



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

(11) PI 1011723-7 B1



(22) Data do Depósito: 24/03/2010

(45) Data de Concessão: 15/09/2020

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE RESINA, OBJETO CURADO OU PARTE ESTRUTURAL E SEUS USOS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ

(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 09156130.8; 25/03/2009 EP 09156139.9; 25/03/2009 EP 09156137.3; 25/03/2009 EP 09156142.3.

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

(72) Inventor(es): MARIAN HENRYK SZKUDLAREK; JOHAN FRANZ GRADUS ANTONIUS JANSEN; STEFANUS JACOBUS DUYVESTIJN.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010053849 de 24/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/108964 de 30/09/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 23/09/2011

(57) Resumo: POLIÉSTER INSATURADO A presente invenção refere-se a uma composição de resina compreendendo (a) uma resina poliéster insaturado tendo um peso molecular Mn de pelo menos 750 Dalton e no máximo 5000 Dalton e (b) um diluente reativo, em que a resina de poliéster insaturado compreende blocos de construção de diácido insaturado compreende blocos de construção de diácido insaturado C5-C10 e blocos de construção de isosorbide. Preferivelmente, pelo menos parte do isosorbide é derivado de uma fonte não fóssil. Preferivelmente, anidrido ou ácido itacônico é utilizado como o ácido dicarboxílico insaturado C5.

**COMPOSIÇÕES DE RESINA, OBJETO CURADO OU PARTE ESTRUTURAL E
SEUS USOS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ**

A presente invenção refere-se a composições de resina, apropriadas para serem utilizadas na fabricação de partes
5 estruturais, compreendendo (a) uma resina de poliéster insaturado com um peso molecular M_n de pelo menos 750 Dalton e no máximo 5000 Dalton e (b) diluente reativo.

Resinas de poliéster insaturado são bem conhecidas como sendo apropriadas para muitas finalidades de
10 construção, entretanto, em vista de propriedades de manipulação da composição da resina, é desejável que a viscosidade da composição da resina não seja demasiadamente elevada. Por exemplo, revestimento novo abrange impregnação de fibra com a composição de resina. Portanto, a
15 viscosidade da composição de resina pode não ser demasiadamente elevada em vista de manipulação e tempo para impregnação. Esse fato de que a viscosidade é muito importante também é válido para muitas outras aplicações como ancoragem química, injeção, injeção a vácuo, porém
20 também os processos de laminação simples como aplicações de molde aberto são muito mais suaves com resinas de viscosidade inferior. Conseqüentemente há grande necessidade de métodos para reduzir a viscosidade da composição de resina sem afetar as propriedades da resina
25 curada, especialmente a estabilidade térmica com indicado pelo HDT em um modo negativo. Um modo para diminuir a viscosidade é adicionar mais diluente reativo, entretanto, devido ao teor mais baixo de resina na composição de resina, isso resulta genericamente em deterioração das
30 propriedades mecânicas da composição de resina curada e isso pode resultar em um declínio da estabilidade térmica e

pode, portanto, não ser aplicado em geral.

Além disso, em vista da pegada ecológica, há um alto
desejado para fazer poliésteres insaturados, que podem ser
utilizados para fabricação de partes estruturais, que
5 compreendem blocos de construção bio-baseados.

Espera-se que o uso de monômeros baseados em petróleo
na fabricação de produtos de consumidor diminua nos anos
futuros devido à elevação contínua no preço de óleo e a
elevada taxa de esgotamento de reservas de óleo conhecidas.
10 Isso, em conexão com regulações governamentais rigorosas em
todo o mundo sobre proteção ambiental contra poluição,
inspirou a investigação de recursos renováveis como uma
alternativa possível para monômeros baseados em petróleo.
Com a diminuição dos recursos de petróleo limitados, o uso
15 de recursos renováveis como produtos químicos para
aplicações industriais é de grande interesse. Um exemplo
muito apropriado de um bloco de construção biobaseado para
poliésteres insaturados é isosorbide como pode ser obtido,
por exemplo, de milho.

20 Entretanto, verificou-se que utilizando isosorbide em
combinação com anidro maléico resulta em uma viscosidade de
aumento forte da resina diluída embora com um aumento
esperado em HDT.

O objetivo da presente invenção é obter uma composição
25 de resina com uma viscosidade relativamente baixa, enquanto
a estabilidade térmica dos objetos curados (como expresso
no HDT) é mantida ou mesmo aumentada.

Os inventores verificaram surpreendentemente que esse
objetivo pode ser obtido com resina de poliéster insaturado
30 compreendendo isosorbide e bloco de construção de diácido

insaturado C5-C10. Em uma modalidade preferida da invenção ácido itacônico ou anidrido é utilizado para os blocos de construção de diácido insaturado C5-C10. Isso é especialmente preferido visto que anidrido ou ácido
5 itacônico pode ser derivado de fonte não fóssil como, por exemplo, milho.

O fato de que o HDT aumenta é mais surpreendente visto que uma resina preparada de ácido itacônico e 1,2-propilenoglicol resultou em um objeto curado com uma
10 estabilidade térmica inferior, embora com uma diminuição leve esperada de viscosidade.

Em uma modalidade preferida da invenção, pelo menos parte do isosorbide e/ou pelo menos parte do ácido itacônico ou anidrido itacônico que é preferivelmente
15 utilizado para obter o poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é derivado de uma fonte não fóssil. Em uma modalidade mais preferida da invenção, pelo menos parte do isosorbide e pelo menos parte do ácido itacônico ou anidrido itacônico que é utilizado
20 para obter o poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é derivado de uma fonte não fóssil.

O poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção compreende isosorbide e
25 blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10. O peso molecular (M_n) é determinado em tetraidrofurano utilizando GPC de acordo com ISO 13885-1 empregando padrões de poliestireno e colunas apropriadas projetadas pra a determinação dos pesos moleculares.

30 O poliéster insaturado presente na composição de

resina de acordo com a invenção pode ser fabricado por policondensação de pelo menos isosorbide como poliol e pelo menos ácido dicarboxílico C5-C10 como ácido dicarboxílico insaturado. A policondensação pode ser também efetuada na
5 presença de outros ácidos dicarboxílicos contendo insaturações reativas, como, por exemplo, anidrido ou ácido maléico e ácido fumárico e/ou na presença de anidridos ou ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados, como por exemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico,
10 ácido sebácico e/ou na presença de anidridos ou ácidos dicarboxílicos saturados aromáticos como, por exemplo, anidrido ou ácido ftálico e ácido isoftálico. Na polimerização um álcool di- ou polifuncional adicional pode ser utilizado. Preferivelmente, um diol é utilizado como,
15 por exemplo, 1,2-propileno glicol, etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, 1,3-propileno glicol, dipropileno glicol, tripropileno glicol, neopentil glicol, bisfenol-A hidrogenado ou bisfenol etoxilado/propoxilado A.

De acordo com uma modalidade preferida o peso
20 molecular do diol na resina de poliéster insaturado está na faixa de 60 a 250 Dalton.

Na resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção, a quantidade molar de isosorbide é preferivelmente pelo menos 2,5%, mais
25 preferivelmente pelo menos 5% e ainda mais preferivelmente pelo menos 7,5% (em relação à quantidade total de dióis). A quantidade molar de isosorbide é preferivelmente no máximo 50%, mais preferivelmente no máximo 40% e ainda mais preferivelmente no máximo 30% (em relação à quantidade
30 total de dióis). Em uma modalidade preferida, a quantidade

molar de isosorbide na resina de poliéster insaturado é pelo menos 2,5% e no máximo 50% (em relação à quantidade total de dióis).

Na resina de poliéster insaturado presente na
5 composição de resina de acordo com a invenção, preferivelmente 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 no
10 poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção são blocos de construção de ácido itacônico.

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

O valor ácido da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção está, preferivelmente na faixa de 25 a 125 mg KOH/g de
20 resina, mais preferivelmente na faixa de 30 a 100 mg KOH/g de resina, mais preferivelmente na faixa de 35 a 75 mg KOH/g. como utilizado aqui, o valor ácido da resina é determinado de forma titrimétrica de acordo com ISO 2114-2000.

25 A razão molar de grupos terminais de hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico na resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção está, preferivelmente na faixa de 0,33 a 3, mais preferivelmente na faixa de 0,33 a 0,9, mais
30 preferivelmente na faixa de 1,1 a 3. A razão molar de

grupos terminais de hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico na resina de poliéster insaturado é calculada por dividir o valor de hidroxila pelo valor ácido.

O valor de hidroxila da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é preferivelmente mais elevada do que 25 mg de KOH/g e mais preferivelmente mais elevada do que 40 mg KOH/g de resina. Como utilizado aqui, o valor de hidroxila do poliéster é determinado de acordo com ISO 4629-1996.

A temperatura de transição vítrea T_g do poliéster insaturado é preferivelmente 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 resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é preferivelmente pelo menos -70°C , mais preferivelmente pelo menos -50°C e ainda mais preferivelmente pelo menos -30°C . A T_g da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é preferivelmente no máximo 70°C , mais preferivelmente no máximo 50°C e ainda mais preferivelmente no máximo 30°C . Como utilizado aqui, a T_g é determinada por intermédio de DSC (taxa de aquecimento $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$)

A resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção pode ser vantajosamente preparada na presença de pelo menos um inibidor de radical selecionado de carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona substituída por alquila, hidroquinona e/ou uma hidroquinona substituída por metila. Em uma modalidade preferida, o poliéster insaturado

presente na composição de resina de acordo com a invenção é preparado por (i) carregar o reator com ácido dicarboxílico C5-C10 e/ou anidrido e opcionalmente outros diácidos, isosorbide e opcionalmente outros dióis, e pelo menos um
5 inibidor de radical selecionado de carboxilato de cobre, benzoquinona, benzoquinona substituída por alquila, hidroquinona e/ou uma hidroquinona metilada,

(ii) aquecer o reator até uma temperatura de 180 a 200°C até que o valor ácido do poliéster insaturado formado
10 esteja abaixo de 60,

(iii) resfriar a resina formada, preferivelmente a uma temperatura de 20 a 120°C, e

(iv) opcionalmente diluir a resina com diluente reativo.

15 Preferivelmente, a resina de poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção é preparada na presença de hidroquinona, 2-metil hidroquinona, benzoquinona ou 2-metil benzoquinona como inibidor, mais preferivelmente na presença de 2-metil
20 hidroquinona como inibidor e ainda mais preferivelmente na presença de hidroquinona e 2-metil hidroquinona como inibidor.

Em uma modalidade, a composição de resina de acordo com a resina da invenção pode ser aplicada como uma
25 composição de revestimento de pó. A preparação de composições de revestimento de pó é descrita por Misev em "Powder Coatings, Chemistry and Technology (pág. 224-300; 1991, John Wiley) pelo presente incorporado a título de referência. Portanto, a presente invenção também se refere
30 a uma composição de revestimento de pó compreendendo um

poliéster insaturado que compreende blocos de construção de isosorbide e blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10. No caso de poliéster insaturado de acordo com a invenção ser aplicado em uma composição de revestimento de pó, a temperatura de transição vítrea T_g da resina de poliéster insaturado é preferivelmente pelo menos 20°C, mais preferivelmente pelo menos 25°C e ainda mais preferivelmente pelo menos 30°C e no máximo 100°C, mais preferivelmente no máximo 80°C e ainda mais preferivelmente no máximo 60°C.

Um modo comum para preparar uma composição de revestimento de pó é misturar os componentes pesados separadamente em um pré-misturador, aquecer a pré-mistura obtida, por exemplo, em um amassador, preferivelmente em um extrusor para obter um extrusado, resfriar o extrusado obtido até solidificar e triturar o mesmo em grânulos ou flocos que são adicionalmente triturados para reduzir o tamanho de partícula seguido por classificação apropriada para obter uma composição de revestimento de pó do tamanho de partícula certo. Portanto, a invenção também se refere a um processo para a preparação de uma composição de revestimento de pó de acordo com a invenção compreende as etapas de:

- a. Misturar os componentes da composição de revestimento em pó para obter uma pré-mistura,
- b. Aquecer a pré-mistura obtida, preferivelmente em um extrusor, para obter um extrusado,
- c. Resfriar o extrusado obtido para obter um extrusado solidificado e
- d. Quebrar o extrusado solidificado obtido em

partículas menores para obter a composição de revestimento em pó,

E preferivelmente compreendendo a etapa adicional de classificação das partículas de pó desse modo preparadas
5 através de uma peneira e coletar fração de peneira com tamanho de partícula abaixo de 90 µm.

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode conter, opcionalmente, os aditivos usuais, como, por exemplo, cargas/pigmentos, agentes de
10 desgaseificação, agentes de fluxo, ou estabilizadores (de luz). Os exemplos de agentes de fluxo incluem Byk 361 N. os exemplos de cargas/pigmentos apropriados incluem óxidos de metal, silicatos, carbonatos ou sulfatos. Os exemplos de estabilizadores apropriados incluem estabilizadores UV,
15 como, por exemplo, fosfonitas, tioéteres ou HALS (estabilizadores de luz de amina impedida). Os exemplos de agentes de desgaseificação incluem benzoína e bisbenozoato de dimetanol cicloexano. Outros aditivos, como aditivos para melhorar a capacidade de tribo carga também podem ser
20 adicionados.

Em outro aspecto, a invenção refere-se a um processo para revestir um substrato compreendendo as seguintes etapas:

1) Aplicar uma composição de revestimento em pó
25 compreendendo o poliéster insaturado em um substrato de tal modo que o substrato seja parcial ou totalmente revestido com um revestimento.

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

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode ser aplicada utilizando as técnicas conhecidas pela pessoa versada na arte, por exemplo, utilizando pulverização eletrostática ou leito fluidificado
5 eletrostático.

A composição de resina de poliéster insaturado de acordo com a invenção compreende um ou mais diluentes reativos.

A quantidade de tal diluente reativo na composição de
10 resina de acordo com a invenção está normalmente na faixa de 5 a 75% em peso, preferivelmente na faixa de 20 a 60%, mais preferivelmente na faixa de 30 a 50% (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presente na composição de resina). O diluente será
15 aplicado, por exemplo, para diminuição da viscosidade da composição de resina para tornar mais fácil a manipulação da mesma. Para fins de clareza, um diluente reativo é um diluente que é capaz de copolimerizar com a resina de poliéster insaturado. Compostos etilenicamente insaturados
20 podem ser vantajosamente utilizados como um diluente reativo. Preferivelmente, a composição de resina compreende estireno, itaconato de dimetila e/ou um composto contendo metacrilato como diluente reativo. Em uma modalidade da invenção, estireno, α -metil estireno, 4-metil estireno,
25 (met)acrilatos, N-vinil pirrolidona e/ou N-vinil caprolactama é utilizado como diluente reativo. Nessa modalidade, composto contendo estireno e/ou (met)acrilato é preferivelmente utilizado como diluente reativo e mais preferivelmente composto contendo (met)acrilato é utilizado
30 com diluente reativo. Em outra modalidade, ácido itacônico

ou um éster de ácido itacônico é utilizado como diluente reativo. Em uma modalidade mais preferida, o diluente reativo compreende um éster de ácido itacônico e pelo menos outro composto etilenicamente insaturado, como por exemplo, 5 estireno, α -metil estireno, 4-metil estireno, (met)acrilatos, N-vinil pirrolidona e/ou N-vinil caprolactama. Nessa modalidade, a composição de resina compreende, preferivelmente, um éster de ácido itacônico como diluente reativo e estireno como diluente reativo ou 10 um composto contendo metacrilato como diluente reativo. Um éster preferido de ácido itacônico é itaconato de dimetila.

A composição de resina compreende ainda preferivelmente um co-iniciador para a cura de radical da composição de resina, em uma quantidade de 0,00001 a 10% em 15 peso (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presente na composição de resina). Um co-iniciador preferido é uma amina ou um composto de metal de transição.

O co-iniciador de amina que pode estar presente na 20 composição é preferivelmente uma amina aromática e ainda mais preferivelmente uma amina aromática terciária. Aceleradores apropriados incluem N,N-dimetil anilina, N,N-diethyl anilina; toluidinas e xilidinas como N,N-diisopropanol-para-toluidina; N,N-dimetil-p-toluidina; N,N-25 bis(2-hidroxi etil) xilidina e - toluidina. A quantidade de amina na composição de resina (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo presente na composição de resina), é genericamente pelo menos 0,00001% em peso e preferivelmente pelo menos 0,01% em peso 30 e mais preferivelmente pelo menos 0,1% em peso.

Genericamente, a quantidade de amina na composição de resina é no máximo 10% em peso, preferivelmente no máximo 5% em peso.

Os exemplos de compostos de metal de transição
5 apropriados como co-iniciador 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, como compostos de vanádio, ferro, manganês, cobre, níquel, molibdênio, tungstênio,
10 cobalto, cromo. Metais de transição preferidos são V, Cu, Co, Mn e Fe.

Após ter diluído o poliéster insaturado presente na composição de resina de acordo com a invenção com diluente reativo, inibidores de radical adicionais podem ser
15 adicionados. Esses inibidores de radical são preferivelmente escolhidos do grupo de compostos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecois, radicais estáveis e/ou fenotiazinas. A quantidade de inibidor de radical que pode ser adicionada pode variar em faixas bem amplas, e
20 pode ser escolhida como uma primeira indicação do tempo de gel como desejado ser obtido.

Exemplos apropriados de inibidores de radical que podem ser utilizados nas composições de resina de acordo com a invenção são, por exemplo, 2-metoxi fenol, 4-
25 metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metil fenol, 2,6-di-t-butil fenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tris-dimetil amino metil fenol, 4,4'-tio-bis(3-metil-6-t-butil fenol), 4,4'-isopropilideno difenol, 2,4,di-t-butilfenol, 6,6'-di-t-butil-2,2'-metileno di-p-cresol, hidroquinona, 2-metil
30 hidroquinona, 2-t-butil hidroquinona, 2,5-di-t-butil

hidroquinona, 2,6-di-t-butil hidroquinona, 2,6-dimetil hidroquinona, 2,3,5-trimetil hidroquinona, catecol, 4-t-butil catecol, 4,6-d-t-butil catecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona, metil benzoquinona, 5 2,6-dimetil benzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina-4-ol (um composto também mencionado como TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil piperidina-4-ona (um composto também mencionado como TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (um composto também 10 mencionado como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,6-tetrametil pirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxipirrolidina (também chamado 3-carboxi-PROXYL), galvinoxila, alumínio-N-nitrosofenil hidroxilamina, dietil hidroxil amina, 15 fenotiazina e/ou derivados ou combinações de quaisquer desses compostos.

Vantajosamente, a quantidade de inibidor de radical na composição de resina de acordo com a invenção (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo 20 presente na composição de resina), está na faixa de 0,0001 a 10% em peso. Mais preferivelmente, a quantidade de inibidor na composição de resina está na faixa de 0,001 a 1% em peso. A pessoa versada pode determinar, bem facilmente, dependendo do tipo de inibidor selecionado, 25 qual quantidade do mesmo leva a bons resultados de acordo com a invenção.

A presente invenção refere-se ainda a uma composição de resina de acordo com a invenção compreendendo adicionalmente um iniciador para curar a composição de 30 resina. A presente invenção refere-se ainda a uma

composição de resina de multicomponentes compreendendo um componente que consiste em composição de resina de acordo com a invenção e um componente compreendendo um iniciador para curar a composição de resina. A presente invenção
5 refere-se ainda a um processo para curar radicalmente a composição de resina de acordo com a invenção, em que a cura é efetuada por adicionar um iniciador à composição de resina como descrito acima. Preferivelmente, a cura é efetuada a uma temperatura na faixa de -20 a +200°C,
10 preferivelmente na faixa de -20 a +100°C, e mais preferivelmente na faixa de -10 a +60°C (assim chamada cura fria). O iniciador é um fotoiniciador, um iniciador térmico e/ou iniciador redox.

Como pretendido aqui, um fotoiniciador é capaz de
15 iniciar cura após irradiação. Fotoiniciação é entendido como sendo curar utilizando irradiação com luz de um comprimento de onda apropriado (fotoirradiação). Isso também é mencionado como cura com luz.

Um sistema de foto-iniciação pode consistir em um
20 fotoiniciador como tal, ou pode ser uma combinação de um fotoiniciador e um sensibilizador, ou pode ser uma mistura de fotoiniciadores, opcionalmente em combinação com um ou mais sensibilizadores.

O sistema de fotoiniciação que pode ser utilizado no
25 contexto da presente invenção pode ser escolhido do grupo grande de sistemas de foto-iniciação conhecidos pela pessoa versada. Um número vasto de sistemas de fotoiniciação apropriados pode ser encontrado, por exemplo, em volume 3 de "Chemistry and technology of UV and EB formulations", 2ª
30 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 isobutironitril (AIBN), compostos instáveis C-C como, por exemplo, benzopinacol, 5 peróxidos e misturas dos mesmos. O iniciador térmico é preferivelmente um peróxido orgânico, ou uma combinação de dois ou mais peróxidos orgânicos.

O iniciador redox é preferivelmente um peróxido orgânico em combinação com pelo menos um dos co-iniciadores 10 acima mencionados. Os exemplos de peróxidos apropriados são, por exemplo, hidroperóxidos, carbonatos peróxi (da fórmula $-OC(O)OO-$), peroxiésteres (da fórmula $-C(O)OO-$), diacil peróxidos (da fórmula $-C(O)OOC(O)-$), dialquil peróxidos (da fórmula $-OO-$), etc.

15 A presente invenção também se refere ainda a objetos curados ou partes estruturais preparadas de composições de resina de poliéster insaturado como descrito acima, por curar com um iniciador como descrito acima. Como utilizado aqui, composições de resina estrutural são capazes de 20 fornecer partes estruturais. Genericamente tais composições de resina são sistemas não aquosos. Contêm no máximo 5% em peso de água, principalmente resultando das reações durante preparação de resina. Como pretendido aqui, partes estruturais são consideradas como tendo uma espessura de 25 pelo menos 0,5 mm e propriedades mecânicas apropriadas. Segmentos terminais onde as composições de resina de acordo com a presente invenção podem ser aplicadas são, por exemplo, partes automotivas, barcos, ancoragem química, telhadura, construção, containeres, novo revestimento, 30 tubos, tanques, piso, pás de moinho.

A presente invenção se refere, em particular, a objetos curados ou partes estruturas obtidas por cura de uma composição de resina de acordo com a invenção com um iniciador, preferivelmente compreendendo um peróxido. De
5 acordo com uma modalidade, a cura é preferivelmente efetuada por moldagem, mais preferivelmente a cura é efetuada por moldagem por compressão para obter em particular uma parte BMC ou SMC. A moldagem é preferivelmente efetuada em uma temperatura de pelo menos
10 130°C, mais preferivelmente pelo menos 140°C; e em temperatura de no máximo 170°C, mais preferivelmente de no máximo 160°C.

A invenção é demonstrada agora por intermédio de uma série de exemplos e exemplos comparáveis. Todos os exemplos
15 apóiam o escopo das reivindicações. A invenção, entretanto, não é limitada às modalidades específicas como mostrado nos exemplos.

Síntese de resina padrão

Os diois, diácidos e/ou anidridos, opcionalmente
20 inibidor e catalisador forma carregados em um reator equipado com uma coluna acondicionada, um dispositivo de medição de temperatura e entrada de gás inerte. A mistura foi aquecida lentamente por métodos comuns a 200°C. A mistura no reator foi mantida a 200°C até parar a
25 destilação de água. A coluna acondicionada foi removida e a mistura foi mantida sob pressão reduzida até o valor ácido atingir um valor abaixo de 50 mm KOH/g de resina. A seguir o vácuo foi aliviado com gás inerte, e a mistura foi resfriada a 130°C ou mais baixa. As resinas UP sólidas
30 foram obtidas desse modo. A seguir a resina sólida foi

dissolvida em um diluente reativo em temperaturas abaixo de 80°C.

Monitoração de cura

A cura foi monitorada por intermédio de equipamento de
5 tempo de gel padrão. Isso pretende significar que tanto o
tempo de gel (T_{gel} ou $T_{25 \rightarrow 35^\circ C}$) e tempo de pico (T_{peak} ou $T_{25 \rightarrow peak}$) foram determinados por medições de exotermia de acordo com o método de DIN 16945 ao curar a resina com o peróxido como indicado.

10 Determinação de propriedade mecânica

Para a determinação de propriedades mecânicas peças de fundição de 4 mm foram preparadas. Após 16 h as peças de fundição foram liberadas do molde e pós-curadas utilizando 24 h a 60°C seguido por 24 h a 80°C.

15 As propriedades mecânicas dos objetos curados foram determinadas de acordo com ISO 527-2. A temperatura de distorção de calor (HDT) foi medida de acordo com ISO 75-A.

A viscosidade foi determinada a 23°C utilizando um instrumento Physica. A Tg foi determinada por intermédio de
20 DSC (taxa de aquecimento 5°C/min.), utilizando Mettler-Toledo DSC 821.

Dureza Barcoll foi determinada de acordo com DIN EN59.

Materiais

Ácido itacônico biobaseado, obtido de milho, foi
25 comercialmente obtido de Quingdao Langyatai.

1,3-propano diol biobaseado, obtido através de um processo de fermentação de milho, foi comercialmente obtido da DuPont Tate & Lyle.

Isosorbide biobaseado, obtido de milho, foi
30 comercialmente obtido da Roquette.

Propileno glicol foi comercialmente obtido da BASF.

Anidrido maléico foi comercialmente obtido da DSM Fine Chemicals.

Exemplo 1 e experimentos comparativos A-C

5 Várias resinas foram preparadas através do
procedimento de síntese padrão com os ingredientes listados
na tabela 1. As resinas foram curadas utilizando 0,5% em
peso de uma solução de cobalto (NL-49P) seguida por 2% em
peso de Trigonox 44B como peróxido. A cura foi monitorada
10 com o equipamento de tempo de gel.

Tabela 1

	Exemplo 1	comp A Resina UP na qual parte do propileno glicol é substituído por isosorbide	comp B Resina UP com base em ácido itacônico	Comp C
Ácido itacônico (g)	429,3		429,3	
Anidrido maléico (g)		323,6		323,6
Anidrido ftálico (g)	992,4	992,4	992,4	992,4
1,2-propileno glicol (g)	718,0	718,0	844,5	844,5
Isosorbide (g)	243,2	243,2		
Resina pura de valor ácido (mg)	44	44	43	44

KOH/g resina)				
Resina pura de valor hidróxi (mg KOH/g resina)	101	102	104	106
Razão molar de grupos terminais de hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico	2,3	2,32	2,42	2,41
Tg de policondensado (°C)	8,0	18,0	2,0	-
Diluyente reativo	estireno	estireno	estireno	Estireno
Teor sólido	65%	65%	65%	65%
Viscosidade @ 23°C (mPa.s)	613	1531	450	610
Tempo de gel (min.)	25	10	17	19
Tempo de pico (min.)	41	18	64	26
Temperatura de pico (°C)	130	142	73	145
Resistência à tração (MPa)	75	64	60	70
Módulo de tração (GPa)	4,2	4,2	3,2	4,0

Alongamento em ruptura (%)	1,9	1,58	2,3	2
Resistência a flexão (MPa)	111	103	90	110
Módulo de flexão (GPa)	4,3	4,7	2,8	4,1
Dureza Barcol	42	48	38	57
HDT (°C)	70	61	45	54

O exemplo combinado com o experimento comparativo demonstra claramente o efeito sinergista inesperado de utilizar tanto ácido itacônico como isosorbide em resinas de poliéster insaturado. Somente por utilizar a combinação da estabilidade térmica como determinado com a HDT pode ser aumentado, enquanto mantém ou mesmo aumenta as propriedades mecânicas sem afetar a viscosidade da resina quando comparada com a referência comercial. Isso é notável visto por utilizar somente ácido itacônico tanto a viscosidade como muitas das propriedades mecânicas diminuíram, enquanto a aplicação somente de isosorbide a viscosidade aumentou dramaticamente enquanto as propriedades mecânicas permaneceram similares. Conseqüentemente, um efeito sinergista inesperado causa esta combinação favorável de propriedades.

Exemplo 2

Uma resina foi preparada utilizando o procedimento de síntese padrão utilizando 429,3 g de ácido itacônico, 117,4 g de 1,2-propileno glicol, 117,4 g de 1,3-propanodiol e 79,6 g de isosorbide. Após diluição em estireno a um teor sólido de 65% a resina foi curada utilizando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P) seguido por 2% em peso

de Trigonox 44B como peróxido. A cura foi monitorada com o equipamento de tempo de gel. As características de cura resultantes são: um tempo de gel de 32 min., um tempo de pico de 40 min. e uma exotermia de pico de 153°C.

- 5 Esse exemplo mostra claramente que de acordo com a invenção também outros dióis podem ser empregados em combinação com isosorbide e ácido itacônico.

Exemplo 3-6

- 10 Várias resinas foram preparadas através do procedimento de síntese padrão com os ingredientes listados na tabela 1. As resinas foram curadas utilizando 0,5% em peso de uma solução de cobalto (NL-49P) seguida por 1,5% em peso de Trigonox 44B como peróxido. A cura foi monitorada com o equipamento de tempo de gel.

15 Tabela 2

	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Ácido itacônico (g)	582	593	567	484
Anidrido maléico (g)				101
1,2-propileno glicol (g)	317	342	282	330
Isosorbide (g)	101	65	151	85
Resina pura de valor ácido (mg KOH/g resina)	44	43	49	56
Resina pura de valor hidróxi (mg KOH/g resina)	94	94	99	78
Razão molar de grupos terminais de	2,14	2,19	2,02	1,39

hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico				
Tg de policondensado (°C)	-8,0	-12,0	-5,0	-5,0
Diluyente reativo	estireno	estireno	estireno	Estireno
Teor sólido (%)	63	64	65	64
Viscosidade @ 23°C (mPa.s)	1140	1250	1140	1475
Tempo de gel (min.)	19	28	34	14
Tempo de pico (min.)	29	37	43	20
Temperatura de pico (°C)	146	157	133	161
Resistência à tração (MPa)	77	72	57	70
Módulo de tração (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,5
Alongamento em ruptura (%)	3,1	2,9	1,7	2,3
Resistência a flexão (MPa)	124	121	109	86
Módulo de flexão (GPa)	3,5	3,5	3,7	3,6
Dureza Barcol	45	45	43	52
HDT (°C)	98	95	91	104

Esses experimentos mostram que várias quantidades de isosorbide podem ser utilizadas de acordo com a invenção.

Além disso, esses exemplos também demonstram que ácido itacônico pode ser utilizado em combinação com outros diácidos insaturados e ou anidridos como, por exemplo, anidrido maléico.

5 Exemplos 7 e 8

Uma resina preparada de acordo com o procedimento de síntese do exemplo 5 foi diluída com uma mistura de estireno e itaconato de dimetila (razão de 25/10) e com dimetacrilato de butanodiol, respectivamente. Os resultados
10 de cura utilizando 0,5% em peso de soluções Co (NL-49P) e 2% em peso de Trigonox 44B foram como a seguir:

Mistura Sty/DMI: tempo de gel = 20 min., tempo de pico 31 in. e temperatura de pico 132°.

BDDMA: tempo de gel = 40 min., tempo de pico 60 in. e
15 temperatura de pico 90°C.

Esses exemplos demonstram que vários diluentes reativos podem ser utilizados em combinação com as resinas de acordo com a invenção. Além disso, a diluição com metacrilatos também mostra que composições de resina livres
20 de estireno podem ser preparadas de acordo com a invenção.

Exemplo 9

Uma resina foi preparada utilizando o procedimento de síntese padrão utilizando 429,3 g de ácido itacônico, 234,8 g de 1,3-propanodiol e 79,6 g de isosorbide. Após diluição
25 em estireno a um teor sólido de 65% a resina foi curada utilizando 0,5 % em peso de uma solução de cobalto (NL-49P) seguida por 2% em peso de Trigonox 44B como peróxido. A cura foi monitorada com o equipamento de tempo de gel. As características de cura resultantes são: um tempo de gel de
30 292 min., um tempo de pico de 305 min. e uma exotermia de

pico de 135°C.

Esse exemplo mostra claramente que de acordo com a invenção também poliéster insaturado que pode ser totalmente baseado em materiais biorrenováveis pode ser
5 preparado.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de resina caracterizada pelo fato de que compreende (a) uma resina de poliéster insaturado tendo um peso molecular M_n , determinado em tetrahydrofurano usando GPC de acordo com a ISSO 13885-1 empregando padrão de poliestireno e colunas apropriadas projetadas para a determinação de pesos moleculares, de pelo menos 750 Dalton e no máximo 5000 Dalton e (b) um diluente reativo, em que a resina de poliéster insaturado compreende blocos de construção de diácido insaturado C5-C10 e blocos de construção de isosorbide.

2. Composição de resina, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que pelo menos parte do isosorbide é derivado de uma fonte não fóssil.

3. Composição de resina, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que anidrido ou ácido itacônico é utilizado para os blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado C5-C10.

4. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que pelo menos parte do anidrido ou ácido itacônico é derivado de uma fonte não fóssil.

5. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que a quantidade molar de isosorbide é pelo menos 2,5% e no máximo 50% (em relação à quantidade total de dióis).

6. Composição de resina, 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. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizada pelo fato de que a Tg do poliéster insaturado é pelo menos -70°C e no máximo 5 100°C.

8. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a razão molar de grupos terminais de hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico na resina de poliéster 10 insaturado está na faixa de 0,33 a 3.

9. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a razão molar de grupos terminais de hidroxila e grupos terminais de ácido carboxílico na resina de poliéster 15 insaturado está na faixa de 1,1 a 3.

10. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a composição compreende estireno, itaconato de dimetila e/ou um metacrilato contendo composto como diluente reativo.

20 11. Composição de resina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a composição de resina compreende ainda um iniciador para curar a composição de resina.

12. Composição de resina multicomponente 25 caracterizada pelo fato de que compreende um componente consistindo em composição de resina, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, e um componente compreendendo um iniciador para curar a composição de resina.

30 13. Objeto curado ou parte estrutural caracterizado

por ser obtido pela cura de uma composição de resina, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, com um iniciador.

14. Uso do objeto curado ou parte estrutural, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizado** por ser em partes automotivas, barcos, ancoragem química, telhadura, construção containeres, novo revestimento, tubos, tanques, piso ou pás de moinho.

15. Composição de revestimento em pó **caracterizada** pelo fato de que compreende uma composição de resina conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 9.