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

(11) PI 1011743-1 B1

(22) Data do Depósito: 24/03/2010

(45) Data de Concessão: 19/05/2020

(54) Título: PROCESSO PARA PREPARAR RESINA, COMPOSIÇÃO DE RESINA, OBJETO CURADO OU PEÇA 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 09156142.3; 25/03/2009 EP 09156139.9; 25/03/2009 EP 09156137.3.

(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 EP2010053853 de 24/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/108968 de 30/09/2010

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

(57) Resumo: PROCESSO PARA PREPARAR RESINA, COMPOSIÇÃO DE RESINA, OBJETO CURADO OU PEÇA ESTRUTURAL E SEUS USOS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ A presente invenção refere-se a um processo para preparar resina de poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas, sendo que o processo compreende reagir pelo menos ácido itacônico e/ou anidrido itacônico e pelo menos um diol na presença de benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila, sendo que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é de, pelo menos, 200 ppm.

PROCESSO PARA PREPARAR RESINA, COMPOSIÇÃO DE RESINA, OBJETO CURADO OU PEÇA ESTRUTURAL E SEUS USOS E COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ

A presente invenção refere-se a um processo para preparar resina de poliéster insaturado, adequada para ser usada na fabricação de peças estruturais, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas na resina.

Composições de resina de poliéster insaturado, atualmente aplicadas para obtenção de peças estruturais, muitas vezes contêm quantidades consideráveis de estireno como diluente reativo copolimerizável. Como resultado da presença de estireno, o estireno pode escapar durante a preparação e cura, mas, também, mesmo durante o uso a longo prazo previsto do mesmo, e causar um odor desagradável e, possivelmente, até mesmo efeitos tóxicos. Assim, há um desejo de reduzir a emissão de estireno. Devido ao fato de que a resina de poliéster insaturado é apenas polimerizável, a quantidade de estireno em estireno que contém resinas não pode ser reduzida ainda mais sem afetar de modo prejudicial as propriedades dos compósitos curados. Consequentemente há necessidade de resinas de poliéster insaturado homopolimerizável. Conforme usado no presente documento, uma resina de poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas, é considerada homopolimerizável no caso de 25% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado forem capazes de homopolimerização, isto é, se forem blocos de construção de ácido itacônico.

Verificou-se, entretanto, que resinas de poliéster insaturado homopolimerizável tendem a gelificar (isto é, polimerizar) durante a preparação, em particular quando se

aplica o procedimento de síntese de poliéster insaturado (PI) padrão, em que todas as matérias-primas para a resina são misturadas e condensadas em altas temperaturas.

Para poliésteres insaturados serem usados na fabricação de peças estruturais, os poliésteres insaturados precisam ser capazes de polimerizar radicais livres (isto é, curar) após ter diluído a resina com diluente reativo. Isto significa que a gelificação durante a preparação da resina de poliéster insaturado precisa ser evitada.

O documento WO-A-9727253 descreve a síntese de resinas de revestimento em pó à base de itacônico. Nesta publicação, o procedimento de síntese de PI padrão, em que todas as matérias-primas para a resina são misturadas e condensadas em altas temperaturas, não é aplicado. Os poliésteres insaturados à base de itacônico homopolimerizável foram preparados com uso da abordagem de pré-polímero, em que um polímero de hidroxila funcional ou oligômero é modificado na segunda etapa com ácido itacônico e condensado a baixos índices ácido, ou pelo uso de abordagem de anidrido, em que se modificam polímeros funcionais com anidrido itacônico, resultando em resinas de elevado valor de ácido.

O documento FR-A-1295841 descreve a preparação de poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas, com aplicação do procedimento de síntese de poliéster insaturado padrão na presença de hidroquinona. Uma das desvantagens de usar hidroquinona é que pode influenciar a taxa de cura da resina. Sabe-se que os inibidores podem ter uma influência nas características da cura da resina. Entretanto, deseja-

se ter um inibidor alternativo que possa ser aplicado para preparar a resina. Além disso, os inibidores usados na síntese da resina podem ter um impacto negativo nas propriedades mecânicas da resina curada. Em vista disso, também deseja-se ter um inibidor alternativo que possa ser aplicado para preparar a resina. Entretanto, há um desejo forte de ter inibidores alternativos que possam ser usados para preparar poliésteres insaturados com unidades de éster itaconato.

O objetivo da presente invenção é fornecer um inibidor alternativo que pode ser aplicado no procedimento da síntese de poliéster insaturado padrão para preparar poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas, em que as viscosidades das resinas preparadas são semelhantes ou mesmo inferiores, e as propriedades mecânicas das resinas curadas são similares ou mesmo melhores.

Este objetivo foi obtido, de modo surpreendente, na medida em que o processo compreende reagir pelo menos ácido itacônico e/ou anidrido itacônico, e pelo menos um diol na presença de benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila, em que a quantidade total de benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila é pelo menos 20 ppm (em relação à quantidade total de matérias-primas usadas para preparar o poliéster insaturado).

Isto é o mais surpreendente, já que aplicar 100 ppm de benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila resulta em gelificação da resina, enquanto que ao aplicar 100 ppm de hidroquinona não ocorre gelificação.

Uma vantagem adicional do processo da presente

invenção é que as propriedades mecânicas de um objeto curado, com base na resina preparada com o processo de acordo com a presente invenção, podem ser aprimoradas, em particular a temperatura de distorção.térmica.

O processo da presente invenção compreende preferencialmente:

(i) carregar o reator com ácido itacônico e/ou anidrido itacônico e, opcionalmente, outros ácidos dicarboxílicos, pelo menos um diol e um inibidor,

(ii) aquecer até uma temperatura de 180 a 200°C até o valor de ácido estar abaixo de 60,

(iii) resfriar a resina preferencialmente de 20 a 120°C, e

(iv) opcionalmente, diluir a resina com diluente reativo,

(v) sendo que o inibidor é benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila e em que a quantidade total de benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila é pelo menos 200 ppm. Como usado na presente invenção, pelo menos significa superior ou igual.

De preferência, a quantidade total de benzoquinona e alquila substituindo o inibidor benzoquinona é pelo menos 300 ppm, com maior preferência a quantidade total de benzoquinona e alquila substituindo o inibidor benzoquinona é pelo menos 400 ppm. Pode-se efetuar o processo na presença de um inibidor adicional.Efetua-se o processo da presente invenção preferencialmente na presença de, no máximo 2.000 ppm , com maior preferência, no máximo 750 ppm de inibidor.

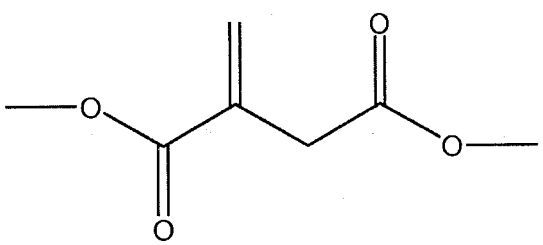
Em uma modalidade preferencial, efetua-se o processo

na presença de alquila substituindo a , benzoquinona, como pode resultar, comparado ao uso de benzoquinona, em uma viscosidade inferior da resina preparada.

Em outra modalidade preferencial, efetua-se o processo na presença de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila. Nesta modalidade preferencial, efetua-se o processo preferencialmente na presença de pelo menos 200 ppm de benzoquinona substituída por alquila e na presença de pelo menos 200 ppm de benzoquinona. Descobriu-se que o uso da combinação de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila tem um efeito sinérgico na diminuição da viscosidade da resina preparada, enquanto mantém a estabilidade térmica da resina curada.

Exemplos não-limitadores de benzoquinona substituída por alquila são 2-metil benzoquinona, 2,3-dimetil benzoquinona, 2,5-dimetil benzoquinona, 2,6-dimetil benzoquinona, trimetil benzoquinona, tetrametil benzoquinona, 2-terc-butil benzoquinona, 2-terc-butil-6-metil benzoquinona. Uma benzoquinona substituída por alquila preferencial é 2-metil benzoquinona.

O poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, compreende unidades de éster itaconato como blocos de construção que têm a fórmula estrutural a seguir:



As unidades de éster itacônico (também chamadas de blocos de construção de ácido itacônico) contêm uma insaturação etilênica que é capaz de copolimerizar com

monômero copolimerizável em que o poliéster insaturado é diluído. O poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, pode ser produzido por policondensação de pelo menos um diol e ácido itacônico ou anidrido de ácido itacônico como ácido dicarboxílico insaturado. A policondensação também pode ser efetuada na presença de outros ácidos dicarboxílicos, que contêm insaturações reativas tais como, por exemplo, ácido ou anidrido maléico e ácido fumárico e/ou na presença de ácidos ou anidridos dicarboxílicos alifáticos saturados como, por exemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico e/ou na presença de ácidos ou anidridos dicarboxílicos saturados aromáticos como, por exemplo, ácido ou anidrido ftálico e ácido isoftálico. Na polimerização ainda é usado um diol como, por exemplo, 1,2-propilenoglicol, etilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, 1,3-propanodiol, dipropilenoglicol, tripropilenoglicol, neopentilglicol, bisfenol A hidrogenado ou bisfenol A etoxilado/propoxilado.

De acordo com uma modalidade preferencial, o peso molecular do diol na resina de poliéster insaturado está na faixa de 60 a 250 Dalton. Em uma modalidade preferencial, pelo menos parte dos dióis é selecionada a partir de isossorbida ou 1,3-propanodiol, ou ambos, de preferência, derivada de uma fonte não-fóssil como, por exemplo, milho.

De preferência, a quantidade total de diácidos varia de 20 a 80% em mol e a quantidade total de dióis varia de 20 a 80% em mol (em que 100% em mol é a soma de dióis e diácidos).

Na resina de poliéster insaturado, de acordo com a

presente invenção, preferencialmente pelo menos 25% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico são blocos de construção de ácido itacônico. Com maior preferência, pelo menos 55% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico no poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, são blocos de construção de ácido itacônico.

O poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, é preferencialmente homopolimerizável. De preferência, pelo menos 25% em peso, com maior preferência, pelo menos 55% em peso dos blocos de construção de ácido dicarboxílico insaturado são blocos de construção de ácido itacônico.

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

O poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas, é composto preferencialmente de 33 a 66% em mol de monômeros glicol, de 10 a 66% em mol de monômeros de ácido itacônico, de 0 a 65% em mol de monômeros de diácido insaturado (exceto monômeros de ácido itacônico como, por exemplo, monômeros de ácido fumárico e maléico) e de 0 a 65% em mol de diácidos exceto monômeros de diácido insaturado, preferencialmente de 0 a 50% em mol de diácidos exceto monômeros de diácido insaturado.

O valor de ácido do itaconato, que contém resina de poliéster insaturado, está preferencialmente na faixa de 30 a 100 mg KOH/g de resina, com maior preferência na faixa de 35 a 75 mg KOH/g de resina. Como usado na presente

invenção, o valor de ácido da resina é determinado titulometricamente de acordo com ISO 21 14-2000.

Em uma modalidade, a razão molar de grupos hidroxila terminais e grupos ácido carboxílico terminais na resina de poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, está na faixa de 0,33 a 0,9. Em outra modalidade, a razão molar grupos hidroxila terminais e grupos ácido carboxílico terminais na resina de poliéster insaturado, de acordo com a presente invenção, está na faixa de 1,1 a 3.

O valor de hidroxila do itaconato que contém resina de poliéster insaturado é preferencialmente superior a 25 e com maior preferência superior a 40 mg KOH/g de resina. Como usado na presente invenção, o valor de hidroxila do itaconato que contém poliéster é determinado de acordo com ISO 4629-1996.

De preferência, o peso molecular do poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas é pelo menos 300 Dalton, preferencialmente pelo menos 500 Dalton e, com maior preferência, pelo menos 750 Dalton. De preferência, o peso molecular Mn do poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas é, no máximo, 10.000 Dalton, com maior preferência 5.000 Dalton. O peso molecular (Mn) é determinado em tetrahidrofurano com uso de GPC, de acordo com ISSO 13885-1, que emprega padrões de poliestireno e colunas apropriadas projetadas para determinar os pesos moleculares.

Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o peso molecular Mn está na faixa de 750 a 5.000 Dalton.

A temperatura de transição vítrea T_9 do poliéster insaturado é preferencialmente pelo menos -70°C e, no máximo, 100°C. No caso de o poliéster insaturado ser aplicado para fins de construção, a temperatura de transição vítrea T_9 da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina, de acordo com a presente invenção, é preferencialmente pelo menos -70°C, com maior preferência pelo menos -50°C e com ainda maior preferência, pelo menos -30°C. A T_9 da resina de poliéster insaturado presente na composição de resina, de acordo com a presente invenção, é preferencialmente, no máximo, 70°C, com maior preferência, no máximo, 50°C e com ainda maior preferência, no máximo,30°C. Como usado na presente invenção, a T_9 é determinada por meio de um Calorímetro Diferencial de Varredura (taxa de aquecimento de 5°C/min).

A presente invenção também refere-se a uma composição de resina que compreende um poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato, benzoquinona e/ou benzoquinona substituída por alquila. Em uma modalidade preferencial, a composição de resina compreende um poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato e benzoquinona substituída por alquila. Em uma modalidade ainda mais preferencial, a composição de resina compreende um poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato e benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila. De preferência,a benzoquinona substituída por alquila é 2-metil benzoquinona. De preferência, a composição de resina compreende benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila, em que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por

alquila é pelo menos 200 ppm, com maior preferência, pelo menos 300 ppm (em relação à composição de resina total). Geralmente, a quantidade de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é, no máximo, 2.000 ppm, com maior preferência, no máximo, 750 ppm. A composição de resina preferencialmente compreende diluente reativo.

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

Um modo comum de preparar uma composição de revestimento em pó é misturar os componentes pesado separadamente em um pré-misturador, aquecer a pré-mistura obtida, por exemplo, em uma amassadeira, preferencialmente em uma extrusora para obter um extrudado, arrefecer o extrudado obtido até que ele solidifique e triturá-lo em

grânulos ou flocos, que são posteriormente moídos para reduzir o tamanho das partículas, seguido pela classificação apropriada para obter uma composição de revestimento em pó do tamanho correto de partícula. Portanto, a invenção também refere-se a um processo para preparar uma composição de revestimento em pó de acordo com a presente invenção que 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, de preferência em uma extrusora, para obter um extrudado

c. arrefecer o extrudado obtido para obter um extrudado solidificado e

d. quebrar o extrudado solidificado obtido em partículas menores para obter uma composição de revestimento em pó

e, de preferência, que compreende a etapa seguinte de classificação das assim preparadas partículas em pó por meio de uma peneira e coletar a fração peneirada com partículas de tamanho inferior a 90 µm.

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode conter opcionalmente os aditivos usuais como, por exemplo, preenchimento/pigmentos, agentes de degaseificado, agentes de fluxo, ou estabilizadores (de luz). Exemplos de agentes de fluxo incluem Byk 361 N. Exemplos de preenchimento/pigmentos adequados incluem óxidos de metais, silicatos, carbonatos ou sulfatos. Exemplos de estabilizadores adequados incluem estabilizadores UV como, por exemplo, fosfonitos, tioéteres ou HALS (estabilizador de luz de amina impedida).Exemplos

de agentes de degaseificado incluem benjoim e ciclohexano dimetanol bisbenzoato. Outros aditivos, tais como aditivos para aprimorar a tribo-cargabilidade também podem ser adicionados.

Em outro aspecto, a presente invenção refere-se a um processo para revestir um substrato que compreende as etapas a seguir:

1) aplicar uma composição de revestimento em pó de acordo com a presente invenção a um substrato, de modo que o substrato seja parcialmente ou totalmente revestido com um revestimento.

2) aquecer o substrato obtido parcialmente ou totalmente por determinado tempo e determinada temperatura de modo que o revestimento seja pelo menos parcialmente curado.

A composição de revestimento em pó da presente invenção pode ser aplicada com o uso de técnicas conhecidas por uma pessoa versada na técnica, por exemplo, com o uso de pulverização eletrostática ou leito fluidizado eletrostático.

Em uma modalidade preferencial da presente invenção, o processo, de acordo com a presente invenção ainda compreende a etapa de diluir a resina de poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato com um ou mais diluentes reativos, para obter uma composição de resina adequada para ser aplicada para fins de construção.

Em uma modalidade preferencial, o poliéster insaturado que compreende unidades de éster itaconato é diluído em estireno, dimetil itaconato e/ou metacrilato.

A quantidade de tais diluentes reativos na composição

de resina, de acordo com a presente invenção, geralmente está na faixa de 5 a 75% em peso, preferencialmente na faixa de 20 a 60% em peso, com maior preferência na faixa de 30 a 50% em peso (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo na composição de resina). O diluente será aplicado, para redução da viscosidade da composição de resina a fim de tornar mais fácil o tratamento da mesma. Para fins de clareza, o diluente reativo é um diluente que é capaz de copolimerizar com a resina de poliéster insaturado.Compostos etilenicamente insaturados podem ser vantajosamente usado como diluente reativo. Preferencialmente, estireno, dimetil itaconato e/ou metacrilato que contém um composto é usado como diluente reativo. Em uma modalidade da presente invenção, estireno, α-metil-estireno, 4-metil-estireno, (meta) acrilato que contém compostos, N- N-vinilpirrolidona e/ou N-vinilcaprolactama é usado como diluente reativo. Nesta modalidade, estireno e/ou (meta) acrilato que contém composto é preferencialmente usado como diluente reativo e, com maior preferência, (meta) acrilato que contém composto é usado como diluente reativo. Em outra modalidade, ácido itacônico ou um éster de ácido itacônico é usado como diluente reativo. Em uma modalidade preferencial, o diluente reativo compreende um éster de ácido itacônico e pelo menos um outro composto insaturado etilenicamente como, por exemplo, estireno, α-metil-estireno, 4-metil-estireno, (meta) acrilatos, N- N-vinilpirrolidona e/ou N-vinilcaprolactama. Nesta modalidade, a composição de resina preferencialmente compreende um éster de ácido itacônico como diluente reativo e estireno como diluente reativo ou

um metacrilato que contém composto como diluente reativo. Um éster de ácido itacônico preferido é dimetil itaconato.

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

O co-iniciador amina que pode estar presente na composição é preferencialmente uma amina aromática e até, com maior preferência, uma amina aromática terciária. Aceleradores adequados incluem N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; 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 (relativa à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo) geralmente é de pelo menos 0,00001% em peso, e preferencialmente pelo menos 0,01% em peso e, com maior preferência, pelo menos 0,1% em peso. Geralmente, a quantidade de amina na composição de resina é, no máximo, de 10% em peso, preferencialmente, no máximo, 5% em peso.

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

Após ter diluído o poliéster insaturado de acordo com a presente invenção com diluente reativo, inibidores de radicais adicionais podem ser adicionados. Estes inibidores de radical são escolhidos preferencialmente a partir do grupo dos compostos fenólicos, benzoquinonas, hidroquinonas, catecóis, radicais estáveis, fenotiazinas.A quantidade de inibidores de radicais que podem ser adicionados podem vairar dentro de limites bastante amplos, e podem ser escolhidos como uma primeira indicação de tempo de gelificação, como se deseja atingir.

Exemplos de inibidores de radical adequados que podem ser usados na composição de resinas, de acordo com a presente invenção são, por exemplo, 2-metoxifenol, 4-metoxifenol, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butilfenol, 2,4,6-trimetil-fenol, 2,4,6-tri-dimetilaminometil fenol, 4,4'-tio-bis(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-metil 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-di-t-butil catecol, benzoquinona, 2,3,5,6-tetracloro-1 ,4-benzoquinona, metilbenzoquinona, 2,6-dimetil benzoquinona, naftoquinona, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ol (um composto também chamado de TEMPOL), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-ona (um composto também chamado de TEMPON), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-carboxil-piperidina (um composto também conhecida como 4-carboxi-TEMPO), 1-oxil-2,2,5,5-

tetrametilpirrolidina, 1-oxil-2,2,5,5-tetrametil-3-carboxilpirrolidina (também chamado de 3-carboxi-PROXYL), galvinoxil, alumínio-N-nitrosofenil hidroxilamina, dietil hidroxilamina, fenotiazina e/ou derivados ou combinações de quaisquer destes compostos.

De modo vantajoso, a quantidade de inibidor de radicais na composição de resina, de acordo com a presente invenção, está na faixa de 0,00001 a 10% em peso (em relação à quantidade total de poliéster insaturado e diluente reativo). Com maior preferência, a quantidade de inibidor de radicais na composição de resina está na faixa de 0,001 a 1% em peso. A pessoa versada na técnica pode facilmente avaliar, na dependência do tipo de inibidor selecionado, que quantidade do mesmo leva a bons resultados, de acordo com a presente invenção.

A presente invenção ainda refere-se a um processo para curar de modo radical a composição de resina, de acordo com a presente invenção, em que a cura é efetuada pela adição de um iniciador à composição de resina, como descrito acima. Preferencialmente, efetua-se a cura a uma temperatura na faixa de -20 a +200°C, preferencialmente na faixa de-20 a +100°C, e com maior preferência, na faixa de -10 a +60°C (a chamada cura fria). O iniciador é um fotoiniciador, um iniciador térmico e/ou um iniciador redox.

Como dito na presente invenção, um fotoiniciador é capaz de iniciar a cura por irradiação. Fotoiniciação é entendida

como a cura através de irradiação com luz de um comprimento de onda adequado (fotoirradiação). Também é

chamada de cura pela luz.

Um sistema de fotoiniciação pode consistir em um 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 usado no contexto da presente invenção pode ser escolhido a partir de um grande grupo de sistemas de fotoiniciação, conhecidos pela pessoa versada na técnica. Um número vasto de sistemas de fotoiniciação adequados pode ser encontrado, por exemplo, no Volume 3 de "Chemistry and Technology of UV and EB

Formulations", 2ª Edição, por K. Dietliker e J. V. Crivello (SITA Technology, Londres; 1998).

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

O iniciador redóx é preferencialmente um peróxido orgânico em combinação com ao menos um dos coiniciadores supracitados. Exemplos de peróxidos adequados são, por exemplo, hidroperóxidos, carbonatos peroxi (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 também se refere a objetos e peças preparadas a partir de tal resina de poliéster insaturado

tal ou objetos e peças estruturais preparados a partir de composições de resina de poliéster insaturado, como descrito acima, pela cura com um iniciador como descrito acima. Como usado na presente invenção, composições de resina estruturais são capazes de fornecer peças estruturais. Geralmente tais composições de resina são sistemas não-aquosos. Eles contêm, no máximo, 5% em peso de água, principalmente resultantes das reações durante a preparação de resina. Como dito na presente invenção, considera-se que peças estruturais tenham uma espessura de pelo menos 0,5 mm e propriedades mecânicas apropriadas. Segmentos finais, em que as composições de resina, de acordo com a presente invenção, podem ser aplicadas, por exemplo, são peças automotivas, barcos, ancoragem química, telhados, construção, embalagens, reembasamento, tubulações, tanques, pisos, pás de moinho de vento.

A presente invenção refere-se em particular a objetos curados ou peças estruturais obtidas pela cura de uma composição de resina, de acordo com a presente invenção, com um iniciador, que compreende preferencialmente um peróxido. De acordo com uma modalidade, a cura é efetuada preferencialmente por moldagem, com maior preferência a cura é efetuada por moldagem por compressão para obter em particular uma peça de SMC ou BMC. A moldagem é efetuada preferencialmente a uma temperatura de pelo menos 130°C, com maior preferência, a pelo menos 140°C; e a uma temperatura de, no máximo, 170°C, com maior preferência a, no máximo 160°C.

A invenção é agora demonstrada por meio de uma série de exemplos e exemplos comparativos. Todos os exemplos são

para sustentar o escopo das reivindicações. A invenção, porém, não se restringe às modalidades específicas, como mostrado 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 embalada, um dispositivo de medição de temperatura e entrada de gás inerte. A mistura foi aquecida lentamente pelos métodos usuais a 200°C. A mistura foi mantida a 200°C até que a destilação de água parasse.A coluna packed foi removida e a mistura foi mantida sob pressão reduzida até que o valor de ácido atingiu um valor abaixo de 50 mg 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 sólidas de PI foram obtidas dessa forma. Em seguida, a resina sólida foi dissolvida em um diluente reativo a temperaturas abaixo de 80°C.

MONITORAMENTO DE CURA

A cura foi monitorada por meio de equipamento de tempo de gelificação. Deve-se entender que, tanto o tempo de gelificação (T_{gel} ou $T_{25->35°C}$), quanto o tempo de pico (T_{peak} ou $T_{25->peak}$) foram determinados por medições de exotermia, de acordo com o método DIN 16945, durante a cura da resina com o peróxido, como indicado.

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Para a determinação das propriedades mecânicas peças de fundição de 4 mm foram preparadas. Após 16 horas, as peças de fundição foram retiradas do molde e pós-curadas com o uso de 24h a 60°C, seguido de 24h a 80°C.

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.

A viscosidade da resina dissolvida foi determinada a 23°C, com o uso de um instrumento physica. A viscosidade da resina pura foi determinada a 125°C com o uso de uma configuração de cone e prato (Brookfield CAP200 + cone 3).

EXPERIMENTOS COMPARATIVOS A a K E EXEMPLO 1 e 2

Resinas foram preparadas através do procedimento de síntese padrão com os ingredientes e inibidores conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1

	A	1	B	2	C	D	E	F	G	H	I	J	K
Ácido itacônico	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732	732
Propilenoglicol	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471	471
													nenhum
Benzoquinona	0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)											
2-metil benzoquinona			0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)									
2,3,5,6-tetracloro-1,4-benzoquinona					0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)							
Hidroquinona							0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)					
Tempol									0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)			
p-metoxifenol											0,12 (100 ppm)	0,6 (500 ppm)	
Valor de ácido da resina (mgKOH/g de resina)	45	45	45	45	140	103	45	44	45	46	45	44	45
Viscosidade a 125°C (cone e prato) dPas	Gel	4,65	Gel	4,05	Gel	Gel	9,22	4,25	Gel	gel	gel	gel	Gel

Os experimentos comparativos A e B combinados com os exemplos 1 e 2 demonstram claramente o fato de que benzoquinona e benzoquinonas alquiladas, em quantidades superiores a 100 ppm, podem ser aplicadas com sucesso na preparação de resinas de itaconato, enquanto empregando quantidades de 100 ppm ou inferiores resulta em um gel. Isto é surpreendente, considerando o fato de que os outros inibidores ou resultam em um gel, tanto em quantidades baixas quanto altas (comparar G-J), ou resultam em uma resina líquida a 125°C, tanto em quantidades baixas quanto altas (comparar E-F). Além disso, comparar os exemplos 1 e 2 com o experimento comparativo F mostra que as resinas obtidas têm viscosidades semelhantes e que, portanto, benzoquinona e uma benzoquinona substituída por alquila são boas alternativas para a hidroquinona.

EXEMPLOS 3 a 7 E EXPERIMENTO COMPARATIVO L

Resinas foram preparadas através do procedimento de síntese padrão com os ingredientes e inibidores conforme listado na Tabela 2. As resinas foram curadas com o uso de 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 gelificação.

Tabela 2

	Exemplo 3	L	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7
Ácido itacônico	732	732	732	732	732	732
Propilenoglicol	471	471	471	471	471	
1,3-propilenoglicol						235,5
Etilenoglicol						192,1

Benzoquinona	0,6			0,3		0,3
2-metil benzoquinona			0,6	0,3	0,3	0,3
Hidroquinona		0,6				
2-metil hidroquinona					0,3	
Viscosidade a 125°C (cone e prato dPas)	4,65	4,25	4,05	3,48	3,36	2,60
Valor de ácido da resina (mgKOH/g de resina)	45	44	45	45	45	45
Diluente reativo	estireno	estireno	estireno	estireno	estireno	estireno
% do teor de sólidos	65	65	65	65	65	65
Viscosidade a 23°C mPa.s	976	816	770	655	630	423
Resistência à tração MPa	71	58	63	56	7	43
Módulo de tração GPa	3,6	2,6	3,5	3,4	3,6	3,1
(% de) Alongamento na ruptura	2,4	4,3	2,2	1,9	1,8	1,4

Resistência à flexão MPa	105	87	116	120	127	102
Módulo de flexão GPa	3,9	2,8	3,8	3,5	3,7	3,3
Dureza Barcol	42	35	43	45	47	42
HDT (°C)	98	85	98	98	101	103

A partir desta tabela é evidente que as propriedades mecânicas das resinas curadas são aprimoradas pelo emprego de inibidores de acordo com a presente invenção. Comparar o exemplo 3 ou 4 com o experimento comparativo L mostra claramente este efeito na resistência à tração, módulo de tensão, resistência à flexão, módulo de flexão, dureza Barcol e, especialmente, a estabilidade térmica,como indicada pela HDT.

Isto é surpreendente, já que a Tabela 1 mostra que benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila são inibidores menos eficientes em comparação com hidroquinona como com 100 ppm de benzoquinona ou benzoquinona substituída por alquila a resina gelifica (experimentos comparativos A e B).

O Exemplo 5 demonstra que as misturas de benzoquinona com benzoquinonas alquiladas podem ser empregadas e que esta combinação resulta em um efeito sinérgico na viscosidade da resina enquanto mantém a estabilidade térmica. O Exemplo 6 demonstra que as misturas de uma benzoquinona alquilada com uma hidroquinona podem ser empregadas e que um aumento na resistência à flexão pode ser obtido em relação ao exemplo 4. O Exemplo 7 mostra que vários dióis podem ser usados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para preparar resina de poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato como insaturações reativas **CARACTERIZADO** por compreender reagir pelo menos um ácido itacônico e/ou anidrido itacônico e pelo menos um diol, na presença de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila, sendo que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é de, pelo menos, 200 ppm.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é de, pelo menos, 300 ppm.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é de, pelo menos, 400 ppm.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo é efetuado na presença de, pelo menos, 200 ppm de benzoquinona substituída por alquila e de, pelo menos, 200 ppm de benzoquinona.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a benzoquinona substituída por alquila é 2-metil benzoquinona.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo compreende ainda a etapa de diluir a resina com diluente reativo.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a resina é diluída em estireno, dimetilitaconato e/ou um metacrilato.

8. Composição de resina **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende resina de poliéster insaturado, que compreende unidades de éster itaconato e benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila, sendo que a quantidade total de benzoquinona e benzoquinona substituída por alquila é de, pelo menos, 200 ppm.

9. Composição de resina, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a benzoquinona substituída por alquila é 2-metil benzoquinona.

10. Composição de resina, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a composição compreende ainda um diluente reativo.

11. Objeto curado ou peça estrutural **CARACTERIZADO** pelo fato de que é obtido a partir de uma composição de resina, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 8 a 10, mediante a cura com um iniciador.

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

13. Uso do objeto curado ou peça estrutural, conforme definido na reivindicação 11 ou 12, **CARACTERIZADO** por ser em peças automotivas, barcos, ancoragem química, telhamento, construção, embalagens, reembasamento, tubulações, tanques, pisos ou pás de moinho de vento.

14. Composição de revestimento em pó **CARACTERIZADA** pelo fato de que compreende uma composição de resina de poliéster insaturado, conforme definida em qualquer uma das reivindicações 8 a 10.