



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

(21) **PI0613457-2 A2**

(22) Data de Depósito: 07/07/2006
(43) Data da Publicação: 11/01/2011
(RPI 2088)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/14

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER**

(30) Prioridade Unionista: 11/07/2005 US 11/178.652

(73) Titular(es): ILLINOIS TOOL WORKS INC

(72) Inventor(es): JEFFREY ANDREW REYNOLDS

(74) Procurador(es): Alexandre Ferreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2006026650 de 07/07/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/008743 de 18/01/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER. Uma composição de endurecimento útil em um sistema de resina de duas partes. A composição de endurecimento inclui um veículo reativo e um catalisador de peróxido. A composição de endurecimento pode ter uma vida de prateleira de mais de seis meses. São também apresentados um sistema de resina de poliéster em duas partes e um método para a produção de uma composição de resina de poliéster.

COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção atual refere-se a resinas de poliéster e ao seu uso em camadas básicas de tinta, cargas de enchimento, adesivos e massas de calafetagem, que são utilizadas em reparos de superfície e acabamentos de superfície para substratos metálicos e plásticos em equipamentos e veículos, tais como automóveis, barcos, veículos agrícolas e aéreos, e equipamento industrial.

10 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Tradicionalmente, os mercados de reparos de poliéster têm utilizado processos bem definidos na área de reparos de estragos. As resinas de poliéster não saturadas, as tintas básicas, cargas, adesivos, ou massas de calafetagem são utilizadas para recuperarem e reformarem áreas danificadas. Para facilidade de entendimento, o termo "resina" será utilizado na descrição que se segue; no entanto, deve ser entendido que o termo inclui resinas e pré-polímeros curados (resinas não curadas) e tintas básicas, cargas, adesivos e massas de calafetagem. O método para a catálise e aplicação da resina é tanto uma arte como uma ciência. Isto é devido em parte à quantidade muito pequena de endurecedor de peróxido (catalisador) que é utilizado para curar as quantidades muito maiores de resina insaturada de poliéster de forma apropriada. O nível ótimo de peróxido requerido para curar a resina, geralmente é em torno de 1 a 3 partes por 100 partes da resina por peso. A resina e o peróxido são embalados em recipientes separados, tipicamente em uma lata grande para a

carga (8 oz. a 55 gal.) (227 gramas a 208 litros), e um tubo pequeno para o catalisador de peróxido (0,25 oz. a 4 oz.) (7 a 113 gramas).

O usuário coloca uma quantidade variável de resina dentro de um recipiente ou sobre uma tábua de mistura, e adiciona o catalisador de peróxido, essencialmente estimando a quantidade correta para a catálise apropriada. As consequências da catálise não apropriada da resina incluem a perda da adesão ao substrato, superfície não curada (pegajosa), quebra da resina devido a geração excessiva de calor, migração de compostos orgânicos não curados da resina para o revestimento subsequente, resultando em perda de cor do revestimentos de topo, vaporização do material não curado na presença da energia de ultravioleta ou térmica da luz do sol ou sistemas de cozimento da tinta, resultando em formação de bolhas e em outros danos no revestimento de topo, assim como outros problemas que poderão requerer a remoção e a substituição do reparo.

Tem sido difícil criar um catalisador de peróxido com uma proporção de mistura mais razoável para as resinas não saturadas de poliéster. Os peróxidos standard de benzoíla e cetonas utilizam plastificantes, como ftalatos, como veículos. Os ftalatos são não reativos e representam até cerca de 50% dos catalisadores de peróxido em uso comercial. A natureza não reativa do veículo não afeta adversamente o desempenho da cura em níveis de 1,5 a 3 partes por 100 partes de resina não saturada, mas níveis acima de 5 partes por 100 partes podem interromper a cura.

Permanece a necessidade na arte de uma composição de resina de poliéster que apresente uma relação de mistura mais homogênea entre os componentes de resina e de catalisador.

5

RESUMO DA INVENÇÃO

A invenção atual atende a esta necessidade, através da apresentação de uma composição de endurecimento útil em um sistema de resina de duas partes. A composição de endurecimento inclui um veículo reativo e um catalisador de peróxido. De preferência, a composição de endurecimento tem uma vida de prateleira de mais de seis meses.

Outro aspecto da invenção é um sistema de resina de poliéster em duas partes. A composição de resina de poliéster em duas partes inclui: uma composição de endurecimento, incluindo um veículo reativo e um catalisador de peróxido; e uma composição de resina, incluindo um polímero reativo, um monômero reativo, ou combinações dos mesmos. Outra vez, de preferência, a composição de endurecimento tem uma vida de prateleira de mais de seis meses.

20

Outro aspecto da invenção é um método de produção de uma composição de resina de poliéster. O método inclui: a produção de uma composição de endurecimento, incluindo: um veículo reativo e um catalisador de peróxido; a produção de uma composição de resina incluindo: um polímero reativo, um monômero reativo, ou combinações dos mesmos, onde a relação de volume entre a composição de endurecimento e o volume da composição de resina é em torno de 1:10 a cerca de 1:1; e a mistura da composição de endurecimento e da composição de

25

resina em uma proporção volumétrica em torno de 1:10 a cerca de 1:1 para formar a composição de resina de poliéster.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção atual envolve uma camada básica, resina, carga, adesivo, ou massa de calafetagem de poliéster que
5 pode ser aplicada em substratos metálicos, tais como aço laminado, aço galvanizado e alumínio, assim como em substratos plásticos, tais como poliésteres, poliuretanas, poliolefinas, compostos de moldagem de chapas (SMC), e compostos de
10 moldagem em grande volume (BMC).

O objetivo era identificar um veículo para o catalisador que não reagirá com o catalisador, e que pode ser estabilizado na presença de peróxidos, e que será um composto reativo no sistema através da reticulação efetiva com o
15 poliéster insaturado, mantendo uma cura integral. A solução ideal para o problema do veículo seria um material que já é parte do sistema insaturado de poliéster. O material deve ter uma viscosidade razoável, de forma que seja prático para aplicação e mistura. Além disso, ele deve ser estável na
20 presença de peróxidos por períodos longos, como mais de seis meses, ou mais de um ano, ou mais longo.

A invenção atual envolve o uso de um veículo reativo, ao invés de um veículo não reativo, como plastificantes de ftalatos. O uso de um veículo reativo aumenta grandemente o desafio de estabilização da mistura. Ele será um
25 componente reativo no sistema, mas pode ser estabilizado na presença somente do catalisador. De preferência, o veículo reativo é uma resina de poliéster insaturada não diluída de

baixa viscosidade. O poliéster insaturado deve ter um peso molecular suficientemente baixo de forma que a viscosidade seja prática na ausência de um diluente reativo. Geralmente, a viscosidade é menor do que cerca de 10.000 cps. A maior
5 parte dos poliésteres insaturados são sólidos na temperatura ambiente em um estado não diluído. No entanto, os poliésteres insaturados designados para a dispersão de pigmentos têm peso molecular muito baixo.

Exemplos incluem poliésteres insaturados com base
10 em fumarato ou com base em maleato não diluídos, de baixa viscosidade. Eles podem ser estabilizados efetivamente na presença de peróxidos de cetona e de benzoila para a vida de prateleira desejada. Quando combinados com as resinas que são suficientemente diluídas com diluente reativo, eles a-
15 apresentam uma cura integral com um nível de dispersão de catalisador de até cerca de 100 partes por 100 partes de resina ou carga por peso.

A habilidade de medir com precisão a proporção de mistura entre o catalisador e a resinas reduzirá ou elimina-
20 rá os problemas mais comuns associados com o uso de produtos de reparo de poliéster insaturados, e aumentará o valor do produto para o usuário.

A invenção envolve o uso de catalisadores de peróxido dispersados em um veículo reativo, como poliésteres in-
25 saturados não diluídos de baixo peso molecular, para serem utilizados como o lado endurecedor para um sistema de resina em duas partes.

Poliésteres insaturados não diluídos que são ade-

quados incluem, mas não são limitados a, poliésteres com base em ácido dicarboxílico alifático insaturado de cadeia curta. Os poliésteres com base em ácido dicarboxílico alifático insaturado de cadeia curta adequados incluem, mas não
5 são limitados a, maleatos e fumaratos, com uma viscosidade na faixa de cerca de 100 a cerca de 10.000 cps, geralmente, em torno de 100 a cerca de 2000.

Os catalisadores de peróxido adequados incluem, mas não são limitados a peróxidos de cetona, hidroperóxidos
10 de cumila, peróxidos de benzoila, peroxiésteres, peroxiacetais, e peroxidicarbonatos. Peróxidos de cetona adequados incluem, mas não são limitados a, peróxido de metil etil cetona, peróxido de 2,4-pentadiona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de acetil acetona, peróxido de ciclo- exa-
15 nona.

O lado endurecedor também pode incluir cargas, tais como talcos, carbonatos, pigmentos, modificadores de reologia, microesferas, agentes de umidificação e de dispersão de pigmentos, parafinas, e reforços de fibra.

20 O lado da resina do sistema pode incluir um polímero reativo, ou um monômero, ou uma combinação dos dois. Os polímeros reativos adequados incluem, mas não são limitados a, poliésteres insaturados, ésteres vinílicos, epoxi- poli-éster híbrido e sistemas de acrilato-poliéster que são poli-
25 merizados através de um mecanismo de radical livre. Monômeros adequados incluem, mas não são limitados a, estireno, vinil tolueno, outros monômeros de metil estireno, metil metacrilato, e outros monômeros de acrilato.

O lado da resina também pode incluir cargas, tais como talcos, carbonatos, pigmentos, modificadores de reologia, microesferas, agentes de umidificação e dispersão de pigmentos, parafinas, e reforços de fibras.

5 As cargas podem incluir o lado endurecedor e o lado da resina, de forma que o volume das duas composições seja aproximadamente o mesmo. A relação entre o volume do lado endurecedor e o volume do lado da resina geralmente é em torno de 1:10 a cerca de 1:1, tipicamente em torno de 1:10 a
10 cerca de 1:2. Com a relação volumétrica nesta faixa, é muito mais fácil produzir-se uma quantidade correta de endurecedor para a quantidade de resina utilizada, eliminando-se o trabalho de estimativa do sistema da arte anterior.

O controle do volume de cada lado permitirá o uso
15 de um aplicador de tubo de mistura, por exemplo, um tubo de mistura com barril duplo. O aplicador do tubo de mistura de barril duplo tem a composição endurecedora em um lado e a composição de resina no outro lado. O pistão administra a composição endurecedora e a composição de resina nas quanti-
20 dades apropriadas, de forma que elas possam ser misturadas e aplicadas.

Para que a invenção possa ser mais rapidamente entendida, é feita referência aos exemplos seguintes que se destinam a ilustrar a invenção, mas não limitam o escopo da
25 mesma.

Exemplo 1

O lado endurecedor (dispersão de peróxido) do sistema foi preparado utilizando-se veículos reativos diferen-

tes: 1 - maleato de dipropileno glicol de cadeia curta (DPG) que é não diluído com monômero; 2 - monômero de dipentaeritritol pentacrilato; e 3 - diglicidil éter bisfenol A.

Foram utilizadas duas soluções de peróxido de metil etil cetona com oxigênio a 9% ativo (1 e 2), assim como uma pasta de peróxido de benzoila a 50% (3).

Foi também testado um antioxidante, 2,6-di-terciário-butil-n,n-dimetilamino-para-cresol (1).

Matéria-prima	A	B	C	D	E	F
Veículo reativo 1	85,7	79,0			62,8	62,7
Veículo reativo 2			53,2	53,2		
Veículo reativo 3			18,8	18,8	14,8	14,8
Peróxido 1	14,3	21,0			22,4	22,4
Peróxido 2				28,0		
Peróxido 3			28,0			
Antioxidante 1						0,02
Total	100	100	100	100	100	100
Estabilidade de Prateleira (dias)	>1200	>1200	>7	>20	>1200	>1200

Amostras mantidas na temperatura ambiente.

10 Todos os valores são representativos de percentagem por peso.

O uso de monômero de acrilato (formulações C e D) rompeu a estabilidade da mistura com ambos os peróxidos de benzoila e de metil etil cetona. O peróxido de cetona era
15 estável no poliéster insaturado não diluído de baixa viscosidade para uma vida de prateleira de mais de três anos, na ausência de antioxidantes ou estabilizantes adicionais.

Exemplo 2

Foi feito um estudo para se determinar a estabilidade do peróxido de benzoila no maleato de cadeia curta DPG que é não diluído com monômero (veículo reativo 1). Foi também testado um antioxidante adicional, 2,6-di-terciário-butil-para-cresol (BHT) (2).

Matéria-prima	A	B	C	D
Veículo reativo 1	90,0	90,0	90,0	90,0
Peróxido 3	10,0	10,0	10,0	10,0
Antioxidante 2	$1,7 \cdot 10^{-3}$		$1,7 \cdot 10^{-3}$	
Antioxidante 1		$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
Total	100	100	100	100
Estabilidade de Prateleira (dias)	96	69	>240	62

Amostras mantidas na temperatura ambiente.

Todos os valores representativos de percentagem por peso.

10 Conforme o esperado, o controle (Formulação D) tinha a menor estabilidade, com estabilidade aumentada quando foram adicionados antioxidantes. A combinação de dois antioxidantes (Formulação C) mostrou resultados excelentes. Baseado neste teste, era possível que o sistema de peróxido de benzoila pudesse ser estabilizado com sucesso por períodos
15 próximos de 1 ano e possivelmente mais longos.

Exemplo 3

Este teste foi designado para testar o efeito de microesferas de borosilicato de barrilha como uma carga na
20 composição endurecedora. O uso de microesferas de vidro per

mitiu aumentos volumétricos grandes na composição endurecedora, em relação à composição de resina do sistema em duas partes.

Matéria-prima	A	B	C	D	E	F
Veículo reativo 1	73,7	66,6	66,6	66,6	66,6	66,6
Microesferas	15,8	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Catalisador 3	10,5	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
Soln 1,4 NQ				$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
Antioxidante 2			$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Antioxidante 1			$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Total	100	100	100	100	100	100
Estabilidade de Prateleira (dias)	>90	>90	>90	>90	>90	>90

5

Amostras mantidas na temperatura ambiente.

Todos os valores representativos de percentagem por peso.

Os resultados mostram que o peróxido poderia ser estabilizado na resina de poliéster insaturada de baixa viscosidade e não diluída na presença de cargas como microesferas.

Exemplo 4

São mostradas formulações típicas de amostras para proporções diferentes de misturas

15

Composição da resina	1:10	1:4	1:2	1:1
Resina de poliéster estirenada insaturada	43,74	35,23	28,28	24,33
Monômero	8,75	12,92	16,06	17,92
Graxa	0,07	0,07	0,07	0,07
Ácido tetraidroftálico	1,94	1,88	1,81	1,77
TiO ₂	2,43	2,35	2,26	2,21
Modificador de reologia	0,49	0,47	0,45	0,44
Microtalc	13,37	12,92	12,44	12,16
Carbonato de cálcio	12,15	11,75	11,34	11,06
Microesferas	8,51	5,87	4,52	1,66

Composição endurecedora

Veículo reativo	4,86	11,74	16,97	19,91
Microesferas	1,22	2,35	3,39	6,08
Peróxido de benzoila (50%)	2,43	2,35	2,26	2,21
Antioxidante 2	0,01	0,02	0,03	0,04
Antioxidante 1	0,03	0,08	0,12	0,14
Total	100,0	100,0	100,0	100,0

Todos os valores são representativos de percentagem por peso

- 5 A invenção tendo sido descrita em detalhes, através de referência a realizações específicas da mesma, ficará aparente que são possíveis modificações e variações sem se afastarem do escopo da invenção definido nas reivindicações anexas. Mais especificamente, apesar de serem identificados
- 10 aqui alguns aspectos da invenção atual, como sendo preferidos ou especialmente vantajosos, considera-se que a invenção atual não é necessariamente limitada a estes aspectos preferidos da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição endurecedora útil em um sistema de resina de duas partes, **CARACTERIZADA** pelo fato de consistir essencialmente de:

5 um veículo reativo composto de um poliéster insaturado não diluído;

 um catalisador de peróxido; e

 opcionalmente, pelo menos uma carga.

2. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato da composição endurecedora ter uma vida de prateleira de mais de seis meses.

3. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do poliéster insaturado não diluído ser composto de um poliéster com base em ácido dicarboxílico alifático insaturado de cadeia curta.

4. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo fato do poliéster com base em ácido dicarboxílico alifático insaturado de cadeia curta ser composto de um poliéster com base em maleato ou um poliéster com base em fumarato.

5. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato do poliéster com base em maleato ou do poliéster com base em fumarato ter uma viscosidade em uma faixa de cerca de 100 a cerca de 10.000 cps.

25 6. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do catalisador de peróxido ser escolhido de peróxido de cetona, hidroperóxido de cumila, peróxido de dibenzoila, peroxiésteres, peroxiace-

tais, e peroxidicarbonatos.

7. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADA** pelo fato do catalisador de peróxido ser o peróxido de cetona, escolhido de peróxido de metil etil cetona, peróxido de 2,4-pentadiona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de acetil acetona, peróxido de cicloexanona.

8. Composição endurecedora, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de pelo menos uma carga ser escolhida de talcos, carbonatos, pigmentos, modificadores de reologia, microesferas, agentes de umidificação e dispersão de pigmentos, parafinas, reforços de fibras, ou combinações dos mesmos.

RESUMO"COMPOSIÇÃO DE RESINA DE POLIÉSTER"

Uma composição de endurecimento útil em um sistema de resina de duas partes. A composição de endurecimento inclui um veículo reativo e um catalisador de peróxido. A composição de endurecimento pode ter uma vida de prateleira de mais de seis meses. São também apresentados um sistema de resina de poliéster em duas partes e um método para a produção de uma composição de resina de poliéster.