



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

(11) PI 1009833-0 B1



(22) Data do Depósito: 24/03/2010

(45) Data de Concessão: 01/10/2019

(54) Título: RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO

(51) Int.Cl.: C08G 63/52; C09D 167/06; C08F 283/01.

(30) Prioridade Unionista: 25/03/2009 EP 09156131.6; 25/03/2009 EP 09156142.3; 25/03/2009 EP 09156130.8; 25/03/2009 EP 09156137.3; 25/03/2009 EP 09156139.9.

(73) Titular(es): DSM IP ASSETS B.V..

(72) Inventor(es): MARIAN HENRYK SZKUDLAREK; JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS JANSEN; STEFANUS JACOBUS DUYVESTIJN; SILVANA RENSINA ANTONNIETTA DI SILVESTRE.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010053850 de 24/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/108965 de 30/09/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/09/2011

(57) Resumo: RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO A presente invenção se refere a uma resina de poliéster insaturada compreendendo unidades do éster de itaconato como insaturação reativa, onde a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato. Preferivelmente, a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 40 a 90% em mol de itaconato, 2 a 30% em mol de citraconato e 5 a 40% em mol de mesaconato, onde 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

RESINA DE POLIÉSTER INSATURADO

A presente invenção se refere a uma resina de poliéster insaturado adequada para ser usada na fabricação de peças estruturais e compreendendo unidades de éster de itaconato como insaturações reativas que são especialmente adequadas às aplicações em alta temperatura, nas quais a alta estabilidade térmica é importante.

A frase aplicações em alta temperatura tem como significado aplicáveis em temperaturas acima de 75°C.

Tendo em vista a demanda ecológica, existe um desejo alto de se obter poliésteres insaturados que possam ser usados para a fabricação de peças estruturais e que compreendam blocos para construção com base em matérias orgânicas.

O uso de monômeros à base de petróleo na fabricação de produtos de consumo deverá diminuir nos próximos anos, em razão do aumento contínuo do preço do petróleo e da alta taxa de esgotamento das reservas de petróleo conhecidas. Isto, em conexão com rígidas regulamentações do governo em todo o mundo com relação à questão da proteção ambiental contra a poluição, tem inspirado a procura de recursos renováveis como uma possível alternativa aos monômeros à base de petróleo. Com a diminuição dos recursos petrolíferos limitados, o uso de recursos renováveis como produtos químicos para aplicações industriais é de grande interesse. Um exemplo muito apropriado de um bloco para construção de base biológica para os poliésteres insaturados é o ácido ou anidrido itacônico.

Tal composição de poliéster insaturado é conhecida da GB 806730. O exemplo 9 deste Pedido de Patente descreve

poliésteres insaturados que compreendem ácido itacônico. No entanto, a peça curada obtida a partir da resina revelada neste pedido apresentava apenas uma baixa estabilidade térmica, tal como indicado pela HDT baixa de apenas 70°C.

5 Um exemplo de uma aplicação que exige uma HDT alta se encontra no setor automotivo. Especialmente as peças que são aplicadas abaixo do capô estão expostas a altas temperaturas. Também nas aplicações em tanques mais comuns, a resistência a altas temperaturas é importante, pois em
10 pleno sol, a temperatura de algumas peças do tanque pode facilmente subir a um nível elevado.

O objetivo da presente invenção é fornecer resinas de poliéster insaturado contendo unidades de éster de itaconato que podem resultar em peças curadas, a
15 estabilidade térmica das mesmas (conforme indicado pela HDT) podendo ser facilmente ajustada.

Os inventores descobriram surpreendentemente que este objetivo pode ser alcançado quando a resina de poliéster insaturado compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.
20

De preferência, a fim de aumentar a estabilidade térmica das peças curadas, a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 40-90% em mol de itaconato, de 2 a 30% em mol
25 de citraconato e de 5 a 40% em mol de mesaconato, onde 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato. Conforme usado no presente documento, a quantidade de itaconato, citraconato e mesaconato presente na resina de poliéster insaturado é
30 determinada pelo emprego de ^1H -NMR.

Mais preferivelmente, a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de cerca de 50 a 80% em mol de itaconato, de 5 a 20% em mol de citraconato e de 10 a 30% em mol de mesaconato, onde 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

De acordo com uma concretização preferida, a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de cerca de 55 a 65% em mol de itaconato, de 15 a 20% em mol de citraconato e de 18 a 28% em mol de mesaconato, onde 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

De acordo com outra concretização preferida, a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de cerca de 70 a 80% em mol de itaconato, de 10 a 20% em mol de citraconato e de 10 a 15% em mol de mesaconato, onde 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

Uma vantagem adicional do emprego de resinas de poliéster insaturado com as quantidades mencionadas acima é que, além de um aumento na HDT, também pode ser observado um aumento na flexibilidade.

O valor de ácido da resina de poliéster insaturado acordo com a invenção está de preferência na faixa de 30 a 100 mg de KOH/g de resina, mais preferivelmente 35 a 75 mg de KOH/g de resina. Conforme empregado no presente documento o valor de ácido da composição de resina é

determinado empregando análise titrimétrica de acordo com ISO 2114-2000.

Em uma concretização, a taxa molar dos grupos de extremidade hidroxila e grupos de extremidade ácido carboxílico na resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção está na faixa de 0,33 a 0,9. Em outra concretização, a taxa molar dos grupos de extremidade hidroxila e grupos de extremidade ácido carboxílico na resina de poliéster insaturado, de acordo com a invenção está na faixa de 1,1 a 3.

O valor de hidroxila da resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção é, de preferência, superior a 25 mg de KOH/g de resina, e mais preferivelmente superior a 40 mg de KOH/g de resina. Conforme empregado no presente documento, o valor de hidroxila do poliéster contendo itaconato é determinado de acordo com ISO 4629-1996.

De preferência, o peso molecular do poliéster insaturado compreendendo unidades de éster de itaconato como insaturações reativas é pelo menos de 300 Dalton, de preferência pelo menos 500 Dalton e mais preferivelmente de pelo menos 750 Dalton. De preferência, o peso molecular Mn do poliéster insaturado compreendendo unidades de éster de itaconato como insaturações reativas é, no máximo, de 10.000 Dalton, mais preferivelmente, no máximo, 5.000 Dalton. O peso molecular (Mn) é determinado no tetraidrofurano usando GPC de acordo com ISO 13885-1 empregando padrão de poliestireno e colunas apropriadas projetadas para a determinação dos pesos moleculares.

Em uma concretização preferida da invenção, o peso molecular está na faixa de 750 a 5.000 Dalton.

A temperatura de transição vítrea T_g do poliéster insaturado é, de preferência, de pelo menos -70°C e no máximo 100°C . No caso do poliéster insaturado ser aplicado para fins de construção, a temperatura de transição vítrea T_g da presente resina de poliéster insaturado na composição da resina de acordo com a invenção é, de preferência, de pelo menos 70°C , mais preferivelmente pelo menos -50°C e ainda mais preferivelmente de pelo menos -30°C . A T_g da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é, de preferência, no máximo, de 70°C , mais preferivelmente, no máximo, de 50°C e ainda mais preferivelmente, no máximo de 30°C . Conforme empregado no presente documento, a T_g é determinada por meio de DSC (taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

O poliéster insaturado de acordo com a invenção compreende unidades de éster itacônico/citracônico/mesacônico como blocos de construção (também conhecidos como blocos de construção de ácido itacônico/citracônico/mesacônico). Essas insaturações reativas são capazes de copolimerizar com o monômero copolimerizável onde o poliéster insaturado pode ser diluído. O poliéster insaturado de acordo com a invenção pode ser fabricado por policondensação de pelo menos um poliol e ácido itacônico, ácido citracônico e/ou ácido mesacônico ou anidrido itacônico e/ou anidrido citracônico como ácido dicarboxílico insaturado. A policondensação também pode ser efetuada na presença de outros ácidos dicarboxílicos contendo insaturações reativas, como por exemplo, ácido maléico ou anidrido e ácido fumárico e/ou na presença de ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados ou anidridos,

como por exemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico e/ou na presença de ácidos dicarboxílicos saturados, aromáticos ou anidridos semelhantes, por exemplo, ácido ftálico ou anidrido e ácido isoftálico. Na polimerização é ainda utilizado um álcool di- ou polifuncional. De preferência é empregado um diol, tal como, por exemplo, 1,2-propileno glicol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,3-propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, neopentil glicol, isosorbida, 2,3-butanodiol, bisfenol-A hidrogenado ou bisfenol A etoxilado/propoxilado.

De acordo com uma concretização preferida, o peso molecular do diol na resina de poliéster insaturado está na faixa de 60 a 250 Dalton. Em uma concretização preferida, o poliéster insaturado de acordo com a invenção inclui ainda isosorbida e/ou blocos de construção de 1,3-propanodiol, de preferência derivados de uma fonte não fóssil, tal como, por exemplo, o milho.

Na resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção, de preferência, pelo menos, 25% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico são blocos de construção de ácido itacônico. Mais preferivelmente, pelo menos 55% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico são blocos de construção de ácido itacônico no poliéster insaturado acordo com a invenção.

De preferência pelo menos 15% em peso, mais preferivelmente pelo menos 25% em peso, mesmo mais preferivelmente pelo menos 55% em peso de blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado são blocos de construção de ácido itacônico.

Em uma concretização preferida, pelo menos parte do ácido itacônico ou anidrido itacônico é derivada de uma fonte não fóssil, por exemplo, do milho.

A resina de poliéster insaturado acordo com a invenção
5 pode ser vantajosamente preparada na presença de pelo menos um inibidor de radical selecionado de carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona substituída com alquila, hidroquinona e/ou uma hidroquinona substituída com metila. Em uma concretização preferida, o poliéster insaturado de
10 acordo com a invenção é preparado por (i) carregamento do reator com ácido itacônico, ácido citracônico e/ou ácido mesacônico ou anidrido itacônico e/ou anidrido citracônico e opcionalmente outros diácidos, pelo menos um diol e pelo menos um inibidor de radical selecionado de carboxilato de
15 cobre, benzoquinona, benzoquinona substituída com alquila, hidroquinona e/ou uma hidroquinona substituída com metila,
(ii) aquecimento do reator até uma temperatura entre 80 e 200°C até que o valor do ácido do poliéster insaturado formado esteja abaixo de 60,

20 (iii) resfriamento da resina formada, de preferência a uma temperatura de 20-120°C, e

(iv) diluição opcional da resina com diluente reativo.

Como existe a possibilidade de que o ácido itacônico, citracônico e ácido mesacônico, anidrido, meio ésteres e
25 seus ésteres possam isomerizar entre si, o que pode depender das condições de reação, tipos de dióis, etc., um modo não limitante de obter uma resina com uma determinada razão isomérica é iniciar com a razão que se gostaria de alcançar. Dependendo dos resultados, o versado na técnica
30 pode, com alguns experimentos simples, alcançar a taxa

isomérica desejada na resina.

De preferência, a resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção é preparada na presença de hidroquinona, 2-metilhidroquinona-benzoquinona ou 2 metilbenzoquinona como inibidor, mais preferivelmente na presença de 2-metilhidroquinona como inibidor e ainda mais preferivelmente, na presença de hidroquinona e 2-metilhidroquinona como inibidor.

Em uma concretização, a resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção pode ser aplicada como uma resina de revestimento em pó. A preparação de composições de revestimento em pó é descrita por Misev em "Powder Coatings, Chemistry and Technology" (pp. 224-300; 1991, John Wiley) incorporado ao presente documento como referência. Portanto, a presente invenção também se refere a uma composição de revestimento em pó que compreende um poliéster insaturado de acordo com a invenção. No caso do poliéster insaturado de acordo com a invenção o mesmo é aplicado a uma composição de revestimento em pó, a temperatura de transição vítrea T_g da resina de poliéster insaturado é, de preferência, de pelo menos, 20°C, mais preferivelmente pelo menos 25°C e ainda mais preferencialmente pelo menos 30°C e no máximo 100°C, mais preferivelmente, no máximo de 80°C e ainda mais preferivelmente, no máximo de 60°C.

Uma maneira comum para preparar uma composição de revestimento em pó é misturar os componentes pesados separadamente em um pré-misturador, aquecer a pré-mistura obtida, por exemplo, em um amassador, de preferência em um extrusor para obter um extrusado, resfriar o extrusado

obtido até que o mesmo se solidifique ou moê-lo em grânulos ou flocos que são adicionalmente granulados para reduzir o tamanho das partículas, seguido de classificação apropriada para obter uma composição de revestimento em pó do tamanho de certo de partícula. Portanto, a invenção também se refere a um processo para a preparação de uma composição de revestimento em pó de acordo com a invenção compreendendo as etapas de:

a. mistura dos componentes da composição de revestimento em pó de acordo com a invenção para obter uma pré-mistura

b. aquecimento da pré-mistura obtida, de preferência em um extrusor, para obter um extrusado

c. resfriamento do extrusado obtido para prover um extrusado solidificado e

d. quebra do extrusado solidificado obtido em partículas menores para obter a composição de revestimento em pó e,

de preferência compreendendo a etapa adicional de classificação das partículas em pó preparadas através de uma peneira e coleta da fração da peneira com partículas de tamanho abaixo de 90 μm .

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode conter, opcionalmente, os aditivos usuais, tais como, por exemplo, cargas/pigmentos, agentes de desgaseificação, agentes de fluxo, ou estabilizadores de luz. Exemplos de agentes de fluxo incluem Byk 361 N. Exemplos de cargas adequadas/pigmentos incluem óxidos de metal, silicatos, carbonatos ou sulfatos. Exemplos de estabilizadores adequados incluem estabilizadores de UV,

tais como, por exemplo, fosfonitos, tioéteres ou HALS (estabilizadores de luz de amina impedida). Exemplos de agentes de desgaseificação incluem benjoim e bisbenzoato de ciclohexano dimetanol. Outros aditivos, tais como aditivos para melhorar o tribo carregamento também podem ser adicionados.

Em outro aspecto, a invenção se refere a um processo para o revestimento de um substrato que compreende as seguintes etapas:

1) aplicação de uma composição de revestimento em pó de acordo com a invenção a um substrato, de modo que o substrato seja parcial ou completamente revestido com um revestimento,

2) aquecimento do substrato parcial ou totalmente revestido obtido por tal tempo e a tal temperatura, tal que o revestimento seja pelo menos parcialmente curado.

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode ser aplicada usando as técnicas conhecidas de um versado na arte, por exemplo, usando pulverização eletrostática ou leito fluidificado eletrostático.

Em uma concretização preferida da invenção, a resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção é diluída com um ou mais diluentes reativos para obter uma composição de resina adequada a ser aplicada para fins de construção. Consequentemente, a presente invenção se refere, adicionalmente, a uma composição de resina compreendendo o poliéster insaturado de acordo com a invenção e ainda compreendendo diluente reativo.

A quantidade de tal diluente reativo na composição da resina de acordo com a invenção está geralmente na faixa 5

a 75% em peso, de preferência na faixa de 20 a 60% em peso, mais preferivelmente na faixa de 30 a 50% em peso (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presentes na composição da resina). O diluente será aplicado, por exemplo, para reduzir a viscosidade da composição de resina de modo a tornar seu tratamento mais fácil. Para fins de clareza, um diluente reativo é um diluente que é capaz de copolimerizar com a resina de poliéster insaturado. Os compostos etilenicamente insaturados podem ser empregados, vantajosamente, como diluente reativo. De preferência a composição de resina compreende composto contendo estireno, itaconato de dimetila e/ou metacrilato como diluente reativo. Em uma concretização da invenção, compostos contendo estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, (met)acrilato, N-vinilpirrolidona e/ou N-vinilcaprolactama são utilizados como diluente reativo. Nesta concretização o composto contendo estireno e/ou (met)acrilato é preferivelmente usado como diluente reativo e mais preferivelmente o composto contendo (met)acrilato é usado como um diluente reativo. Em outra concretização, ácido itacônico ou um éster do ácido itacônico é usado como diluente reativo. Em outra concretização mais preferida, o diluente reativo compreende um éster de ácido itacônico e pelo menos outro composto etilenicamente insaturado, tal como, por exemplo, estireno, α -metilestireno, 4-metilestireno, (met)acrilatos, N-vinilpirrolidona e/ou N-vinilcaprolactama. Nesta concretização, a composição de resina compreende, preferivelmente, um éster de ácido itacônico como diluente reativo e estireno como diluente reativo ou um composto

contendo metacrilato como diluente reativo. Um éster de ácido itacônico preferido é itaconato de dimetila.

A composição de resina compreende, de preferência, um coiniador para a cura radical da composição da resina, em uma quantidade de 0,00001 a 10% em peso (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presentes na composição da resina). Um coiniador preferido é uma amina ou um composto de metal de transição.

O coiniador de amina que pode estar presente na composição é de preferência uma amina aromática e mesmo mais preferivelmente uma amina terciária aromática. Aceleradores adequados incluem N,N-dimetilanilina, N,N-diethilanilina; toluidinas e xilidinas, tais como, N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-bis(2-hidroxietil)xilidina e -toluidina. A quantidade de amina na composição de resina (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presentes na composição da resina) é geralmente de pelo menos de 0,00001% em peso e de preferência, de pelo menos, 0,01% em peso e, mais preferivelmente, de pelo menos 0,1% em peso. Geralmente, a quantidade de amina na composição da resina é no máximo de 10% em peso, de preferência, no máximo de 5% em peso.

Exemplos de compostos de metal de transição adequados como coiniadores são compostos de um metal de transição com um número atômico na faixa de 22 a 29 ou com um número atômico na faixa de 38 a 49 ou com um número atômico na faixa de 57 a 79, tal como, compostos de vanádio, ferro, manganês, cobre, níquel, molibdênio, tungstênio, cobalto e cromo. Metais de transição preferidos são V, Cu, Co, Mn e

Fe.

Inibidores radicais adicionais podem ser acrescentados, após a diluição do poliéster insaturado, de acordo com a invenção, com diluente reativo. Estes
 5 inibidores radicais são preferencialmente escolhidos do grupo de compostos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas catecóis, radicais estáveis e/ou fenotiazinas. A quantidade de inibidor radical que pode ser adicionada pode variar dentro de limites bem amplos e pode ser escolhida como uma
 10 primeira indicação do tempo de gel que se deseja alcançar.

Exemplos adequados de inibidores de radical que podem ser empregados nas composições de resina de acordo com a invenção são, por exemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, 2,6-di-*t*-butilfenol, 2,4,6-
 15 trimetil-fenol, 2,4,6-tri-dimetilaminometil fenol, 4,4'-tio-bi(3-metil-6-*t*-butilfenol), 4,4'-isopropilideno difenol, 2,4-di-*t*-butilfenol, 6,6'-di-*t*-butil-2,2'-metileno-di-*p*-cresol, hidroquinona, 2 metilhidroquinona, 2-*t*-butilhidroquinona, 2,5-di-*t*-butilhidroquinona, 2,6-di-*t*-
 20 butilhidroquinona, 2,6 dimetilhidroquinona, 2,3,5-trimetilhidroquinona, catecol, 4-*t*-butilcatecol, 4,6-di-*t*-butilcatecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6 dimetilbenzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-
 25 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (um composto também referido como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (um composto também referido como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carbóxi-piperidina (composto também referido como 4-carbóxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-
 30 tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-

carboxilpirrolidina (também referido como 3-carbóxi-PROXYL), galvinoxila, hidroxilamina de alumínio-N-nitrosofenila, dietilhidroxilamina, fenotiazina e/ou derivados ou combinações de qualquer um desses compostos.

5 Vantajosamente, a quantidade de inibidor radical na composição da resina de acordo com a invenção (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presentes na composição da resina) está na faixa de 0,0001 a 10% em peso. Mais preferivelmente, a quantidade de
10 inibidor na composição da resina está na faixa de 0,001 a 1% em peso. O versado na técnica pode avaliar facilmente, dependendo do tipo de inibidor selecionado, qual quantidade do mesmo fornece bons resultados de acordo com a invenção.

A presente invenção também se refere a um processo
15 para curar radicalmente a composição de resina de acordo com a invenção, onde a cura é efetuada pela adição de um iniciador à composição de resina, como descrito acima. De preferência, a cura é efetuada a uma temperatura na faixa de -20 a 200°C, de preferência na faixa de -20 a 100°C, e
20 mais preferivelmente na faixa de -10 para 60°C (a assim denominada cura a frio). O iniciador é um fotoiniciador, um iniciador térmico e/ou iniciador redox.

No presente documento, a frase um fotoiniciador é capaz de iniciar a cura quando do início da fotoirradiação
25 é entendida como sendo a cura empregando irradiação com luz de um comprimento de onda apropriado (fotoirradiação). A mesma é referida como cura com luz.

Um sistema de fotoiniciação pode consistir em um fotoiniciador como tal, ou pode ser uma combinação de um
30 fotoiniciador e um sensibilizador, ou pode ser uma mistura

de fotoiniciadores, opcionalmente, em combinação com um ou mais sensibilizantes.

O sistema de fotoiniciação que pode ser empregado no contexto da presente invenção pode ser escolhido do grande grupo de sistemas de fotoiniciação conhecidos de um versado na técnica. Um grande número de sistemas de fotoiniciação adequados pode ser encontrado, por exemplo, no Volume 3 da "Chemistry and Technology of UV and EB Formulations", 2ª Edição, de K. Dietliker e J.V. Crivello (SITA Technology, Londres, 1998).

O iniciador térmico pode ser selecionado de compostos azo, como, por exemplo, azo isobutironitrila (AIBN), compostos C-C instáveis, como, por exemplo, benzopinacol, peróxidos e suas misturas. O iniciador térmico é de preferência um peróxido orgânico, ou uma combinação de dois ou mais peróxidos orgânicos.

O iniciador redox é de preferência um peróxido orgânico em combinação com pelo menos um dos coiniciadores mencionados anteriormente. Exemplos de peróxidos adequados são, por exemplo, hidroperóxidos, peróxi carbonatos (da fórmula $-OC(O)OO-$), peroxiésteres (da fórmula $-C(O)OO$), diacilperóxidos (da fórmula $-C(O)OOC(O)-$), dialquilperóxidos (da fórmula $-OO-$), etc.

A presente invenção se refere adicionalmente aos objetos curados ou peças estruturais preparados a partir de composições de resina de poliéster insaturado, tal como descrito acima, pela cura com um iniciador como descrito acima. Conforme empregado no presente documento, as composições de resina estrutural são capazes de fornecer peças estruturais que são adequadas para aplicação na

construção. Geralmente, tais composições de resina são sistemas não aquosos. Elas contêm no máximo 5% em peso de água, principalmente resultando das reações durante a preparação da resina. De acordo com o presente documento, as peças estruturais são consideradas como apresentando uma espessura de pelo menos 0,5 mm e propriedades mecânicas apropriadas após a cura. Segmentos finais, onde as composições de resina de acordo com a presente invenção podem ser aplicadas são, por exemplo, peças automotivas, barcos, fixação química, telhados, construção, recipientes, recapeamento, tubulações, tanques, pisos, lâminas de moinho de vento.

A presente invenção se refere, especificamente, aos objetos curados ou peças estruturais obtidos pela cura de uma composição de resina de acordo com a invenção com um iniciador, de preferência compreendendo um peróxido. De acordo com uma concretização, a cura é efetuada de preferência por moldagem, mais preferivelmente a cura é efetuada por moldagem por compressão, para obter, especificamente, uma peça SMC ou BMC. A moldagem é realizada, de preferência, a uma temperatura de pelo menos 130°C, mais preferivelmente de pelo menos 140°C, e a uma temperatura de no máximo 170°C, mais preferivelmente de no máximo 160°C.

A invenção será demonstrada a seguir por meio de uma série de exemplos e exemplos comparativos. Todos os exemplos sustentam o âmbito das reivindicações. A invenção, porém, não se restringe às concretizações específicas conforme apresentadas nos exemplos.

Síntese da Resina Padrão

Os dióis, diácidos e/ou anidridos, opcionalmente, inibidores e catalisadores foram carregados em um recipiente equipado com uma coluna empacotada, um dispositivo de medição de temperatura e entrada de gás
5 inerte. A mistura foi aquecida lentamente pelos métodos usuais para 200°C. A mistura foi mantida em 200°C até que a destilação da água parasse. A coluna empacotada foi removida e a mistura foi mantida sob pressão reduzida até que o valor de ácido atingisse um valor abaixo de 50 mg de
10 KOH/g de resina. Em seguida, o vácuo foi aliviado com gás inerte e a mistura foi resfriada a 130°C ou menos. As resinas de poliéster insaturado sólidas (UP) foram obtidas dessa forma. Em seguida a resina sólida foi dissolvida em um diluente reativo em temperaturas abaixo de 80°C.

15 Monitoramento de Cura

A cura foi monitorada por meio de equipamento de tempo de gel padrão. Isto significa que ambos o tempo de gel (T_{gel} ou $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) e tempo de pico (T_{pico} ou $T_{25 \rightarrow pico}$) foram determinados por medições de exoterma de acordo com o
20 método de DIN 16945 quando da cura da resina com o peróxido conforme indicado.

Determinação das Propriedades Mecânicas

Para a determinação das propriedades mecânicas foram preparadas fusões de 4 mm. Após 16 horas as fusões foram
25 liberadas do molde e pós-curadas usando 24 horas a 60°C seguido por 24 horas a 80°C.

As propriedades mecânicas dos objetos curados foram determinadas de acordo com ISO 527-2. A Temperatura de Distorção Térmica (HDT) foi medida de acordo com ISO 75-A.

30 A viscosidade da resina dissolvida foi determinada a

23°C usando um instrumento Physica.

A dureza Barcol foi determinada de acordo com DIN EN59.

Exemplos 1 a 3

5 Após o procedimento de síntese padrão, várias resinas foram preparadas utilizando um total de 732 g de ácido itacônico, citracônico e mesacônico como matérias-primas em combinação com 471 g de 1,3 - ou 1,2 - propanodiol. A análise $^1\text{H-NMR}$ (Varian 300 MHz) revelou a taxa entre os
10 vários componentes na resina preparada. Em seguida a resina foi diluída com estireno e o teor de sólidos e a viscosidade foram determinados. As resinas foram curadas após a diluição usando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P), seguido por 2% em peso de Trigonox 44B
15 como peróxido e as propriedades mecânicas foram determinadas.

Tabela 1

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Diol	1,3-propano	1,2 propano	1,2 propano
Ácido itacônico na resina	78	56	18
Ácido citracônico na	10	18	32
Ácido mesacônico na resina	12	25	50
Sólidos (%)	65	65	66
Viscosidade @23°C (mPa.s)	668	747	258
Tempo de gel (min)	320	136	60.6
Tempo de pico (min)	334	151	85
Temperatura de pico (°C)	143	135	108

Resistência à tração (MPa)	63	79	57,4
Módulo tênsil (GPa)	3,0	3,4	3,0
Alongamento em ruptura (%)	3,1	4,0	2,3
Resistência à flexão (MPa)	90	107	113
Módulo de flexão (GPa)	2,8	3,2	2,8
HDT (°C)	105	96	65
Dureza Barcol	43	40	43

Os Exemplos 1 e 2 demonstram claramente que quando do empregando de poliésteres insaturados com a taxa de ácido itacônico/citracônico e mesacônico de acordo com uma concretização preferida da invenção, a melhor combinação de propriedades mecânicas pode ser obtida, ou seja, alta estabilidade térmica, conforme indicado pela HDT combinada com uma maior flexibilidade medida com o alongamento em ruptura. Adicionalmente, esses exemplos demonstram que vários dióis podem ser empregados sem afetar negativamente as propriedades mecânicas favoráveis da resina, especialmente a HDT do compósito curado. Em geral, estes exemplos demonstram a adequação da combinação de acordo com a invenção para a preparação de resinas de poliéster insaturado adequadas para fins de construção.

Exemplos 4 e 5

Seguindo-se o procedimento de síntese padrão várias resinas foram preparadas utilizando um total de 732 g de ácido itacônico, citracônico e mesacônico como matérias-primas em combinação com 471 g de uma mistura de 1,2 e 1,3 - propanodióis. A análise $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) revelou a taxa entre os vários componentes na resina preparada. Em seguida

a resina foi diluída com estireno e o teor de sólidos e a viscosidade foram determinados. As resinas foram curadas após a diluição usando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P), seguido por 2% em peso de Trigonox 44B como peróxido e as propriedades mecânicas foram determinadas.

Tabela 2

	Exemplo 4	Exemplo 5
1,2-propano diol (g)	47,1	235,5
1,3-propano diol (g)	423,9	235,5
Ácido itacônico na resina (NMR)	71	64
Ácido citracônico na resina	17	16
Ácido mesacônico na resina (NMR)	12	20
Sólidos (%)	65	65
Viscosidade @23°C (mPa.s)	687	655
Tempo de gel (min)	137	164
Tempo de pico (min)	157	177
Temperatura de pico (°C)	131	145
Resistência à tração (MPa)	61	64
Módulo tênsil (GPa)	3,1	3,3
Alongamento em ruptura (%)	2,5	2,5
Resistência à flexão (MPa)	117	114
Módulo de flexão (GPa)	3,1	3,5
HDT (°C)	108	105
Dureza Barcol	49	42

Estes exemplos ilustram claramente que misturas de dióis podem também ser empregadas de acordo com a invenção para a preparação de resinas de poliéster insaturado adequadas para fins de construção.

Exemplos 6 a 9

Seguindo-se o procedimento de síntese padrão várias resinas foram preparadas utilizando um total de 732 g de ácido itacônico, citracônico e mesacônico como matérias-primas em combinação com x g de vários dióis. A análise $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) revelou a taxa entre os vários componentes na resina. Em seguida a resina foi diluída com estireno e o teor de sólidos e a viscosidade foram determinados. As resinas foram curadas após a diluição usando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P), seguido por 2% em peso de Trigonox 44B como peróxido e as propriedades mecânicas foram determinadas. Vide Tabela 3.

Tabela 3

	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9
Diol usado				
1,2-propanodiol (g)				117,7
1,3-propanodiol (g)			235,5	235,5
Neopentil glicol (g)	645	645		
Etileno glicol (g)			192	96
Ácido itacônico na resina	30	80	75	67
Ácido citracônico na	12	9	10	17
Ácido mesacônico na resina	43	11	15	16
Sólidos (%)	65	65	65	65
Viscosidade @23°C (mPa.s)	382	447	596	525
Tempo de gel (min)	71	42	134	152
Tempo de pico (min)	102	80	147	159
Temperatura de pico (°C)	65	79	163	147

Resistência à tração (MPa)	58	53	63	60
Módulo tênsil (GPa)	2,5	3,5	3,2	3,3
Alongamento em ruptura (%)	3,8	1,7	2,6	2,2
Resistência à flexão (MPa)	102	114	106	106
Módulo de flexão (GPa)	2,5	3,3	3,1	3,5
HDT (°C)	52	100	111	109
Dureza Barcol	39	50	49	48

Uma comparação entre os Exemplos 6 e 7 mostra que as propriedades mecânicas do objeto curado podem ser ajustadas com a taxa de isômero na resina de poliéster insaturado. Além disso, para a obtenção de uma HDT alta, é empregada, de preferência, uma taxa de itaconato de 5 a 80% mol, citraconato de 5 a 20% mol e mesaconato de 10 a 30 mol% de unidades de éster. Adicionalmente, comparando-se os exemplos 7, 8 e 9 foi demonstrado, surpreendentemente, que as HDTs são mais determinadas pela taxa de isômero que pelos dióis empregados.

Exemplos 10 a 13

Seguindo-se o procedimento de síntese padrão várias resinas foram preparadas utilizando um total de 732 g de ácido itacônico, citracônico e mesacônico como matérias-primas em combinação com x g de vários dióis. A análise ^1H -NMR (300 MHz) revelou a taxa entre os vários componentes na resina. Em seguida a resina foi diluída com estireno e o teor de sólidos e a viscosidade foram determinados. As resinas foram curadas após a diluição usando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P), seguido por 2% em peso

de TrigonoX 44B como peróxido e as propriedades mecânicas foram determinadas. Vide Tabela 4.

Tabela 4

	Exemplo 10	Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo 13
Diol usado				
1,2-propanodiol (g)	164,8		235,5	253,2
1,3-propanodiol (g)			235,5	
2,3-butanodiol (g)	362,6	557,8		
Isosorbida (g)				226,14
Ácido itacônico na	45	52	76	66
Ácido citracônico na	15	14	9	11
Ácido mesacônico na	40	34	15	23
Sólidos (%)	64	65	64	65
Viscosidade @23°C	496	744	735	780
Tempo de gel (min)	124	124	189	130
Tempo de pico (min)	142	142	212	141
Temperatura de pico	110	110	107	149
Resistência à tração	70	50	65	76
Módulo tênsil (GPa)	3,7	3,7	3,1	3,5
Alongamento em ruptura	2,2	1,4	2,7	3,4
Resistência à flexão	94	90	112	120
Módulo de flexão (GPa)	3,6	3,8	3,4	3,5
HDT (°C)	91	89	96	98
Dureza Barcol	43	43	43	48

Estes exemplos demonstram, adicionalmente, que diversos dióis podem ser empregados para preparar o poliéster insaturado acordo com a invenção incluindo dióis,

que são mais difíceis de policondensar, tais como, 2,3-butanodiol e isosorbida.

REIVINDICAÇÕES

1. Resina de poliéster insaturado, **caracterizada** pelo fato de compreender unidades de éster de itaconato como insaturação reativa, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 40 a 90% em mol de itaconato, 2 a 30% em mol de citraconato e 5 a 40% em mol de mesaconato, na qual 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

2. Resina de poliéster insaturado, **caracterizada** pelo fato de compreender unidades de éster de itaconato como insaturação reativa, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 50 a 80% em mol de itaconato, 5 a 20% em mol de citraconato e 10 a 30% em mol de mesaconato, na qual 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

3. Resina de poliéster insaturado, **caracterizada** pelo fato de compreender unidades de éster de itaconato como insaturação reativa, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 55 a 65% em mol de itaconato, 15 a 20% em mol de citraconato e 18 a 28% em mol de mesaconato, na qual 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e

mesaconato.

4. Resina de poliéster insaturado, caracterizada pelo fato de compreender unidades de éster de itaconato como insaturação reativa, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato, em que a resina compreende unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato em uma quantidade de 70 a 80% em mol de itaconato, 10 a 20% em mol de citraconato e 10 a 15% em mol de mesaconato, na qual 100% em mol é a quantidade total de unidades dos ésteres de itaconato, citraconato e mesaconato.

5. Resina de poliéster insaturado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que pelo menos 25% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico do poliéster insaturado são blocos de construção de ácido itacônico.

6. Resina de poliéster insaturado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que pelo menos 25% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado do poliéster insaturado são blocos de construção de ácido itacônico.

7. Resina de poliéster insaturado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a resina de poliéster insaturado compreende, adicionalmente, blocos de construção de isosorbida e/ou 1,3-propano diol.

8. Composição de resina compreendendo a resina de poliéster insaturado, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que compreende, adicionalmente, um diluente reativo.

9. Composição de resina, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que a composição compreende estireno, itaconato de dimetila e/ou um metacrilato contendo um composto como diluente reativo.

5 10. Objeto curado ou peça estrutural, **caracterizado** pelo fato de que é obtido pela cura de uma composição de resina, conforme definida na reivindicação 8 ou 9, com um iniciador.

10 11. Objeto curado ou peça estrutural, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que o iniciador compreende um peróxido.

15 12. Uso de um objeto curado ou peça estrutural, conforme definidos na reivindicação 10 ou 11, **caracterizado** pelo fato de ser em peças automotivas, barcos, fixação química, telhados, construção, recipientes, recapeamento, tubulações, tanques, pisos ou lâminas de moinho de vento.

20 13. Composição de revestimento em pó, **caracterizada** pelo fato de que compreende uma resina de poliéster insaturado, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.