



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

(21) **PI0615711-4 A2**

(22) Data de Depósito: 21/08/2006
(43) Data da Publicação: 24/05/2011
(RPI 2107)



(51) *Int.Cl.:*
C08G 18/68 2006.01
C08G 18/75 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM DE RESINA HÍBRIDA QUE COMPREENDEM POLIURETANO COM UNIDADES DERIVADAS DE ISOCIANATOS ALIFÁTICOS**

(30) Prioridade Unionista: 23/08/2005 US 60/710,641

(73) Titular(es): COOK COMPOSITES AND POLYMERS COMPANY, INC.

(72) Inventor(es): FRÉDÉRIC BAUCHET, KEN SEROOGY, LARRY MORRIS, WOODY HOLLEY

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006008199 de 21/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/022932 de 01/03/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM DE RESINA HÍBRIDA QUE COMPREENDEM POLIURETANO COM UNIDADES DERIVADAS DE ISOCIANATOS ALIFÁTICOS Composição de resina híbrida é descrita com a composição compreendendo A. uma composição de parte A compreendendo um composto isocianato polifuncional alifático e um iniciador de polimerização via radical livre, e B. uma composição de parte B compreendendo um poliéster poliol etilenicamente insaturado, substancialmente isento de água e um catalisador de poliuretano A composição de parte A pode conter um solvente não-interferente, por exemplo, estireno, e a composição de parte B tipicamente possui um valor de ácido de 5 ou menos (com base nos sólidos). Para uso ao ar livre, a composição de parte B é preferivelmente isenta de hidrogênios terciários, éteres glicóis e resíduos de ácido tereftálico.

PI0615711-4

**“COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM DE RESINA HÍBRIDA QUE
COMPREENDEM POLIURETANO COM UNIDADES DERIVADAS DE
ISOCIANATOS ALIFÁTICOS”**

Esta invenção se refere a resinas híbridas. Num
5 aspecto, a invenção se refere a resinas híbridas que compreendem
uma resina de poliéster em combinação com uma resina de poliuretano
enquanto num outro aspecto, a invenção se refere a resinas
híbridas em que o poliuretano compreende unidades derivadas de
isocianatos alifáticos. Ainda num outro aspecto, a invenção se refere a
10 revestimentos feitos de tais resinas híbridas.

As resinas híbridas de poliuretano-poliéster são
conhecidas na arte das composições de moldagem termocuradas (p.
ex., USP 5.153.261). Estas resinas são normalmente mais resistentes
do que poliésteres e mais fortes, mais rijas e menos caras do que
15 polyurethanes. Típico de tais resinas são aquelas que compreendem um
poliol de poliéster insaturado hidroxiterminado, um monômero
etilênicamente insaturado (p. ex., estireno) e um poliisocianato. Estes
são facilmente adaptados a muitas técnicas comuns de moldagem
termocuradas atualmente empregadas nas indústrias de poliéster
20 insaturado e poliuretano. As resinas híbridas Xycon ®
disponibilizadas pela “Cook Composites and Polymers” são
representativas dessas resinas.

As resinas híbridas são sistemas de dois componentes ou
partes que compreendem uma parte A e uma parte B. A parte A contém
25 o poliisocianato e um catalisador de poliéster, enquanto a parte B
contém a solução de poliol de poliéster insaturado hidroxiterminado
/monômero insaturado, opcionalmente com um catalisador de
poliuretano e/ou enchimento. Na mistura das partes A e B sob
condições apropriadas, uma rede interpenetrante de cadeias
30 moleculares é formada. O componente de poliéster da mistura fornece

a função de extensão de cadeia enquanto o componente poliisocianato fornece a função de formação de ligação cruzada. O resultado é uma peça moldada ou revestimento que demonstra melhoradas dureza e propriedades térmicas em comparação aos componentes sozinhos.

5 Os revestimentos em gel são tipicamente usados como a camada superficial exterior ou externa do artigo moldado do composto, porque estes conferem uma aparência lisa, durável ao artigo. As resinas de poliésteres insaturados são largamente usadas nos revestimentos em gel de pedras cultivadas ou marinhas porque estas
10 são baratas, fáceis de se trabalhar, e curar a temperatura ambiente. Além Disso, estas resinas fornecem uma superfície resistente a impacto e abrasão, forte e flexível. Contudo, essas propriedades de revestimento necessitam de melhorias em algumas aplicações de estresse, como nas lâminas de moinhos eólicos. Essas aplicações necessitam de um
15 revestimento com superiores resistência à umidade, dureza (p. ex., resistência a rachadura) e propriedades semelhantes que protegerão o laminado subjacente da deterioração pelas forças ambientais.

Numa realização, a invenção é uma composição de resina híbrida que compreende:

20 A uma composição de parte A que compreende um composto isocianato polifuncional alifático e um iniciador de polimerização via radical livre; e

B. uma composição de parte B que compreende um poliéster poliol etilênicamente insaturado, substancialmente isento de
25 água, e um catalisador de poliuretano.

As composições de resinas híbridas compreendem aproximadamente 10 a 50 por cento em peso da parte A, aproximadamente 50 a 90 por cento em peso da parte B. A razão molar de grupos NCO a grupos OH está entre 0.3 a 2.0, preferivelmente entre 0,5 a 1,5. O isocianato
30 polifuncional alifático na parte A tem um teor de NCO de 5 a 50 por

cento, preferivelmente 10 a 35 por cento. Uma composição da parte A pode conter um solvente não-interferente, p. ex., estireno, e a composição da parte B tipicamente tem um valor ácido de 10 ou menos, preferivelmente 5 ou menos (baseado nos sólidos) e um número de
5 hidroxila em sólidos de aproximadamente 120-170, preferivelmente 130 a 160. Para o uso ao ar livre, a composição da parte B é preferivelmente sem hidrogênios no carbono terciário, éteres glicóis e resíduos ácidos tereftaláticos.

Numa outra realização, a invenção é um revestimento em
10 gel feito a partir da resina híbrida e ainda numa outra realização, a invenção é um artigo que compreende um revestimento em gel feito a partir da resina híbrida.

O monômero etilenicamente insaturado usado numa composição da parte A da resina híbrida pode ser qualquer monômero
15 *etilenicamente* insaturado capaz de formar ligações cruzadas com o poliéster poliol insaturado via polimerização por adição vinílica. Exemplos de monômeros etilenicamente insaturados úteis são estireno, o-, m-, p-metil estireno, metil acrilato, metacrilato de metila, t-butilestireno, divinil benzeno, dialil ftalato, trialil cianurato e misturas
20 de dois ou mais monômeros insaturados. O monômero preferencial é estireno porque este fornece uma solução de monômeros econômica.

O poliol poliéster insaturado tem pelo menos uma porção alqueno dicarboxílico e é preferivelmente um oligômero de um composto de ácido dicarboxílico α,β -etilenicamente insaturado obtido pela reação
25 de condensação de um ou mais de um ácido di- ou policarboxílico saturado ou anidrido e um ácido di- ou policarboxílico insaturado ou anidrido com um glicol ou um álcool poliídrico. O poliéster poliol insaturado também pode estar preparado a partir de ácido(s) di- ou policarboxílicos insaturados ou anidrido(s) com o glicóia e/ou álcool(s)
30 poliídricos. Os polióis usados nesta invenção têm um número ou valor

ácido de menos de cinco, e preferivelmente menos de aproximadamente dois. Além disso, os polióis usados nesta invenção têm pesos equivalentes entre aproximadamente 250 e aproximadamente 1000, e preferivelmente entre aproximadamente 250 e aproximadamente 500. Os exemplos de ácidos di- ou policarboxílicos saturados adequados incluem ácido isoftálico, ortoftálico, tereftálico, adípico, succínico, sebácico e misturas de dois ou mais desses compostos com o ácido isoftálico sendo preferido.

Ácidos carboxílicos insaturados típicos ou os anidridos incluem o ácido malêico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido cloromalêico, ácido alil succínico, ácido itacônico, ácido mesacônico, seus anidridos e misturas de dois ou mais de tais compostos, com o anidrido malêico sendo a escolha preferencial. Os exemplos de álcoois polihídricos que são úteis na invenção incluem o neopentil glicol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, propileno glicol, dipropileno glicol, 1,4-butanodiol, polietilenos glicóis, glicerol, manitol, 1,2-propanodiol, pentaeritritol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butileno glicol e misturas de dois ou mais de tais compostos. Para o uso ao ar livre, a composição da parte B é preferivelmente isenta de hidrogênios terciários, éteres glicóis e resíduos de ácido tereftálico.

A parte B deve ser substancialmente isenta de água. "Substancialmente isenta de água" significa que o teor de água da parte B é suficientemente baixo para evitar níveis inaceitáveis de espuma. Preferivelmente, a parte B compreende não mais do que cerca de 2000 ppm de água, preferivelmente não mais do que 1000 ppm de água, com base no peso total da parte B.

O composto isocianato alifático, tipicamente referido como um poliisocianato alifático, deve ter pelo menos dois grupos funcionais e ser capaz de reagir com o poliéster poliol. Exemplos de compostos de isocianato adequados incluem diisocianato de 2,2,4-trimetil-

hexametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona e o suas formas biureto e triméricas cíclicas. Preferivelmente, o composto de isocianato alifático é o diisocianato de hexametileno, mais preferivelmente a forma dimérica ou trimérica do diisocianato de
5 hexametileno.

Numa realização, o composto de isocianato alifático pode ser modificado com um poliol, tal como um glicol, para fornecer uma forma polimérica de fácil manipulação. Tipicamente, o teor de isocianato varia na faixa de aproximadamente 5 % a aproximadamente 50 %, mais
10 preferivelmente de aproximadamente 10 % a aproximadamente 35 % com base no peso atômico combinado dos grupos funcionais isocianatos e o peso molecular total do composto isocianato alifático.

Os catalisadores de polimerização via radical livre úteis na produção das composições de resinas híbridas desta invenção são
15 catalisadores de polimerização vinílica tal como peróxidos, perssulfetos, perboratos, percarbonatos, e azo compostos ou qualquer outro catalisador adequado capaz de catalisar a polimerização vinílica do poliéster poliol e/ou o monômero etilenicamente insaturado. Ilustrativo de alguns de tais catalisadores são o peróxido benzoíla (POB),
20 peroxibenzoato de tertiaributil (PBTB), 2,2'-azo-bis-isobutironitrila, peróxido de dibenzoíla, lauril peróxido, peróxido de di-t-butil, carbonato de peróxido de diisopropil e t-butil peróxido-2-etilexanoato. Os promotores também podem ser usados em combinação com catalisadores de peróxido da polimerização vinílica para controlar a
25 taxa de iniciação via radical livre. Um promotor de peróxido de benzoíla comum é o N, N-dietilanilina.

Os catalisadores que são úteis em catalisar a formação de poliuretano na produção da resina híbrida de acordo com esta invenção incluem: (a) aminas terciárias como N.N-dimetilciclohexilamina; (b)
30 fosfinas terciárias como trialquilfosfinas; (c) bases fortes tais como

álcali e hidróxidos de metais alcalino terrosos, alcóxidos, e fenóxidos; (d) sais metálicos ácidos de ácidos fortes tais como cloreto férrico; e (e) compostos organometálicos como dilaurato de dibutiltina, carboxilato de bismuto, e zircônio quelato 2,4-
5 pentanodiona. Outros catalisadores comumente usados para produzir poliuretanos podem ser encontrados na USP 4.280.979.

As resinas híbridas da invenção podem ser preparadas por um processo baseado nas técnicas de moldagem reativa líquida ou por compressão comumente empregadas nas indústrias de
10 poliéster insaturado e poliuretano. A moldagem líquida é a injeção direta ou deposição de uma resina híbrida dentro de um molde (moldagem fechada) ou sobre um molde (moldagem aberta). Na moldagem por injeção líquida, o poliisocianato e o poliéster hidroxiterminado na solução monomérica (poliol) são alimentados separadamente dentro
15 da câmara de uma cabeça de mistura onde os dois componentes são misturados. Na mistura, a reação híbrida começa instantaneamente em que a taxa de reatividade é dependente do catalisador usado. O fluxo de líquido híbrido é injetado entre as metades de molde onde as reações entre os vários componentes do sistema de resina híbrida
20 continuam. Depois de tempo suficiente para cura, tipicamente de 1 a 120 minutos típicos, preferivelmente 2 a 60 minutos, a peça é retirada do molde. A peça pode ser usada como moldada ou ser ainda pós-recozida num forno. As técnicas comuns de moldagem líquida fechada incluem a moldagem por transferência de resina (MTR), moldagem por
25 injeção de reação (MIR) e moldagem por injeção de reação estrutural (E-MIR).

Também é um objetivo da presente invenção obter uma composição de resina curável, compreendendo pelo menos uma resina híbrida como definida de acordo com a invenção, que pode ser usada
30 para preparar, por cura, os revestimentos tipo revestimentos em gel

(ou revestimentos de barreira) ou artigos em composto moldado. Deste modo, as resinas da invenção podem ser usadas tanto para artigos em composto moldado, baseados em CMF, CMV e CMM ou para revestimentos tipo revestimentos em gel (ou revestimentos de barreira).

5 Os revestimentos acima citados podem ser aplicados a um substrato moldado de um composto feito a partir tanto de uma resina de acordo com a invenção ou de outras resinas, inclusive UPR ou vinil éster ou qualquer outra resina termocurada.

A moldagem aberta por injeção líquida segue o mesmo
10 procedimento exceto que a resina híbrida é pulverizada sobre um molde onde um lado da peça moldada é exposto à atmosfera. Este processo de moldagem é comumente denominado "a moldagem por pulverização superior". A moldagem por deposição líquida direta compreende a mistura manual do polioli e poliisocianato e então a
15 deposição do líquido híbrido dentro ou sobre um molde onde a cura ocorre. As principais diferenças entre a injeção e a deposição são o tempo de mistura, a intensidade de mistura e a pressão de injeção. Em ambas as técnicas de moldagem líquida, o polioli e/ou poliisocianato podem conter materiais fibrosos, enchimentos e/ou
20 outros aditivos mas em aplicações de revestimento em gel, a resina é tipicamente isenta de qualquer material fibroso e enchimentos.

As resinas híbridas são também modificáveis por moldagem por compressão. Técnicas comuns de moldagem por compressão incluem compostos de moldagem em folha, volume ou
25 massa, identificados como CMF, CMV e CMM, respectivamente. Independentemente da técnica de moldagem empregada, as resinas híbridas da invenção têm as vantagens de controle de encolhimento melhorado, aparência superficial e resistência a impacto sem sacrificar significativamente as propriedades térmicas.

30 Os revestimentos em gel desta invenção são espessos em

relação a um revestimento de pintura mas tipicamente ainda menos da metade de um milímetro em espessura. Para uma camada líquida desta espessura ficar no lugar sobre uma superfície de molde que não está numa orientação horizontal, a resina deve ser tixotrópica. Em outras
5 palavras, a viscosidade é relativamente baixa durante as aplicações tais como pulverização, pincelagem ou rotação, mas bastante viscosa para resistir à gravidade logo que o procedimento de aplicação param. Agentes tixotrópicos adequados podem ser selecionados a partir de: sílica fumigada, amidas de ácido graxo, argilas num conteúdo em peso de
10 0,2 a 5 % em relação ao peso da parte B.

No processo de moldagem no qual as resinas híbridas são tipicamente usadas, geralmente dois ou mais elementos formados interagem um com o outro para definir uma cavidade do molde. De outra modo, uma cavidade única da forma complexa pode ser fornecida. A
15 resina híbrida da presente invenção é aplicada à pelo menos uma porção da superfície total do molde. As superfícies de contato do molde podem ser formadas de qualquer material convencional tal como vidro, poliésteres reforçados, epóxis, aço, alumínio ou outros metais.

Num exemplo ilustrativo, uma parte ou componente A da
20 resina híbrida compreende um isocianato ou uma solução de isocianato em um solvente não-interferente tal como estireno. Isocianatos alifáticos, tal como diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno, são em particular bem adaptados para as aplicações ao ar livre por causa da sua resistência a amarelamento ou outro
25 descolorimento relativo aos diisocianatos aromáticos.

A parte ou componente B compreende a resina de poliéster insaturado, agentes umectantes, auxiliares reológicos, um pacote de promoção, enchimentos, catalisador de poliuretano, modificadores de viscosidade e pigmentos. Uma fórmula típica, em
30 partes por peso, compreende o seguinte:

	Descrição dos componentes	Peso das partes
	poliéster poliál insaturado	873,43
	dispersão de pigmento preto	1,12
	dispersão de pigmento de óxido de ferro amarelo	1,80
5	dispersão de pigmento branco	92,83
	agente de liberação de ar	2,5
	argila (amônio quaternário tratada)	12,48
	talco	12,48
	solução de octoato de cobalto	0,87
10	dilaurato de dibutil estanho	1,25
	eliminador fluido de silício "200cSt-fisheye"	1,25

Como é evidente a partir das formulações acima mencionadas, as resinas híbridas desta invenção podem conter um ou mais aditivos tais como enchimentos, pigmentos, auxiliares de processamento, auxiliares de cura, anti-oxidantes, inibidores de UV, promotores catalíticos e similares. Esses aditivos podem ser incluídos em ou ambos as partes A e B embora a inclusão na composição da parte B seja mais comum.

Os exemplos seguintes, além disso, ilustram a invenção. Nesses exemplos, todas as medidas de viscosidade foram tomadas após o viscosímetro correr numa velocidade estabelecida por aproximadamente 2 minutos.

Exemplo 1- Preparação de Resina de Poliéster Insaturada (Comparativa)

Num frasco de 4 litros equipado com agitador, condensador, termômetro, e tubulação de gás para introdução de nitrogênio foram carregados 740 gramas de dietileno glicol, 456 gramas de propileno glicol, 1060 gramas de ácido isoftálico. A mistura foi aquecida a 210°C para aproximadamente 10 horas até o número

ácido cair para 10 mg KOH/g. Após a temperatura ter reduzido a 150°C, 624 gramas do anidrido malêico foram adicionados a mistura. A reação continuou a 210°C por outras 6 horas a um número ácido de 30 para 50 mg KOH/g. O produto foi misturado com 1460 gramas de estireno inibido para formar 4000 gramas de uma solução clara de resina (Resina A). A viscosidade da solução de resina é em torno de 1000 mPa.s (cP) com um teor de sólidos de 63 %. A viscosidade da resina é medida num viscosímetro Brookfield com um fuso RVT #2 fuso em 20 rpm a 25°C.

Exemplo 2- Preparação de Revestimento em Gel Convencional (Comparativo)

Uma composição de revestimento em gel é então preparada pela mistura dos seguintes ingredientes:

	Componente	Por Cento de Peso
15	Resina A	53,2
	Dióxido de Titânio	15,0
	Sílica Fumigada	1,5
	Monômero	19,4
	Talco	10,5
20	Cobalto 12 %	0,2
	Etileno Glicol	0,2

O revestimento em gel resultante tem uma viscosidade Brookfield de 19000 mPa.s (cP) a 4 rpm a 77°C e um índice tixotrópico de 6.0-7.0 (fuso RVF #4, 2/20 rpm). Peróxido de metil etil cetona 1,8 % (PMEC) é usado para curar o revestimento em gel. O tempo de gelificação é aproximadamente 15 minutos e o tempo de cura é aproximadamente 60 minutos. As características de desgaste pela ação do tempo do revestimento em gel curado como medido pelo QUV-A, ASTM G154 utilizando um padrão de 8 horas de exposição a UV a

60°C seguido por condensação de 4 horas a 50°C, são listadas abaixo.

Horas	Variação Total de Cor, AE	% Retenção de Brilho
0	0,00	100
500	1,52	99
1000	5,82	86
1500	5,73	12

Exemplo 3- Preparação de Resina de Poliéster Insaturada OH-terminada

Em um frasco de 4 litros equipado com agitador, condensador, termômetro, e tubulação para introduzir gás de nitrogênio foram carregados 1380 gramas de neopentil glicol, 202 gramas de propileno glicol, 994 gramas de ácido isoftálico. A mistura foi aquecida a 210°C para aproximadamente 10 horas até o número ácido cair a 10 mg KOH/g. Após a temperatura ter reduzido a 150°C, 587 gramas de anidrido malêico foram adicionados a mistura. A reação continuou a 210°C até um número ácido de menos de 5 mg KOH/g e um número de OH de 130 para 150 mg KOH/g. O produto foi misturado com 1160 gramas de estireno inibido para formar 4000 gramas de uma solução de resina clara (Resina B). A viscosidade da solução de resina é 700 mPa.s (cP) com um teor de sólidos de 71 %.

Exemplo 4- Preparação de Revestimento em Gel Híbrido Poliuretano-Poliéster

Uma composição de revestimento em gel de dois componentes é então preparada pela mistura dos seguintes ingredientes para formar o componente de B-lateral:

Componente	Porcentagem em Peso
Resina B	42,6
Dióxido de Titânio	24,5
Sílica Fumigada	2,0

	Monômero	19,9
	Talco	10,1
	Cobalto 12 %	0,2
	Dilaurato de dibutil estanho	0,3
5	Etileno glicol	0,3
	Promotor	0.1

O revestimento em gel resultante tem uma viscosidade Brookfield de 15000 mPa.s (cP) em 4 rpm a 77°C e um índice tixotrópico de 5.0-6.0. O componente A-lateral contém diisocianato alifático e peróxido de etil metil cetona (PMEC). As partes A-lateral e B-lateral foram misturadas na proporção 20/80 para curar o revestimento em gel híbrido de poliuretano-poliéster. O tempo de gelificação é de aproximadamente 15 minutos e o tempo de cura é aproximadamente 60 minutos. As características de desgaste pela ação do tempo do revestimento em gel como medido pelo QUV-
 15 A são listadas abaixo.

Horas	Variação Total de Cor, AE	% Retenção de Brilho
0	0,00	100
500	0,60	100
1000	0,65	100
1500	0,78	100

Exemplo 5- Comparação de 100 Horas de Fervura em Água dos Laminados

Os laminados revestidos com gel foram preparados com as amostras de revestimento em gel dos exemplos 2 e 4. O laminado teve duas espessuras diferentes do revestimento em gel. A seção espessa (ES) do revestimento em gel teve uma espessura de revestimento em gel curado de aproximadamente 0.762 mm (30 mils) e a seção fina (FI) do revestimento em gel teve a espessura de revestimento em gel curado de aproximadamente 0.381 mm (15 mils). Os painéis foram imersos em água deionizada fervente
 20

por 100 horas e o desempenho foi medido numa escala de 0-5 em 5 categorias diferentes. A avaliação 0 foi indicação de nenhuma modificação e a avaliação 5 foi indicação de modificação extrema. Os resultados indicaram que o revestimento em gel híbrido de poliuretano-poliéster têm uma resistência a água muito melhor em comparação com o revestimento em gel convencional.

100 horas de fervura	Exemplo 2	Exemplo 4
Formação de Bolha (ES/FI)	2,7/2,7	0/0
Faixa de Cor (ES/FI)	1,4/1,4	0,64/0,64
Mudança Prom. De Fibra (ES/FI)	0,8/1,8	0,66/0,66
Rachaduras (ES/FI)	0,8/1,0	0/0
Perda de Brilho (ES/FI)	0,3/0,3	0/0
Avaliação Total (ES/FI)	6,0/7,2	1,30/1,30

Exemplo 6- Comparação das Propriedades Mecânicas de Fundição em Várias Temperaturas

As amostras de revestimento em gel foram feitas por fundição e as propriedades elásticas das fundições foram medidas seguindo padrão ASTM D-638. As propriedades elásticas foram medidas a temperatura ambiente, -10°C, e -30°C. Os resultados indicaram que o revestimento em gel híbrido de poliuretano-poliéster apresentam retenção do alongamento elástico muito melhor nas temperaturas mais baixas em comparação ao revestimento em gel convencional.

	Exemplo 2- 23°C	Exemplo 2- 10°C	Exemplo 2- 30°C
Força elástica (MPa)	49 ± 3	50 ± 4	41 ± 7
Módulo Elástico (MPa)	2299 ± 134	3013 ± 134	3107 ± 180
Elongação (%)	2,6 ± 0,2	2,2 ± 0,2	1,5 ± 0,3

	Exemplo 4- 23°C	Exemplo 4- 10°C	Exemplo 4- 30°C
Força elástica (MPa)	44 ± 4	49 ± 3	50 ± 6
Módulo Elástico (MPa)	2038 ± 85	2441 ± 113	2713 ± 149
Elongação (%)	2,9 ± 0,4	2,4 ± 0,2	2,2 ± 0,3

Exemplo 7- Comparação da Resistência a Impacto Inverso

A resistência a impacto inverso do laminado revestido com gel foi medida pelo seguinte padrão ASTM D-3029. Um total de 9 testes foi conduzido para cada amostra, e a média foi relatada. Os resultados mostraram que o revestimento em gel híbrido de poliuretano-poliéster tem resistência a impacto inverso muito melhor em comparação com o revestimento em gel convencional.

Teste de impacto inverso		Exemplo 2	Exemplo 4
No. médio de rachaduras		14,8	5,7
Desvio padrão		1,169	0,951
Comp. médio de rachaduras	Em cm	3,18	2,24
	(polegada)	(1,25)	(0,88)
Desvio padrão	Em cm	0,0	0,086
	(polegada)		(0,034)
Espessura média de revestimento em gel	Em mm	0,58	0,51
	(mil)	(23,0)	(20,0)
Desvio padrão	Em mm	0,008	0,0
	(mil)	(0,3)	
Espessura total média	Em cm	1,04	0,79
	(polegada)	(0,41)	(0,31)
Desvio padrão	Em cm	0,030	0,23
	(polegada)	(0,012)	(0,09)

Enquanto a invenção foi acima descrita em detalhes consideráveis, este detalhamento tem o objetivo de ilustrar e não deve ser interpretado como uma limitação do espírito e do escopo da invenção como está descrito nas reivindicações anexas. Todas as

5 patentes dos Estados Unidos e pedidos de patente concedidos citados a cima estão aqui incorporadas como referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de moldagem de resina híbrida, **CARACTERIZADA** por compreender:

5 A. uma composição de parte A que compreende um composto de isocianato polifuncional alifático e um iniciador de polimerização via radical livre; e

B. uma composição de parte B que compreende um poliéster poliálcool etilenicamente insaturado, substancialmente isento de água, e um catalisador de poliuretano.

10 2. Composição de resina de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo composto de isocianato ser pelo menos um de diisocianato de 2,2,4-trimetil-hexametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona e os seus derivados biureto e trimérico cíclico.

15 3. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo dito composto de isocianato ser diisocianato de hexametileno ou/e derivados.

20 4. Composição de resina de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADA** pelo dito isocianato ser um derivado trimérico cíclico de diisocianato de hexametileno.

5. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADA** pelo dito poliéster poliálcool compreender pelo menos uma porção alqueno dicarboxílico.

25 6. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADA** pelo dito poliéster poliálcool compreender um oligômero de um composto de ácido de dicarboxílico α,β -etilenicamente insaturado obtido pela reação de condensação de um ou mais ácidos polycarboxílicos di- ou polycarboxílico ou anidrido e um ácido di- ou polycarboxílico ou anidrido com um glicol ou um álcool poliídrico.

30 7. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1

a 6, **CARACTERIZADA** pelo dito iniciador de polimerização via radical livre ser pelo menos um de um peróxido, perssulfeto, perborato, percarbonato, e azo composto.

8. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADA** pelo dito catalisador de poliuretano ser pelo menos um de uma amina terciária, fosfina terciária, base forte, sal metálico ácido, e um composto de organometálico.

9. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADA** pela dita composição de parte B compreender menos de aproximadamente 2000 ppm de água, com base no peso total da composição de parte B.

10. Composição de resina de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADA** pela composição de parte B compreender menos de aproximadamente 1000 ppm de água, com base no peso total da composição de parte B.

11. Composição de resina de acordo com as reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADA** pela composição de parte B ser preferivelmente isenta de hidrogênios terciários, éteres glicóis e resíduos de ácido tereftálico.

12. Processo de preparação de resina híbrida de acordo com as reivindicações 1 a 11, **CARACTERIZADO** pelo processo ser baseado nas técnicas de moldagem reativa líquida ou por compressão.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** por ser um processo baseado em técnicas de moldagem reativa líquida selecionadas de: MIR, MTR ou E-MIR.

14. Processo de acordo com as reivindicações 12 ou 13, **CARACTERIZADO** por ser um processo baseado em técnicas de moldagem por compressão selecionadas de: CMF, CMV ou CMM.

15. Composição de resina curável **CARACTERIZADA** por compreender pelo menos uma resina como definida em qualquer uma

das reivindicações 1 a 11.

16. Artigo em composto moldado, **CARACTERIZADO** por ser feito pela cura de uma composição de resina curável como definida de acordo com a reivindicação 15.

5 17. Revestimento em gel, **CARACTERIZADO** por ser feito pela cura de uma composição de resina curável como definida de acordo com a reivindicação 15.

18. Revestimento em gel de acordo com a reivindicação 17 onde este reveste um substrato em composto moldado
10 **CARACTERIZADO** por ser feito a partir de qualquer resina conforme definida nas reivindicações 1 a 11, ou a partir de resina de poliéster insaturado (RPI) a ou a partir de éster de vinil ou a partir de qualquer outra resina termocurada.

19. Artigo **CARACTERIZADO** por compreender o
15 revestimento em gel das reivindicações 17 ou 18.

RESUMO

“COMPOSIÇÕES DE MOLDAGEM DE RESINA HÍBRIDA QUE COMPREENDEM POLIURETANO COM UNIDADES DERIVADAS DE ISOCIANATOS ALIFÁTICOS”

Composição de resina híbrida é descrita com a composição
5 compreendendo: A. uma composição de parte A compreendendo um composto isocianato polifuncional alifático e um iniciador de polimerização via radical livre; e B. uma composição de parte B compreendendo um poliéster poliol etilenicamente insaturado, substancialmente isento de água e um catalisador de poliuretano. A composição de parte A pode conter um solvente
10 não-interferente, por exemplo, estireno, e a composição de parte B tipicamente possui um valor de ácido de 5 ou menos (com base nos sólidos). Para uso ao ar livre, a composição de parte B é preferivelmente isenta de hidrogênios terciários, éteres glicóis e resíduos de ácido tereftálico.