graxos com números de iodo elevados.

B. Anidridos

[018] Anidridos representativos que podem ser úteis na reação de acidólise podem incluir anidrido glutárico, anidrido adípico, anidrido itacônico, ácido anidrido diglicólico, e similares.

[019] Outros anidridos úteis podem incluir aqueles tendo um grupo carboxílico livre em adição ao grupo anidrido tais como anidrido trimelítico, anidrido tricarboxílico de 2,6,7-naftaleno, anidrido tricarboxílico de 1,2,4-butano, anidrido tricarboxílico de 1,3,4-ciclopentano. Estes podem ser usados em quantidades menores.

[020] Deve ser apreciado que outros ácidos e anidridos devem ser considerados equivalentes daqueles nomeados aqui.

[021] O material funcional de ácido ou anidrido geralmente terá um peso molecular médio numérico abaixo de cerca de 2000. Preferivelmente o material funcional de ácido ou anidrido terá um peso molecular médio numérico de abaixo de cerca de 600. Pesos moleculares médios numéricos típicos destes materiais variarão de cerca de 96 a cerca de 600.

[022] Especialmente ácidos úteis incluem os ácidos graxos vegetais descritos acima, e particularmente, ácidos graxos insaturados. Ácido graxo de soja e ácido graxo de *óleo de tall* são úteis em muitas modalidades.

C. catalisadores

[023] Opcionalmente, um catalisador pode ser usado durante uma reação de acidólise. Se usado, catalisadores adequados para acidólise de poliéster incluem os catalisadores de transesterificação tradicionais incluindo octoato estanoso, hidróxido de cálcio, hidróxido de lítio, hidróxido de bário, hidróxido de sódio, metóxido de lítio, tetra-hidrato de acetato de manganês, fosfatos, óxido de estanho de dibutila, ácido estanoico de butila, e óxido de monobutilestanho hidratado. Se usado, o catalisador deve estar presente em uma quantidade de cerca de 0,1% em peso a cerca de 1,5% em peso com base no peso total do poliéster e do material de ácido funcional.

D. Solventes

[024] Quando pode ser desejável usar um solvente na reação de acidólise, solventes adequados podem incluir xilenos e cetonas de ponto de ebulição menor tais como metil propil cetona, metil amil cetona e similares.

Produtos de Digestão de Acidólise

[025] Subsequente à acidólise, os produtos e fragmentos de poliéster em equilíbrio com ele são predominantemente funcionais em ácido. Em uma particularmente modalidade útil, o ácido usado na reação de acidólise pode ser um ácido graxo, tal como aquele descrito na seção IIA, e particularmente, ácido graxo de soja, desse modo produzindo, como um produto de digestão, intermediários funcionais de ácido que são adicionalmente dotados com uma cadeia alifática saturada ou insaturada derivada do ácido graxo. Este pode ser referido aqui como intermediário funcional de ácido alquídico. Como descrito também abaixo, os grupos de ácido dos produtos de reação de acidólise podem ser também reagidos com hidroxila, amina, ou materiais funcionais de epóxi e similares para formar resinas intermediárias ou diluentes reativos para uso em uma variedade de composições de revestimento.

FV. Produtos de Digestão de Reação de Acidólise

[026] Os intermediários funcionais de ácido da reação de acidólise podem ser também reagidos com um ou mais reagentes funcionais de hidroxila, opcionalmente na presença de outros poliácidos, para produzir intermediários de resina funcional de hidroxila. Os intermediários de resina podem também ser reagidos com reagentes funcionais de amina ou epóxi como descrito abaixo, e misturas dos mesmos.

Reagentes Funcionais de Hidróxi

[027] Reagentes funcionais de hidroxila adequados que podem ser usados em outra reação com os intermediários funcionais de ácido podem incluir:

[028] Álcoois. Geralmente, os álcoois terão pesos moleculares médios numéricos de abaixo de cerca de 4000, e tipicamente, pesos moleculares médios numéricos variaram de cerca de 30 a cerca de 4000, e especialmente 100 a cerca de 600. Métodos de preparação de álcoois são bem conhecidos na técnica e o método de preparação dos álcoois não é crítico para a prática desta invenção.

[029] Álcoois adequados incluem os C1 a C22 álcoois saturados ou insaturados, lineares ou ramificados incluindo, por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, álcool linoleílico, dialil éter trimetilopropano, álcool alílico, 2-mercaptoetanol e similares. Adicionalmente, álcoois úteis incluem os poliéteres funcionais de hidróxi, poliésteres, poliuretanos, policaprolactonas, etc. como geralmente descrito abaixo.

[030] A1a. Polióis saturados e insaturados. polióis saturados e insaturados úteis podem incluir glicerol, óleo de rícino, etileno glicol, dipropileno glicol, 2,2,4-trimetila-1,3-pentanodiol, neopentil glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, tetraetoxilato de Bisfenol A, 2,2'-tio dietanol, ácido propiônico de dimeti-

lol, dióis acetilênicos, polibutadieno terminado por hidróxi, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxietoxi)ciclo-hexano, trimetileno glicol, tetra metileno glicol, pentametileno glicol, hexametileno glicol, decametileno glicol, dietileno glicol, metileno glicol, tetraetileno glicol, norbomileno glicol, 1,4-benzenodimetanol, 1,4-benzenodietanol, 2,4-dimetil-2-etileno-hexano-1,3-diol, 2-buteno-1,4-diol, e polióis tais como trimetiloetano, trimetilolpropano, di-trimetilolpropano, éter de monoalila de trimetilolpropano, trimetilol-hexano, trietilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, dimetilolpropano, dipentaeritritol, propanodiol de metila, polióis fenólicos, etc.

[031] A1b. Polióis de poliéter. Polióis de poliéter adequados são bem conhecidos na técnica e são convenientemente preparados pela reação de um diol ou polioliol com óxido de alquilenos correspondente. Exemplos representativos podem incluir os glicóis de éter de polipropileno e glicóis de éter de polietileno.

[032] A1c. Outra classe útil de polímeros funcionais de hidróxi compreende aquela preparada por técnicas de reação de polimerização por condensação como são bem conhecidos na técnica. Reações de polimerização por condensação representativa incluem poliésteres preparados pela condensação de álcoois poli-hídricos e anidridos ou ácidos policarboxílicos, com ou sem a inclusão de óleo secante, óleo semisecante, ou ácidos graxos de óleo não seco. Ajustando-se a estequiometria dos álcoois e dos ácidos ao mesmo tempo em que mantendo um excesso de grupos hidroxila, poliésteres funcionais de hidróxi podem ser facilmente produzidos para fornecer uma larga faixa de pesos moleculares desejados e características de desempenho.

[033] Os polióis de poliéster são derivados de um ou mais ácidos policarboxílicos aromáticos e/ou alifáticos, os anidridos dos mesmos, e um ou mais polióis alifáticos e/ou aromáticos. Os ácidos carboxílicos

incluem os ácidos policarboxílicos saturados e insaturados e os derivados dos mesmos, tais como ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azeláico, e ácido dicarboxílico de dicitlopentadieno. Os ácidos carboxílicos também incluem os ácidos policarboxílicos aromáticos, tais como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, etc. Os anidridos tais como anidrido maleico, anidrido ftálico, anidrido trimelítico, ou anidrido de metila NADIC (marca registrada para isômeros de anidrido de biciclo[2,2,1]hepteno-2,3-dicarboxílico de metila) podem também ser usados.

[034] Polióis saturados e insaturados representativos que podem ser reagidos em excessos estequiométricos com os ácidos carboxílicos para produzir reagentes funcionais de hidróxi incluindo os dióis ensinados acima. Tipicamente, a reação entre os polióis e os ácidos policarboxílicos é conduzida a cerca de 120° C a cerca de 200° C na presença de um catalisador de esterificação tais como óxido de dibutilestanho.

[035] A1d. Adicionalmente, reagentes funcionais de hidróxi podem ser preparados pela reação de abertura de anel de epóxidos e/ou poliepóxidos com aminas ou poliaminas primárias ou, preferivelmente, secundárias para produzir polímeros funcionais de hidróxi. Aminas e poliaminas representativas incluem amina de etanol, amina de N-metiletanol, amina de dimetila, diamina de etileno, diamina de isoforona, etc. Poliepóxidos representativos incluem aqueles preparados condensando-se um álcool poli-hídrico ou fenol poli-hídrico com uma epihalohidrina, tal como epiclora-hidrina, geralmente sob condições alcalinas.

[036] A1e. Outros polímeros funcionais de hidróxi úteis podem ser preparados pela reação de um excesso de pelo menos um álcool, tais como aqueles representativos descritos acima, com isocianatos para produzir uretanos funcionais de hidróxi.

[037] Isocianatos monofuncionais representativos incluem isocianato de alila e isocianato de tolulila. Poli-isocianatos representativos incluem os compostos alifáticos tais como etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, 1,2-propileno, 1,2-butileno, 2,3-butileno, 1,3-butileno, etilideno e di-isocianatos de butilideno; os compostos cicloalquilenos tais como ciclo-hexilisocianato de metil-3,5,5-trimetila de 3-isocianato, e o 1,3-ciclopentano, 1,3-ciclo-hexano, e di-isocianatos 1,2-ciclo-hexano; os compostos aromáticos tais como m-fenileno, p-fenileno, 4,4'-difenila, 1,5-naftaleno e di-isocianatos de 1,4-naftaleno; os compostos aromáticos alifáticos tais como metano de 4,4'-difenileno, 2,4- ou 2,6-tolueno, 4,4'-toluidina, e di-isocianatos de 1,4-xilileno; 1,3-bis (etila de 1-isocianato-1-metila) de benzeno; os compostos aromáticos substituídos por nuclear tais como di-isocianato de dianisidina, di-isocianato de 4,4'-difeniléter e di-isocianato de cloro-difenileno; os tri-isocianatos tais como metano-4,4',4"-tri-isocianato de trifenila, benzeno de 1,3,5-tri-isocianato e tolueno de 2,4,6-tri-isocianato; e os tetraisocianatos tais como 4,4'-difenil-dimetil metano-2,2'-5,5'-tetraisocianato; os poli-isocianatos polimerizados tais como dímeros e trímeros de di-isocianato de tolileno, e outros vários poli-isocianatos contendo ligações de biureto, uretano, e/ou alofanato. Os isocianatos e os álcoois são tipicamente reagidos em temperaturas de 25°C a cerca de 150°C para formar os polímeros funcionais de hidróxi.

[038] Reagentes funcionais de hidróxi especialmente preferidos na prática desta invenção incluem, porém não estão limitados a, etileno glicol, dipropileno glicol, 1,3-pentanodiol de 2,2,4-trimetila, neopentil glicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclo-hexanodimetanol, 1,2-ciclo-hexanodimetanol, 1,3-ciclo-hexanodimetanol, 1,4-bis(2-hidroxi)etoxi)ciclo-hexano, trimetileno glicol, tetra metileno glicol, pentametileno glicol, hexametileno glicol,

decametileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetraetileno glicol, norbornileno glicol, 1,4-benzenodimetanol, 1,4-benzenodietanol, 2,4-dimetil-2-etileno-hexano-1,3-diol, 2-buteno-1,4-diol, e polióis tais como trimetiloletano, trimetilolpropano, éter de monoalila de trimetilolpropano, trimetilol-hexano, trietilolpropano, di-trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, e misturas dos mesmos.

[039] A reação do intermediário funcional de ácido e um ou mais dos reagentes funcionais de hidróxi anteriormente identificados, pode ser realizada na presença de um poliácido, tal como ácido isoftálico ou ácido terftálico ou misturas dos mesmos. Outros poliácidos úteis podem incluir ácido trimelítico, ácido trimésico ou anidrido de ácido tais como anidrido trimelítico ou os anidridos listados acima tais como anidrido tetra-hidroftálico, anidrido hexa-hidroftálico, anidrido metil-hexa-hidroftálico, anidrido succínico, anidrido dodecenilsuccínico, anidrido octilsuccínico ou anidrido maleico.

[040] Como conhecido anteriormente, os intermediários funcionais de ácido monoméricos e/ou oligoméricos podem ser reagidos com reagentes funcionais de amina ou epóxi, em adição a ou em vez de reagentes funcionais de hidróxi.

B. Reagentes Funcionais de Amina

[041] Reagentes funcionais de amina adequada que podem ser usados em outra reação com os intermediários funcionais de ácido, para produzir intermediários de resina podem incluir as aminas primárias e secundárias, diaminas ou poliaminas em que o resto das moléculas ligado aos átomos de nitrogênio pode ser saturado ou insaturado, alifático, ou alicíclico. Exemplos de aminas alifáticas e alicíclicas adequadas podem incluir alilamina, decilamina, hexil amina, octil amina, propileno imina, aminas graxas, etc. Exemplos de diaminas podem incluir etileno diamina, propileno diamina, butileno diamina, hexametileno diamina, ciclo-hexano diamina, piperazina, hidrazina, 1,8-metano

diamina, isoforona diamina, propano-2,2-ciclo-hexil amina, e metano-bis-(4-ciclo-hexil amina) e misturas dos mesmos.

[042] Amino álcoois podem também ser empregados, incluindo, por exemplo, etanolamina, propanolaminas, butanolaminas, pentanolaminas, amino-2-metil-1-propanol, amino-3-metil-1-butanol, etc. e aminoálcoois multifuncionais tais como dietanolamina, trietanolamina, etc.

C. Materiais Funcionais de Epóxi

[043] Foi anteriormente descrito que uma reação de abertura de anel de epóxidos e/ou poliepóxidos pode produzir reagentes funcionais de hidróxi que podem ser reagidos com os intermediários funcionais de ácido (isto é, o produto de digestão de acidólise) para produzir macromônmeros. Em outra modalidade, entretanto, epóxidos e/ou poliepóxidos podem ser diretamente reagidos com os intermediários funcionais de ácido, como o ácido reagirá com o anel epóxi. Reagentes de diglicidila, tal como éter de diglicidila de butanodiol, são particularmente úteis. Outros di- e tri- epóxidos que podem ser reagentes úteis incluem éter de diglicidila de Bisfenol A, dióxido de vinila de ciclo-hexeno, Bis (3,4-epoxiciclo-hexil adipato), éter de diglicidila de 1,5-pentanodiol, éter de diglicidila de 1,6-hexanodiol, éter de diglicidila de 1,7- heptanodiol, éter de diglicidil de 1,8-octanodiol, éter de diglicidila de 1,9- nonanodiol, e éter de diglicidila de 1,10-decanodiol e isocianurato de triglicidila (TGI). O produto reacional de TGI e intermediários funcionais de ácido podem produzir isocianurato útil, macromônmeros funcionais de hidroxila ou intermediários de resina.

[044] Um subgrupo útil de epóxidos, inclui aqueles tendo insaturação de (met)acrilato, incluindo, sem limitação acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila (GMA), metacrilato de metil glicidila, éter de glicidila de 4-hidroxibutilacrilato, acrilato de metila de 3,4-epóxi-ciclo-hexila, e metacrilato de metila de 3,4-epoxiciclo-hexila. Os epóxidos

dentro deste subgrupo podem ser reagidos com os intermediários funcionais de ácido, como descritos acima, para produzir macromônmeros tendo insaturação de (met)acrilato. Estes macromônmeros podem ser subsequentemente polimerizados com outros monômeros acrílicos convencionais (como descrito abaixo), para produzir resinas adequadas para dispersão em água, incluindo resinas acrílicas de alquida.

VI. Intermediários de resina Funcional de Hidróxi

[045] Em uma modalidade particularmente útil da invenção, o produto reacional de um intermediário funcional de ácido, derivado de acidólise de um poliéster construído, com um reagente de poli-hidroxila e, opcionalmente, um poliácido, pode produzir uma agente de acoplamento funcional de hidróxi tendo pelo menos um grupo de hidróxi livre que pode subsequentemente ser reagido com um ou mais agentes de acoplamento tendo insaturação etilênica. Particularmente agentes de acoplamento úteis incluem epóxidos, anidridos, isocianatos, e silanos que têm insaturação etilênica. A reação dos grupos hidroxila livre com um ou mais agentes de acoplamento pode introduzir insaturação etilênica polimerizável no macromônmero, provendo subsequente polimerização com outros monômeros etilênicamente insaturados convencionais, tais como monômeros (met)acrílicos e vinílicos.

[046] Agentes de acoplamento de epóxido úteis tendo insaturação de (met)acrílicos incluem aqueles identificados na seção anterior, exemplificados por GMA.

[047] Agentes de acoplamento de anidrido úteis incluem anidrido acrílico e anidrido metacrílico; anidrido metacrílico sendo particularmente útil por causa do ácido metacrílico que é um subproduto de reação e pode posteriormente ser usado como um monômero na polimerização acrílica.

[048] Agentes de acoplamento de isocianato úteis contendo insaturação polimerizável de radical livre incluem isocianato meta isopro-

penil dimetilbenzila (m-TMI, disponibilizado por Cytec) e metacrilato isocianatoetila.

[049] Agentes de acoplamento de silano úteis incluem viniltrimetoxissilano, viniltrietoxissilano, metacrilóxi-propiltrimetoxissilano, silano de metacriloxipropiltris(metoxietóxi), silano de tris(metoxietóxi) de vinila e viniltriacetoxissilano.

VII. Polimerização Acrílica de Macromônômeros Etilenicamente Insaturados

[050] De acordo com uma modalidade da presente invenção, o produto reacional da agente de acoplamento funcional de hidróxi descrita acima e um ou mais agentes de acoplamento, pode produzir um macromônômero tendo insaturação etilênica, que pode subsequentemente ser polimerizado com outros monômeros etilenicamente insaturados convencionais de acordo com uma ou mais modalidades do processo descrito em mais detalhes abaixo e nos exemplos. De acordo com outra modalidade da invenção, o produto reacional do intermediário funcional de ácido e um agente de acoplamento de epóxido etilenicamente insaturado podem ser polimerizados com outros monômeros etilenicamente insaturados convencionais de acordo com uma ou mais modalidades do processo descrito em mais detalhes abaixo e nos exemplos. O produto reacional do mesmo pode ser útil como uma resina primária ou secundária em um revestimento. A resina resultante da polimerização com monômero(s) etilenicamente insaturado(s) pode ser referida aqui como a resina modificada.

[051] Exemplos de monômeros adequados para uso em polimerização incluem aqueles acrílicos, vinílicos e outros materiais etilenicamente insaturados ensinados serem úteis quando reagidos com ácidos insaturados, tais como ácido acrílico, ácido metacrílico e ácido itacônico. Monômeros de vinila adequados são, por exemplo, alquilacrilatos, alquilmetacrilatos, acrilatos de hidroxialquila, metacrilatos de hidroxial-

quila, acrilamidas, metacrilamidas, hidrocarbonetos aromáticos de vinila, hidrocarbonetos alifáticos vinila ou misturas dos mesmos. Ao mesmo tempo em que ácido acrílico e ácido metacrílico são ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados preferidos, outros monômeros de ácidos carboxílicos etilenicamente insaturados adequados podem ser usados tais como acrilatos de beta-carboxietila, ácido itacônico, ácidos crotônicos, ácido maleico, e meio-ésteres de ácido maleico e fumárico, tais como maleato de hidrogênio de butila e fumarato de hidrogênio de etila, em que um grupo carboxila é esterificado com um álcool. Exemplos de outros monômeros etilenicamente insaturados que podem ser usados para preparar o polímero de vinila incluem os acrilatos de alquila, tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de butila, acrilato de propila, acrilato de 2-etil-hexila e acrilato de isobornila; os metacrilatos de alquila, tais como metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de isobutila, metacrilato de 2-etil-hexila, metacrilato de decila, metacrilato de laurila, metacrilato de acetoacetoxietila, metacrilato de dimetilaminoetila, e metacrilatos de alila e metacrilato de isobornila; acrilatos de hidroxialquila e metacrilatos tais como acrilato de hidroxietila, acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxietila, metacrilato de hidroxipropila; acrilamidas e metacrilamidas, acrilamida de diacetona, e nitrilas insaturadas tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, e etacrilonitrila. Outros monômeros etilenicamente insaturados (monômeros de vinila) que podem ser usados em adição aos monômeros acrílicos incluem: hidrocarbonetos aromáticos de vinila (tal como estireno, alfa-metil estireno, e tolueno de vinila); e hidrocarbonetos alifáticos de vinila tais como acetato de vinila e versatos de vinila.

[052] Um iniciador de polimerização produzindo radical livre pode ser empregado. Exemplos de iniciadores incluem, porém não estão limitados a: peroxiésteres tais como perbenzoato de butila terciária ou perbenzoato de amila terciária; compostos azo tais como alfa, alfa'-

azobis(isobutironitrila); peróxidos tais como peróxido de benzoila, hidroperóxidos tais como hidroperóxido de cumeno ou hidroperóxido de butila terciária; peracetatos tais como peracetato de butila terciária; percarbonatos tais como percarbonato de isopropila, peroxicarbonatos tais como peróxi carbonato de butil isopropila, e compostos similares. A quantidade de iniciador empregada pode ser variada consideravelmente; entretanto, na maioria dos casos, é desejável para utilizar cerca de 0,1 a cerca de 10 por cento em peso baseado no peso de monômeros etilenicamente insaturados usado. Onde desejado, um agente modificado de cadeia ou agente de transferência de cadeia pode ser adicionado à mistura de polimerização para controle do peso molecular da resina resultante. Exemplos de tais agentes incluem as mercaptanas, tais como mercaptana de dodecila terciária, mercaptana de dodecila, mercaptana de octila, mercaptana de hexila, e 2-mercaptoetanol, etc.

[053] A reação de polimerização pode ser realizada na presença de um ou mais solventes. Solventes convencionais tais como acetato de n-butila, tolueno, xileno ou cetona metil propila podem ser usados na polimerização, especialmente se, após polimerização, o solvente for destilado antes da dispersão da resina do produto em água. Mais solventes miscíveis em água tais como éter de monometila de propileno glicol (Solvente PM), éter de monobutila de etileno glicol e éter de monobutila de propileno glicol (Solvente PnB) podem ser usados. Entretanto, nas mesmas modalidades é desejável usar, como um solvente, um ou mais dos óleos de secagem ou semissecagem, preferivelmente aqueles tendo um número de iodo mais do que 120. Os óleos de secagem ou semissecagem ou uma combinação dos mesmos podem ser usados em vez de todo ou parte do solvente. Óleo de feijão de soja é um solvente particularmente útil.

[054] Convencionalmente, polimerização de monômeros etileni-

camente insaturados ocorre em uma câmara de reação, que é carregada com os monômero(s), solvente(s), e iniciador. De acordo com uma modalidade da presente invenção, a câmara de reação pode ser fornecida com uma porta adaptada para ligar um vácuo adequado para destilar solventes voláteis da câmara de reação seletivamente durante e após polimerização. Fornecendo uma câmara de reação com uma fonte de vácuo adequado para remover solventes voláteis da câmara, solventes orgânicos voláteis convencionais, incluindo acetato de n-butila, tolueno, PM e PnB, solventes podem ser usados durante polimerização. Acetato de butila pode ser particularmente útil na câmara de reação como um meio para lavar as paredes da câmara de monômero que foi depositado sobre ela. Esta construção de monômero, se deixada não reduzida, pode resultar na polimerização indesejável do monômero sobre as paredes da câmara, em vez de na mistura reacional. Isto, por sua vez, pode adversamente afetar a concentração de monômero na mistura reacional e composição do polímero, e pode estorvar o tempo do ciclo visto que a câmara de reação pode ser liberada desta construção antes que as subseqüentes bateladas possam ser processadas. O uso de um solvente orgânico volátil, tal como acetato de n-butila durante a polimerização, pode reduzir a construção de monômero visto que o solvente condensa-se sobre o teto e parede da câmara e remove-se para dentro da mistura reacional transportando os monômeros com ele. Subseqüente destilação a vácuo da câmara de reação pode remover até substancialmente todo o acetato de n-butila (e outros solventes orgânicos voláteis) que de outro modo contribuiria para níveis elevados de VOC se deixado. Nas mesmas modalidades, solventes destilados podem ser reciclados para uso em reações subseqüentes.

[055] A destilação a vácuo pode ser usada seletivamente durante o processo de polimerização a fim de remover os solventes voláteis

seletivamente.

[056] A quantidade de materiais monoméricos usada em conjunção com os intermediários de resina etilenicamente insaturados ou intermediários funcionais de ácido modificado pode ser na faixa de cerca de 10% a cerca de 80%, e mais preferivelmente, cerca de 20% a cerca de 60% com base no total de sólidos de resina modificada. A incorporação de uma quantidade suficiente de material de monômero de ácido funcional, com ou sem tensoativos, possibilitará os produtos de polímeros finais serem reduzíveis em água ou outros sistemas aquosos quando suficientemente neutralizados como descrito abaixo. A quantidade de monômero de ácido funcional variará dependendo das variáveis de reação e uso de tensoativos; entretanto, nas mesmas modalidades, é útil usar monômero de ácido funcional suficiente para fornecer a resina modificada com um valor de ácido de entre cerca de 20 e cerca de 35. Em outras modalidades, pode ser suficiente para a resina modificada ter um valor de ácido abaixo de 20, embora os tensoativos possam ser necessários para satisfatoriamente dispersar a resina modificada em água.

[057] Um método de produzir uma resina dispersível em água pode incluir as etapas de reagir em um vaso reacional, na presença de pelo menos um solvente, um intermediário de resina e um agente de acoplamento etilenicamente insaturado, para produzir um macronômero etilenicamente insaturado, em que o intermediário de resina é o produto reacional de (i) um intermediário funcional de ácido; e (ii) um reagente funcional de hidroxila. O intermediário funcional de ácido pode ser um produto de reação de acidólise de um poliéster construído com um ácido ou materiais funcionais de anidrido e misturas dos mesmos. O método pode também incluir adição de pelo menos um monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado ao vaso reacional e, como necessário, um iniciador adequado para iniciar a reação

do macromonômero etilenicamente insaturado e o monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado.

[058] Em outra modalidade, um método de produzir uma resina dispersível em água pode incluir as etapas de reação em um vaso reacional, na presença de pelo menos um solvente, um intermediário de resina e um agente de acoplamento etilenicamente insaturado, para produzir um macromonômero etilenicamente insaturado, em que o intermediário de resina é o produto reacional de (i) um intermediário funcional de ácido; e (ii) um reagente funcional de amina. O intermediário funcional de ácido pode ser o produto de reação de acidólise de um poliéster construído com um ácido ou materiais funcionais de anidrido e misturas dos mesmos. O método pode também incluir adição de pelo menos um monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado ao vaso reacional e, como necessário, um iniciador adequado para iniciar a reação do macromonômero etilenicamente insaturado e o monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado.

[059] Nas mesmas modalidades, o poliéster construído pode ser um poliéster biorrenovável, que pode ser ácido poliláctico.

[060] Nas mesmas modalidades, o ácido pode ser um ácido graxo, que pode ser ácido graxo de soja.

[061] Ao mesmo tempo em que é contemplado nas mesmas modalidades que o macromonômero etilenicamente insaturado seja reagido com pelo menos um monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado, pode-se entender que uma mistura de monômeros etilenicamente insaturados pode ser usada, que, nas mesmas modalidades, pode incluir pelo menos um monômero de ácido funcional.

[062] Nas mesmas modalidades, a mistura de todos os componentes etilenicamente insaturados (macromonômero e monômeros) pode compreender de 10 a cerca de 90% em peso de monômero total do macromonômero etilenicamente insaturado.

[063] Nas mesmas modalidades, de 10 a 50% em peso de resina total podem ser derivados diretamente do poliéster construído e ácido graxo. Em outras modalidades, de 10 a 25%.

[064] De acordo com outra modalidade, um método de produzir uma resina pode incluir as etapas de reação em um vaso reacional, na presença de pelo menos um solvente, um intermediário de resina e pelo menos um monômero etilenicamente insaturado. O intermediário de resina pode compreender o produto reacional de um intermediário funcional de ácido e um reagente funcional de epóxido tendo insaturação metacrílica ou acrílica. O intermediário funcional de ácido pode compreender o produto de reação de acidólise de um poliéster construído com um ácido ou material funcional de anidrido ou misturas destes. O método pode também incluir adição de um iniciador ao vaso reacional adequado para iniciar a reação do intermediário de resina e o monômero etilenicamente insaturado e reagindo, sob adequadas condições, o intermediário de resina e monômero etilenicamente insaturado.

[065] O monômero etilenicamente insaturado pode ser ácido funcional onde é desejável para a resina ser dispersível em água. Nas mesmas modalidades, o agente de acoplação pode ser selecionado fornecer um monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado, como um subproduto da reação do agente de acoplamento e o intermediário de resina.

[066] Será reconhecido por alguém versado na técnica que polimerização pode envolver alimentação múltipla e estágios de processamento durante um período de tempo.

[067] Nas mesmas modalidades, o solvente pode compreender um óleo selecionado dos óleos de secagem e semissecagem. Em outras modalidades, o solvente pode compreender um solvente orgânico volátil, em ainda outras modalidades, o solvente pode compreender

uma mistura de óleos de secagem e semissecagem e solventes orgânicos.

[068] Nas mesmas modalidades, os processos descritos aqui podem também incluir a etapa de destilação substancialmente de todos os voláteis da câmara de reação.

[069] Em algumas modalidades, o meio de destilação para destilar os solventes da câmara de reação pode ser destilação a vácuo.

VIII. Dispersão de polímero em água

[070] A produção das dispersões desta invenção é efetuada com um método de dispersão para incorporar o polímero, da seção VII, em água. No processo de dispersão da presente invenção, a resina de polímero é inicialmente liquefeita aquecendo a resina em pelo menos seu ponto de fusão ou amaciamento, e mais preferivelmente, em uma temperatura de pelo menos 5°C acima de seu ponto de fluxo desse modo o polímero mantém um estado fundido e fluível, porém abaixo da temperatura de decomposição do polímero. Tipicamente, a resina de polímero amolecerá ou fundirá na faixa de temperatura de cerca de 120°C a cerca de 140°C. Um vaso separado de água, contendo uma base para neutralização dos ácidos carboxílicos sobre o polímero, pode ser aquecido entre 20°C e 70°C. Alternativamente, dependendo do ponto de ebulição da base, ele pode ser adicionado ao polímero fundido no vaso reacional antes da dispersão. A base pode ser um composto de amina ou um hidróxido de álcali. Solubilidade em água ou capacidade de diluição pode ser fornecida à resina efetuando neutralização de grupos acídicos, tais como carboxila, com um material básico, por exemplo trietilamina, monoisopropilamina, di-isopropilamina, dietileno triamina, trietenotetramina, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, di-isopropanolamina, N,N-dimetiletanolamina, morfolina, morfolina de metila, piperazina, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e similares,

com ou sem tensoativos. Preferivelmente, a base pode ser uma amina terciária. Tipicamente base suficiente é adicionada para neutralizar um pouco do ácido sobre o polímero. A fase de água e a fase de polímero são trazidas em contato com uma outra e imediatamente dispersas em um moinho de cisalhamento elevado ou um homogeneizador. O cisalhamento elevado pode ser empregado para romper o polímero fundido em partículas até um nível de submicron. O processo pode ser contínuo ou em modo de batelada, onde o tanque ou vaso de mistura contém a fase de água. Uma vez que o polímero é disperso em água, o pH é ajustado para 7,6 a 8,2 e as percentagens dos sólidos são ajustadas para 35 a 55% em peso. Preferivelmente, a dispersão de polímero resultante tem um nível orgânico volátil de menos do que 10% com base nos sólidos, e em outras modalidades menos do que 5%, e em ainda outras modalidades, menos do que cerca de 3,5%. Níveis orgânicos voláteis de entre mais do que 0% a cerca de 3,5%, com base nos sólidos podem ser obtidos nas mesmas modalidades por seleção cuidadosa da base de neutralização. A dispersão de polímero pode ter um número de ácido menor do que 30.

[071] Nas mesmas modalidades, pode ser desejável reduzir a quantidade de monômero residual na dispersão por meio de um *chase* de redox. Oxidantes adequados podem incluir persulfato de amônio, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butila, peróxido de hidrogênio, persulfato de potássio, e persulfato de sódio. Redutores adequados podem incluir metabissulfito de sódio, tiossulfato de sódio, sulfoxilato de formaldeído de sódio, hidrossulfito de sódio, bissulfito de sódio, ácido hidroximetanossulfônico, sulfato de ferro (II), ácido fórmico, bissulfato de amônio, ácido láctico, ácido ascórbico, ácido eritórbi-co, e ácido isoascórbico.

[072] Os redutores e oxidantes em pó podem ser dissolvidos separadamente em água e alimentados no tanque de dispersão durante

ou após a moagem e dispersão do polímero fundido na água básica. Os oxidantes líquidos podem ser mensurados na dispersão pura ou dissolvidos em solvente. Alternativamente, se o ponto de ebulição e ponto de decomposição forem altos o suficiente, os oxidantes líquidos ou as soluções de oxidantes podem ser adicionados ao polímero quente fundido na câmara de polimerização, após a destilação. O polímero fundido com o oxidante pode em seguida ser moído com a água básica em que o redutor foi anteriormente adicionado e dissolvido.

[073] Tensoativos podem opcionalmente ser usados durante dispersão de água. Se usados, tensoativos adequados podem incluir tensoativos aniônicos e não iônicos tais como, porém não limitados a, tensoativos de sorbitano, sulfato de laurila de sódio, sulfonato de dodecilbenzeno de sódio (Rhodacal DS-10), etoxilatos de nonilfenol (tal como IGEP AL® CO-Series disponível de Rhodia, Cranberry, NJ), etoxilatos de octilfenol (tal como IGEP AL® CA-Series disponível de Rhodia, Cranberry, NJ), polióis de poliéter (tal como PLURONIC® ou TETRONIC® disponível de BASF Corporation, Mt. Olive, NJ), e álcoois acetilênicos (tal como SURFYNOL® disponível de Air Products, Allentown, PA). O tensoativo, se presente, é preferivelmente cerca de 0,1% a cerca de 5% em peso total do polímero. Nas mesmas modalidades da presente invenção, dispersibilidade adequada em água e dispersões estáveis podem ser ativadas sem recorrer ao uso de tensoativos. Em outras modalidades, os tensoativos podem também incluir funcionalmente para auxiliar na cura das dispersões durante formação de película para minimizar sensibilidade à água do revestimento final.

[074] Nas mesmas modalidades a resina acrílica de alquida dispersível em água tem mais do que 20%, e em outras modalidades mais do que 30% e em ainda outras modalidades, mais do que 50% de seu peso derivado diretamente de materiais de partida biorrenováveis, a saber, o poliéster construído(s) e, quando usado, ácidos gra-

xos.

IX. Composições de revestimento

[075] As dispersões polímeras descritas acima podem ser usadas por elas mesmas como um único aglutinante, ou em combinação com uma emulsão de látex ou alquida como uma resina formadora de película em composições de revestimento.

[076] Exemplos de composições de látex em que os produtos de dispersão de polímero podem ser misturados incluem, por exemplo, aqueles com base em resinas ou aglutinantes de acrílicos de vinila, acrílico de estireno, todos os acrílicos, copolímeros de acrilonitrila em que o comonômero pode ser um dieno similar a isopreno, butadieno ou cloropreno, homopolímeros e copolímeros de estireno, homopolímeros e copolímeros de resinas de haleto de vinila tais como cloreto de vinila, cloreto de vinilideno ou ésteres de vinila tais como acetato de vinila, homopolímeros e copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de estireno e anidridos de ácido insaturados similares a anidridos maleico, homopolímeros e copolímeros de acrílico e ácido metacrílico e seus ésteres e derivados, polibutadieno, poli-isopreno, borracha de butila, borracha natural, copolímeros de etileno-propileno, resinas de olefinas similares a polietileno e polipropileno, álcool de polivinila, látices naturais e sintéticos carboxilados, dispersões híbridas acrílicas de poliuretano e uretano, epóxis, ésteres de epóxi e outros materiais de látex poliméricos similares. A relação dos polímeros da presente invenção para os látices em uma composição de revestimento abrange uma ampla faixa dependendo das propriedades desejadas do produto de revestimento final e intenção de usos. Por exemplo, o produto da seção VIII da presente invenção pode estar presente em cerca de 2 por cento em peso a cerca de 100 por cento em peso do aglutinante total.

[077] Os revestimentos desta invenção podem ser oxidativamen-

te curados com secadores de metal com ou sem solventes ou cossolventes adicionados. Estes revestimentos, se contendo ou não contendo porções oxidantes, podem também ser curados pela adição de agentes de reticulação curados em temperatura ambiente ou em temperaturas elevadas. Secadores de metal podem incluir carboxilatos de cálcio, cobalto, ou zircônio, por exemplo. Agentes de reticulação podem incluir isocianatos, isocianatos bloqueados, resinas de melamina-formaldeído, resinas de ureia-formaldeído, aziridinas, titanatos, carbodiimidas, epóxidos, resinas de epóxi, e outro reticuladores conhecidos por aqueles versados na técnica. Dispersões aquosas dos isocianatos, isocianatos bloqueados, resinas de melamina-formaldeído, resinas de ureia-formaldeído, aziridinas, titanatos, carbodiimidas, epóxidos, resinas de epóxi, e outros reticuladores podem também ser usadas. Agentes de reticulação podem ser adicionados às dispersões desta invenção ou às misturas destas dispersões com látices ou outros polímeros conhecidos por alguém versado na técnica.

[078] Os revestimentos desta invenção podem tipicamente ser aplicados a qualquer substrato tais como metal, plástico, madeira, papel, cerâmica, compósitos, parede seca, e vidro, por escovação, mergulho, revestimento por cilindro, revestimento de fluxo, pulverização ou outro método convencionalmente empregado na indústria de revestimento.

[079] Pigmentos de opacificação que incluem pigmentos brancos tais como dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de antimônio, etc. e pigmentos cromáticos orgânicos ou inorgânicos tais como óxido de ferro, negro de fumo, azul ftalocianina, etc. podem ser usados. Os revestimentos podem também conter pigmentos extensores tais como carbonato de cálcio, argila, sílica, talco, etc. bem como outros aditivos convencionais usados em pinturas convencionais.

[080] Os seguintes exemplos foram selecionados para ilustrar

modalidades e práticas específicas de vantagem para um entendimento mais completo da invenção. A menos que de outro modo estabelecido, "porcento" é porcento em peso, PVC é concentração de volume de pigmento, NVM é massa não volátil em peso, Mn é peso molecular médio numérico, Mw é peso molecular médio ponderal, Cps é centipoise, Pd é polidispersidade de peso molecular, e valor ácido é miligramas de KOH por grama de amostra.

EXEMPLO I:

ACIDÓLISE DE PLA COM ÁCIDO GRAXO DE ÓLEO DE TALL E SUBSEQUENTE REPOLIMERIZAÇÃO PARA FORMAR ALQUIDA

[081] Um frasco de base redonda de 4 gargalos de 3 litros é equipado com gás inerte, um agitador mecânico, tubo Barrett e condensador de Friedrich e carregado com 122,74 gramas (g) de péletes de ácido poliláctico (Natureworks 2002D), 497,48 g de ácido graxo de *óleo de tall*, e 0,99 g de catalisador de óxido de dibutilestanho. O conteúdo é aquecido a 260°C (500°F) sob agitação e a temperatura mantida até todo o conteúdo ser fundido. A solução é resfriada para 182°C (360°F) e 80,19 g de ácido isoftálico e 139,6 g de trimetilolpropano são adicionados. O conteúdo é aquecido a 193°C (380°F) até a maior parte da água ser despreendida e removida e em seguida a mistura é gradualmente aquecida para 238°C (460°F) e mantida para um valor de ácido de cerca de 10. O calor é removido e o conteúdo filtrado. O produto de alquida final tinha uma NVM de 99,1%, viscosidade de 1500 cps (usando Brookfield LVT#3 a 25°C, 30 rpm), ácido de valor final de 4,8, Mw de 3919, Mn de 1868 e Pd de 2,10.

EXEMPLO IIA:

ACIDÓLISE DE PLA COM ÁCIDO GRAXO DE SOJA E SUBSEQUENTE REPOLIMERIZAÇÃO PARA FORMAR INTERMEDIÁRIO DE ÁCIDO ALQUIDA

[082] Um frasco de base redonda de 4 gargalos de 2 litros é

equipado com gás inerte, um agitador mecânico, tubo Barrett e condensador de Friedrich e carregado com 155 g de ácido poliláctico, 621,88 g de ácido graxo de soja, 1,25 g de catalisador de óxido de dibutilestanho. O conteúdo é aquecido a 260°C (500°F) sob agitação e a temperatura é mantida até todo conteúdo ser fundido. A solução é resfriada para 182°C (360°F) e 156,25 g de trimetiloletano e 100,25 g de ácido isoftálico são adicionados. O conteúdo é aquecido a 193°C (380°F) até a maior parte da água ser desprendida e coletada e em seguida a mistura é gradualmente aquecida para 238°C (460°F) e mantida para um valor de ácido de entre cerca de 8 e cerca de 10. O calor é removido e o conteúdo filtrado. O produto de alquida final tem uma NVM de 98,3%, viscosidade de 11,200 cps (usando Brookfield LVT#3 a 25°C, 12 rpm), valor de ácido de 6,6, Mz de 4464, Mw de 3165, Mn de 1782 e Pd de 1,78.

EXEMPLO HB:

ACIDÓLISE DE PLA COM ÁCIDO GRAXO DE SOJA E SUBSEQUENTE REPOLIMERIZAÇÃO PARA FORMAR INTERMEDIÁRIO DE ÁCIDO ALQUIDA

[083] Um frasco de base redonda de 4 gargalos de 2 litros é equipado com gás inerte, um agitador mecânico, tubo Barrett e condensador de Friedrich e carregado com 153,75 g de ácido poliláctico, 621,88 g de ácido graxo de soja, 1,25 g de catalisador de óxido de dibutilestanho. O conteúdo é aquecido a 260°C (500°F) sob agitação e a temperatura é mantida até todo o conteúdo ser fundido (aproximadamente 1 hora). A solução é resfriada para 182°C (360°F) e 173 g de trimetiloletano são adicionados e a mistura é mantida para aproximadamente 1 hora. 50 g de ácido isoftálico são adicionados. O conteúdo é aquecido a 193°C (380°F) até a maior parte da água ser desprendida e coletada e em seguida a mistura é gradualmente aquecida para 238°C (460°F) e mantida para um valor de ácido de entre cerca de 8 e

cerca de 10. O calor é removido e o conteúdo filtrado. A alquida final tem uma NVM de 98,5 %, viscosidade de 485 cps (usando Brookfield LVT#3 a 25°C, 30 rpm), valor de ácido de 4,49, Mz de 4464, Mw de 1555, Mn de 1191 e Pd de 1,30.

EXEMPLO HI:

PREPARAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO DE RESINA DE ALQUIDA ACRILADA DE BAIXO TEOR DE VOC

[084] Um frasco de base redonda de 4 gargalos de 2 litros é equipado com gás inerte, um agitador mecânico, tubo Barrett e condensador de Friedrich e carregado com 115,31 g de ácido polilático, 465,75 g de ácido linoleico (Pamolyn 200), 0,85 g de catalisador de óxido de dibutilestanho. O conteúdo é aquecido a 260°C (500°F) sob agitação e a temperatura é mantida até todo o conteúdo ser fundido (aproximadamente 1 hora). A solução é resfriada para 120°C (248°F) e 0,94 g de catalisador de dimetilbenzilamina (BDMA) e 0,06 g de um inibidor de radical livre (ERGONOX 1076, Ciba) são adicionados. Durante um período de aproximadamente 4 horas, 236,5 g de metacrilato de glicidila (GMA) são adicionados. O conteúdo é mantido a cerca de 120°C (248°F) para um valor de ácido de menos do que 10, com ajuste adequado, quando necessário, de alimentação de GMA. A mistura é resfriada para 70°C (158°F) e 0,03 g de inibidor é adicionado. O produto macromonômero filtrado final tem uma NVM de 95%, viscosidade de 190 cps (usando Brookfield LVT#3 a 25°C, 30 rpm), valor de ácido de 5,8, Mw de 6239, Mn de 756 e Pd de 8,3.

EXEMPLO IV

PREPARAÇÃO DE INTERMEDIÁRIO DE RESINA DE ALQUIDA ETILENICAMENTE INSATURADO COM POLIMERIZAÇÃO SUBSEQUENTE

[085] Um frasco de base redonda de 5 litros, equipado com gás inerte, um agitador mecânico, tubo de Barrett e condensador de Frie-

drich é carregado com 782 g do intermediário de ácido alquida de exemplo IIB. A carga é aquecida para 115°C (239°F) seguida por adição de 0,2 g de N₅N-dimetilbenzilamina e em seguida 5,00 g de anidrido metacrílico. O vaso de reação é em seguida aquecido a cerca de 138°C (280°F). A mistura é mantida durante 15 minutos para preparar um intermediário de macromonômero de alquida. 55 g de éter de monobutila de propileno glicol são adicionados ao vaso de reação seguido por uma alimentação de 3 horas a 138°C (280°F) de 538 g de metacrilato de metila, 47 g de ácido acrílico, 176 g de acrilato de etil hexila e 9,1 g de perbenzoato de t-butila. Na completa adição de ambas as alimentações, um segundo oxidante (*chase*, para reduzir os monômeros livres de concentração) de 9,50 g de perbenzoato de t-butila em 26 g de éter de monometila de propileno glicol é alimentado no vaso de reação durante um período de tempo de 3,0 horas. Subsequentemente, o solvente e voláteis são destilados por borbulhamento de nitrogênio através da resina de dispersão a 138°C (280°F) até a NVM é >98%.

EXEMPLO V:

DISPERSÃO EM ÁGUA PARA PREPARAR DISPERSÃO ACRÍLICA DE ALQUIDA BIORRENOVÁVEL

[086] A dispersão do produto de exemplo IV em água é produzida com um moinho estator de rotor de cisalhamento elevado. A composição do exemplo IV é mantida a 138°C (280°F), e é adicionada vagarosamente ao moinho já carregado com 190 g de água desionizada, 57 g de trietilamina, e 7 g de um desespumante, em temperatura ambiente. A mistura é misturada até a composição do exemplo IV ser completamente incorporada e finamente dispersa. A mistura é ajustada como necessário para manter um pH menor do que cerca de 8. NVM de 42,68%, um pH de 7,86, e uma viscosidade de 828 cps (Brookfield LVT#3 a 25°C, 30 rpm a 25°C). A dispersão de polímero resultante

tem nível orgânico volátil de 5% nos sólidos.

EXEMPLO VI:

PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO AQUOSO USANDO A DISPERSÃO POLÍMERA DE EXEMPLO V COMO UM ÚNICO AGLUTINANTE

[087] Uma composição de revestimento adequada pode ser feita de uma composição compreendendo um produto de dispersão do exemplo V. Um exemplo de composição pode ser formulado de acordo com a composição mencionada abaixo.

Material	% em peso
Dispersão de exemplo V	62,24
Água	18,67
Dióxido de titânio	14,23
Desespumantes ¹	0,51
Plastificante ²	0,30
Argila coloidal ³	0,15
Dispersante de pigmento ⁴	0,37
Sílica defumada	0,20
Espessante ⁵	0,99
Dimetiletanolamina-anidrosa	0,46
Solvente de monobutil éter de propileno glicol	0,71
Secantes ⁶	1,07
Acelerador secante ⁷	0,05
Biocida de benzisotiazolona	0,05

1 - Sher-Defoam disponibilizado por The Sherwin-Williams Company e Byk 024 disponibilizado por Byk-Chemie

2 - Benzoflex B-50 disponibilizado por Genovique, Rosemont, IL

3 - Laponite RD disponibilizado por Rockwood Additives Limited

4 - Surfynol CT-324 disponibilizado por Air Products e Chemicals, Inc.

5 - Acrysol RM-2020 NPR, RM-825 disponibilizado por Rohm & Haas.

6 - 5% Calcium Hidro CEM drier, 5% Cobalt Hidrocure II drier, 12% Zirconium Hidro CEM disponibilizado por OM Group, Inc.

7 - Solução de 2,2'-bipiridila Dri-RX HF disponibilizado por OM Group, Inc.

EXEMPLO VII

PREPARAÇÃO DE ALQUIDA DE PET COM CONVERSÃO SUBSEQUENTE PARA MACROMONÔMERO DE ALQUIDA ETILENICAMENTE INSATURADO COM POLIMERIZAÇÃO E DISPERSÃO SUBSEQUENTES EM ÁGUA PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO ACRÍLICA DE ALQUIDA

[088] Um reator de tamanho adequado pode ser equipado com gás inerte, agitador mecânico, condensador e alçapão e carregado com 18.845 g de ácido graxo com alto teor de soja e aquecido a 204°C (400°F). A uma carga a 204°C (400°F) podem ser adicionados 37 g de catalisador de óxido de dibutilestanho e 9.285 g de péletes de tereftalato de polietileno (Eastman). A temperatura pode ser elevada para 260°C (500°F) e mantida durante 1 hora. O intermediário funcional de ácido pode ser resfriado para 182°C (360°F) e em seguida 298 g de ácido isoftálico, 480 g de trimetiletano, e 50 g de metil propil cetona podem ser adicionados. A reação pode ser aquecida para 196°C (385°F) e mantida durante 45 minutos e vagarosamente aquecida para 238°C (460°F) até um valor de ácido de 8 ser obtido. Em resfriamento, a alquida de PET pode ter um valor final de ácido de 7,3, NVM de 98,2% e viscosidade de 98,300 cps (usando Brookfield LVT#2 a 25°C, 30 rpm).

[089] Um reator de tamanho adequado pode ser equipado com gás inerte, agitador mecânico, condensador, entrada de monômero de captura, entrada de iniciador e capacidade de destilação a vácuo e carregado com 3921 g da alquida de PET formada de acordo com o processo descrito no parágrafo anterior, 196 g de óleo de feijão soja,

288 g de acetato de butila e 58,8 g de metil propil cetona. A carga pode ser aquecida para 115°C (239°F) e em seguida 29,8 g de anidrido metacrílico podem ser adicionados, seguidos por 1,88 g de N,N-dimetilbenzilamina e 141,5 g de acetato de butila e em seguida aquecida para 138°C (280°F) para preparar o macromonômero de alquida de PET. Após manter a 138°C (280°F) durante 30 minutos, uma alimentação de iniciador pode ser iniciada 10 minutos antes da alimentação de monômero de 180 minutos. A alimentação do iniciador de 180 minutos pode compreender 45 g de perbenzoato de t-butila e 199 g de acetato de butila. A alimentação de monômero pode compreender 237 g de ácido acrílico, 2701 g de metacrilato de metila, 882 g de acrilato de etil hexila e 136 g de acetato de butila. A seguir as alimentações podem ser adicionadas e mantidas a 138°C (280°F) durante 30 minutos, 11,2 g de *chase* de perbenzoato de t-butila podem ser adicionados. Após outros 30 minutos mantidos um segundo *chase* de 11,2 g de perbenzoato de t-butila pode ser adicionado, após outros 30 minutos mantidos um terceiro *chase* de 11,2 g de perbenzoato de t-butila pode ser adicionado e o acetato de butila em refluxo pode ser deixado coletar na armadilha. Após o quarto 30 minutos mantidos, outro *chase* de 11,2 g de perbenzoato de t-butila pode ser adicionado e vácuo pode ser aplicado vagarosamente para evitar espumação do conteúdo do reator no condensador. Após cerca de 4 horas de destilação a vácuo, a NVM do polímero fundido pode ser maior do que 99%. O vácuo pode ser interrompido e, o polímero fundido a 138°C (280°F), pode ser adicionado 24,2 g de 70% de hidroperóxido de t-butila e 24,2g de cumeno hidroperóxido ao mesmo tempo que um tanque de dispersão pode ser carregado com 9.500 g de água desionizada a 70°C (158°F), 193 g de N,N-dimetiletanolamina, 35,4 g de desespumante Foamaster NDW (Cognis, Cincinnati, Ohio) e 24,2 g de ácido eritórbico. Entre a saída do reator e um tanque de dispersão pode ser posicionado um moinho

de alta velocidade com um circuito de recirculação para ajudar a dispersão na água a 60-70°C (140°F – 158°F). O reator pode ser pressurizado com nitrogênio e o polímero fundido empurrado por meio do moinho para misturar com o conteúdo de recirculação de um tanque de dispersão. Após a dispersão ser completada, o conteúdo de um tanque de dispersão pode ser recirculado por meio do moinho durante diversas horas enquanto o pH é ajustado, tal como com um adicional de 15 g de N,N-dimetiletanolamina. A dispersão acrílica alquida de PET filtrada final pode ter uma NVM de 42,8, pH de 7,71, viscosidade de 924 cps (usando Brookfield LVT#3 a 25°C, 30 rpm) e tamanho de partícula de 128,9 nanômetros.

[090] As modalidades foram descritas, acima. Será evidente para aqueles versados na técnica que os métodos e aparatos acima podem incorporar mudanças e modificações sem afastar-se do escopo geral desta invenção. Pretende-se incluir todas as tais modificações e alterações até o ponto em que elas se incluam no escopo das reivindicações anexas ou os equivalentes das mesmas.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina dispersível em água formada do produto reacional de uma mistura de monômero, caracterizada pelo fato de que compreende:

(a) um macromonômero etilenicamente insaturado, formado a partir do produto de reação de:

i. um intermediário de resina e um agente de acoplamento etilenicamente insaturado, em que o intermediário de resina é formado a partir do produto de reação de:

um intermediário funcional ácido e um reagente hidroxil funcional, opcionalmente na presença de um poliácido, em que o intermediário funcional ácido é formado a partir do produto da reação de acidólise de:

um poliéster construído e pelo menos um membro do grupo consistindo em ácido e materiais funcionais de anidrido e misturas dos mesmos, opcionalmente na presença de um catalisador e

(b) pelo menos um monômero de ácido funcional etilenicamente insaturado.

2. Resina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliéster construído é um poliéster biorrenovável.

3. Resina de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o poliéster construído é ácido polilático.

4. Resina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o poliéster construído é selecionado do grupo que consiste em tereftalatos de polialquileno e naftalatos de polialquileno.

5. Resina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o intermediário funcional de ácido compreende o produto de reação de acidólise de um poliéster construído e pelo menos um ácido graxo.

6. Resina de acordo com a reivindicação 5, caracterizada

pelo fato de que pelo menos um ácido graxo é ácido graxo de soja.

7. Resina de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que o agente de acoplamento etilenicamente insaturado é selecionado do grupo que consiste em agentes de acoplamento de isocianato, agentes de acoplamento de anidrido e agentes de acoplamento de silano.

8. Resina de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o agente de acoplamento etilenicamente insaturado é anidrido metacrílico.

9. Resina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o agente de acoplamento etilenicamente insaturado é um agente de acoplamento de epóxido.

10. Resina de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a mistura de monômero compreende de 10% a 90% de macromonômero etilenicamente insaturado, com respeito ao peso de monômero total.

11. Resina de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que 10% a 50 % em peso de resina total derivam diretamente do poliéster biorrenovável e ácido graxo.

12. Resina de acordo com a reivindicação 11, caracterizada pelo fato de que 10% a 25% em peso total de resina derivam diretamente do poliéster biorrenovável e ácido graxo.