



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

(11) PI 0508158-0 B1

(22) Data do Depósito: 24/03/2005

(45) Data de Concessão: 27/10/2015

(RPI 2338)



(54) Título: COMPOSIÇÃO, COMPÓSITO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ, PROCESSO PARA PREPARAR LAMINADOS, PROCESSO PARA PREPARAR COMPÓSITO, REVESTIMENTOS, LAMINADOS ELÉTRICOS, COLA DE FIBRA DE VIDRO, AUXILIARES DE REDUÇÃO DE BRILHO, ENCAPSULANTES

(51) Int.Cl.: C08L 63/00

(30) Prioridade Unionista: 02/04/2004 US 60/558,978

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.. UNIVERSITY OF MINNESOTA

(72) Inventor(es): NIKHIL EAPEN VERGHESE, FRANK S. BATES, HA Q. PHAM, JERRY E. WHITE

"COMPOSIÇÃO, COMPÓSITO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ, PROCESSO PARA PREPARAR LAMINADOS, PROCESSO PARA PREPARAR COMPÓSITO, REVESTIMENTOS, LAMINADOS ELÉTRICOS, COLA DE FIBRA DE VIDRO, AUXILIARES DE REDUÇÃO DE BRILHO, ENCAPSULANTES"

Histórico da invenção

[0001] A invenção presente refere-se a resinas termofixáveis tais como resinas epóxi, resinas de éster vinílico/epóxi, resinas de poliéster insaturado, plásticos reforçados com fibra (FRP), revestimentos e compósitos; e métodos de produzi-los.

[0002] Resinas epóxi, resinas de éster vinílico/epóxi e resinas de poliéster insaturado são conhecidas por sua resistência química e térmica. Elas também exibem boas propriedades mecânicas, mas elas carecem de tenacidade e tendem a ser muito quebradiças. Isto é especialmente verdadeiro quando sua densidade de reticulação ou Tg aumenta.

[0003] Foram feitas tentativas para fortalecer ou enrijecer resinas epóxi, resinas de éster vinílico/epóxi e resinas de poliéster insaturado incorporando nelas uma variedade de materiais elastoméricos. Divulgam-se exemplos de resinas epóxi enrijecidas nas patentes U.S. n°s 3.923.922, 4.221.697, 4.117.038, 3.856.883, 3.496.250, 4.082.895, 3.316.195, 3.499.949 e 3.509.086, assim como no pedido de patente européia n° 78.527, publicado em 5 de novembro de 1983, e na patente japonesa n° 55-018401.

[0004] Provê-se um sumário de tecnologia de mistura elastomérica e epóxi em "Rubber-Modified Thermoset Resins" ("Resinas termofixas modificadas com borracha"), American Chemical Society (1984). Basicamente, concentram-se tentativas para enrijecer compostos epóxi empregando

borrachas líquidas, tais como copolímeros de butadieno-acrilonitrila terminados por carboxila. Em determinados sistemas de cura com amina, separa-se a borracha em partículas distintas. Entretanto, primeiro a borracha deve pré-reagir com a resina epóxi para garantir compatibilidade, e propriedades ótimas de cura, e tais borrachas não exibem reatividade latente para as resinas.

[0005] A tecnologia anterior requereu condições específicas de cura a serem seguidas de modo a desenvolver a morfologia correta de partículas de borracha e obter o efeito de enrijecimento.

[0006] Seria desejável prover uma tecnologia que permitisse que o desempenho da mistura de resina termofixável se tornasse independente do programa de cura, permitindo portanto um revestimento mais robusto.

Sumário da invenção

[0007] Num primeiro aspecto, a invenção presente é uma composição compreendendo (1) uma resina termofixável selecionada do grupo consistindo de uma resina epóxi, resina de éster vinílico/epóxi, resina de poliéster insaturado ou uma mistura das mesmas, e (2) um copolímero em bloco anfifílico disperso numa resina epóxi, resina de éster vinílico/epóxi, resina de poliéster insaturado ou numa mistura das mesmas.

[0008] Num segundo aspecto, a invenção presente é um compósito compreendendo (a) uma resina termofixável curada selecionada do grupo consistindo de resina epóxi, resina de éster de vinila/epóxi, resina de poliéster insaturado ou uma mistura das mesmas, tendo disperso na mesma um copolímero em bloco anfifílico, e (b) fibras de reforço embebidas na

resina-matriz antes da cura.

[0009] Num terceiro aspecto, a invenção presente é um revestimento em pó compreendendo a composição do primeiro aspecto, preferivelmente de resinas epóxi, e pigmentos, catalisadores e aditivos apropriados.

[0010] Num quarto aspecto, a invenção presente é um processo para preparar laminados, contendo resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico/epóxi ou resina epóxi, enrijecida, reforçada, curada, o dito processo compreendendo (1) misturar um copolímero em bloco anfifílico com uma resina epóxi, resina de éster vinílico/epóxi, resina de poliéster insaturado curável ou uma mistura das mesmas; (2) impregnar fibras de reforço com a mistura resultante em (1); (3) criar pelo menos duas camadas das fibras impregnadas para formar um laminado; e (4) aquecer o laminado numa temperatura e tempo suficientes para curar a resina epóxi, resina de éster vinílico/epóxi, resina de poliéster insaturado ou uma mistura das mesmas, obtendo dessa maneira um laminado contendo resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico/epóxi ou resina epóxi, enrijecida reforçada, curada.

[0011] Num quinto aspecto, a invenção presente é um processo para produzir um compósito de resinas termofixáveis, preferivelmente de resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico/epóxi ou resina epóxi, que compreende: (1) contatar um substrato de reforço com um agente de pegajosidade como termoplástico numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea do agente de pegajosidade, a fim de que o agente de pegajosidade adira ao substrato porém permaneça termoplástico e capaz de reação adicional, através

da qual se produza uma pré-forma; e (2) contatar uma ou mais das pré-formas na etapa (1) com uma resina-matriz compreendendo uma mistura de um copolímero em bloco anfifílico e pelo menos uma resina de poliéster insaturado, resina de éster vinílico/epóxi ou resina epóxi curável ou uma mistura das mesmas, em condições tais que se forme um compósito.

[0012] Outros aspectos da invenção presente tornar-se-ão aparentes a partir da descrição detalhada e reivindicações seguintes.

Breve descrição das figuras

[0013] A Figura 1 descreve a morfologia de copolímero em bloco desenvolvido numa placa de resina de éster vinílico DERAKANE 411-350 completamente curada.

[0014] A Figura 2 mostra a resposta viscoelástica da adição de copolímero em bloco em películas finas curadas medida usando DMTA RSIII em modo tensão-tensão.

[0015] A Figura 3 mostra via TEM (microscopia eletrônica de transmissão) a morfologia de copolímero em bloco nas películas completamente curadas.

Descrição detalhada da invenção

[0016] As resinas epóxi úteis nesta invenção incluem uma ampla variedade de compostos epóxi. Tipicamente, os compostos epóxi são resinas epóxi que também são referidas como poliepóxidos. Os poliepóxidos úteis aqui podem monoméricos (por exemplo, o diglicidil éter de bisfenol A, resinas epóxi baseadas em novolac, e resinas tris-epóxi), resinas avançadas de peso molecular maior (por exemplo, o diglicidil éter de bisfenol A avançado com bisfenol A) ou mono-epóxidos insaturados polimerizados (por exemplo, acrilatos de

glicidila, metacrilato de glicidila, alil glicidil éter, etc.) a homopolímeros ou copolímeros. Muitíssimo desejavelmente, os compostos epóxi contêm, em média, pelo menos um grupo 1,2-epóxi terminal ou pendente (isto é, grupo epóxi vicinal) por molécula.

[0017] Exemplos de poliepóxidos úteis incluem poliéteres de glicidila tanto de álcoois poliídricos como de fenóis poliídricos; poliglicidilaminas, poliglicidilamidas, poliglicidilimidias, poliglicidil hidantoínas, poliglicidil tioéteres, óleos secativos ou de ácidos graxos epoxidados, poliolefinas epoxidadas, ésteres de ácidos di-insaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados, e misturas dos mesmos. Numerosos poliepóxidos preparados a partir de fenóis poliídricos incluem aqueles divulgados, por exemplo, na patente U.S. n° 4.431.782. Os poliepóxidos podem ser preparados a partir de fenóis mono, di e triídricos, e podem incluir as resinas novolac. Os poliepóxidos podem incluir as ciclo-olefinas epoxidadas, assim como os poliepóxidos poliméricos que são polímeros e copolímeros de acrilato de glicidila, de metacrilato de glicidila e de alil glicidil éter. Os poliepóxidos apropriados estão divulgados nas patentes U.S. n°s 3.804.736, 3.892.819, 3.948.698, 4.014.771 e 4.119.609; e em Lee e Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Capítulo 2, McGraw Hill, N.Y. (1967).

[0018] Embora a invenção seja aplicável aos poliepóxidos em geral, os poliepóxidos preferidos são os glicidil éteres de álcoois poliídricos ou de fenóis poliídricos tendo pesos por grupo epóxido de 150 a 2.000. Estes poliepóxidos são usualmente produzidos reagindo pelo menos dois mols de uma epi-haloidrina com um mol do álcool poliídrico ou do fenol

poliídrico, e uma quantidade suficiente de uma base cáustica para se combinar com a haloidrina. Os produtos se caracterizam pela presença de mais do que um grupo epóxido, isto é, uma equivalência de 1,2-epóxi maior que um.

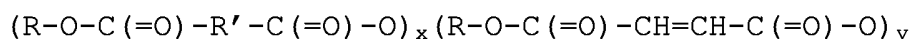
[0019] O poliepóxido útil na invenção presente pode ser também um epóxido derivado de dieno cicloalifático. Estes poliepóxidos podem ser curados termicamente, cationicamente ou por foto-iniciação (por exemplo, cura iniciada por UV). Há vários epóxidos cicloalifáticos que são produzidos e comercializados por The Dow Chemical Company, tais como carboxilato de 3,4-epóxi-ciclo-hexil-metil-3,4-epóxi-ciclo-hexila, 1,2-epóxi-4-vinil-ciclo-hexano, éster do ácido bis(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il-metil-hexanodióico, éster 3,4-epóxi-ciclo-hexano-carboxilato de metila, e misturas dos mesmos.

[0020] O poliepóxido também pode incluir uma quantidade mínima de um mono-epóxido, tais como butil e glicidil alifático superior éteres, fenil glicidil éter, ou cresil glicidil éter, como um diluente reativo. Tais diluentes reativos são comumente adicionados às formulações de poliepóxido para reduzir a viscosidade de trabalho das mesmas, e dar melhor umedecimento à formulação. Como é conhecido na técnica, um mono-epóxido influencia a estequiometria da formulação de poliepóxido e são feitos ajustes na quantidade ou agente de cura e outros parâmetros para refletir aquela mudança.

[0021] As resinas de éster de vinila/epóxi que podem ser empregadas na prática da invenção presente estão descritas na patente U.S. nº 6.329.475. As resinas de éster de vinila/epóxi preferidas são aquelas fornecidas por The Dow

Chemical Company sob a denominação comercial DERAKANE. É particularmente preferida a resina de finalidade geral conhecida como resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 411-45, que contém aproximadamente 45 por cento de estireno monomérico. Outras resinas de éster de vinila/epóxi DERAKANE conhecidas que podem ser empregadas incluem, por exemplo, resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 411-C-50, que contém aproximadamente 50 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 470-36, que contém aproximadamente 36 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 470-30, que contém aproximadamente 30 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 510-A-40, uma resina de éster de vinila bromado contendo aproximadamente 40 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 790, que contém aproximadamente 45 por cento de estireno monomérico; e resina de éster de vinila/epóxi DERAKANE 8084, uma resina de éster de vinila/epóxi fluidizada contendo aproximadamente 40 por cento de estireno monomérico.

[0022] As resinas de poliéster insaturado que podem ser empregadas na prática da invenção presente são bem conhecidas. Elas contêm grupos éster carboxílico e duplas ligações carbono-carbono como unidades de repetição ao longo da cadeia polimérica principal. Usualmente, elas são preparadas por condensação de (a) anidridos ou ácidos policarboxílicos ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados para comunicar a insaturação, (b) ácidos dicarboxílicos saturados para modificar a resina, e (c) dióis ou polióis. Os poliésteres insaturados têm a fórmula estrutural geral:



na qual R e R' são radicais alquileno ou arileno no diol e ácido saturado respectivamente, e x e y são números variáveis que dependem da composição e das condições de condensação.

[0023] Os anidridos e ácidos di ou policarboxílicos típicos usados na preparação dos poliésteres insaturados incluem ácidos ftálico, ácido isso ou tereftálico, ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido citracônico, ácido cloro-maleico, ácido alil-succínico, ácido itacônico, ácido mesacônico, ácido cítrico, ácido piromelítico, ácido trimésico, ácido tetraidroftálico, ácido tio-diglicólico. Estes ácidos e anidridos podem ser usados independentemente ou conjuntamente.

[0024] Compostos di ou poliídricos típicos usados na preparação dos poliésteres insaturados incluem glicol etilênico, glicol dietilênico, glicol trietilênico, glicol propilênico, glicol dipropilênico, glicerol, 2-butenol-1,4-diol, bisfenol A hidrogenado, bisfenol-dioxietil éter, bisfenol-dioxipropil éter, e glicol neopentílico.

[0025] Uma variedade de monômeros ou diluentes reativos podem ser adicionados aos poliésteres insaturados para diminuir sua viscosidade e produzir um produto termofixo. Em geral, empregam-se os monômeros ou diluentes reativos numa quantidade de 10 a 25 parte em peso, preferivelmente de 10 a 20 partes em peso por 100 partes em peso baseado no peso total da composição curável excluindo o peso de quaisquer partículas de reforço presentes na composição. Exemplos específicos de tais monômeros reativos incluem estireno,

cloro-estirenos, metil-estirenos tais como o-metil-estireno e p-metil-estireno, cloreto de vinil benzila, divinil-benzeno, indeno, alil-estireno, alilbenzeno, ésteres insaturados tais como metacrilato de metila, acrilato de metila e outros ésteres alifáticos inferiores de ácidos acrílico e metacrílico, acetato de alila, ftalato de di-alila, succinato de di-alila, adipato de di-alila, sebaçato de di-alila, dietileno glicol bis(carbonato de alila), fosfato de tri-alila, e outros ésteres de alila, e vinil-tolueno, cloroendato de di-alila, tetracloro-ftalato de di-alila, diacrilato de glicol etilênico, e amidas tais como acrilamida, cloreto de vinila, e misturas dos mesmos. Entre estes exemplos, prefere-se o estireno.

[0026] Catalisadores de cura também podem ser adicionados aos poliésteres insaturados, resinas de éster de vinila/epóxi ou misturas dos mesmos, ou outras misturas onde pelo menos um componente seja um poliéster insaturado ou resina de éster de vinila/epóxi. Exemplos de tal catalisadores de cura incluem iniciadores via radicais livres, tais como azocompostos incluindo azoisobutironitrila, e peróxidos orgânicos tais como perbenzoato de terciobutila, peroctoato de terciobutila, peróxido de benzoila, peróxido de metil etil cetona, peróxido acetoacético, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclo-hexanona, e peróxido de dicumila. Prefere-se o peróxido de metil etil cetona e o peróxido de benzoila. Preferivelmente, usa-se o catalisador numa quantidade de 0,03 a 2,5 partes em peso baseado no peso total da composição curável, excluindo o peso de quaisquer partículas de reforço presentes na composição.

[0027] Os copolímeros em bloco anfifílicos que podem ser

empregados nas prática da invenção presente incluem, mas não se limitam a, copolímeros em bloco de poli(isopreno-bloco-óxido de etileno) (PI-b-PEO), copolímeros em bloco de poli(etileno propileno-bloco-óxido de etileno) (PEP-b-PEO), copolímeros em bloco de poli(butadieno-bloco-óxido de etileno) (PB-b-PEO), copolímeros em bloco de poli(isopreno-bloco-óxido de etileno-b-isopreno) (PI-b-PEO-PI), e copolímeros em bloco de poli(isopreno-bloco-óxido de etileno-metacrilato de metila) (PI-b-PEO-b-PMMA). Adicionalmente, copolímeros em bloco anfifílicos preferidos incluiriam os copolímeros em bloco acima identificados nos quais se substitui o PEO por qualquer polímero hidrofílico apropriado. O copolímero em bloco muitíssimo preferido útil nesta invenção é o poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt-propileno) (PEO-PEP).

[0028] Na prática da invenção presente a quantidade empregada de copolímeros em bloco anfifílicos depende de uma variedade de fatores incluindo o peso equivalente dos polímeros no revestimento, assim como as propriedades desejadas dos produtos confeccionados a partir da composição. Em geral, a quantidade empregada de copolímeros em bloco anfifílicos é de 0,1 a 30 por cento em peso, preferivelmente de 2 a 10 por cento em peso e, muitíssimo preferivelmente, de 2,5 a 5 por cento em peso, baseado no peso da composição de resina.

[0029] A composição de epóxi da invenção presente pode ser usada numa variedade de aplicações industriais ou outras aplicações de epóxi tais como revestimentos, compósitos, laminados tais como laminados elétricos, cola de fibra de vidro e auxiliares de redução de brilho em revestimentos,

encapsulantes.

Revestimentos

[0030] Os revestimentos industriais são revestimentos protetores de superfície (revestimentos de tinta) aplicados aos substratos e tipicamente curados ou reticulados para formar películas contínuas com propósitos decorativos assim como para proteger o substrato. Um revestimento protetor compreende comumente um ligante polimérico orgânico, pigmentos, e vários aditivos de tinta, onde o ligante polimérico age como um veículo fluido para os pigmentos e confere propriedades reológicas ao revestimento de tinta fluida. Em resposta à cura ou reticulação, o ligante polimérico endurece e atua como um ligante para os pigmentos e provê aderência da película de tinta seca ao substrato. Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos e contribuem funcionalmente para opacidade e cor além da durabilidade e dureza. A manufatura de revestimentos protetores envolve a preparação de um aglomerante polimérico, misturação de materiais componentes, moagem de pigmentos no aglomerante polimérico, e adelgaçamento possível aos padrões comerciais.

[0031] Podem ser obtidas tintas em pó de epóxi compreendendo a composição da invenção presente e pigmentos, catalisadores e aditivos apropriados. Estas tintas em pó e revestimentos com as mesmas têm uma surpreendente boa combinação de propriedades altamente premiadas. Dependendo da escolha e da quantidade de polímero, reticulador, catalisador e outros componentes, é possível obter, por exemplo, boa fluidez, boa resistência química, brilho elevado, resistência elevada ao arranhão, boas propriedades mecânicas, boa durabilidade ao ar livre, e boa estabilidade de cor.

Compósitos

[0032] O processo para preparar compósitos é conhecido e está descrito, por exemplo, na patente U.S. nº 5.427.726.

[0033] Em geral, os compósitos pode ser preparados a partir da composição da invenção presente: (1) contatando um substrato de reforço com um agente de pegajosidade numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea do agente de pegajosidade, a fim de que o agente de pegajosidade adira ao substrato mas permaneça termoplástico e capaz de reação adicional, por meio da qual se faz uma pré-forma; e (2) contatando uma ou mais das pré-formas feitas na etapa (1) com uma resina-matriz compreendendo uma mistura de um copolímero em bloco anfifílico e pelo menos uma resina epóxi, resina de éster de vinila/epóxi, ou resina de poliéster insaturado curável em condições tais que o agente de pegajosidade e a resina-matriz curem, por meio da qual se forme um compósito.

[0034] Tal como usado aqui, o termo "agente de pegajosidade" significa uma resina que exhibe propriedades termoplásticas, tais como resinas possuindo uma temperatura de transição vítrea e/ou um ponto de fusão abaixo da temperatura que cura a resina. O agente de pegajosidade também pode ser uma resina como termoplástica. Uma resina "como termoplástica" é uma resina termofixa que exhibe propriedades termoplásticas, tais como uma temperatura de transição vítrea e/ou ponto de fusão, de modo que a resina seja termoformável. A temperatura de transição vítrea ou ponto de fusão deve ser suficientemente baixo a fim de que a resina como termoplástica cure lentamente ou não em absoluto. A fim de que a resina possa ser termoformada sem curar

completamente a resina.

[0035] Os agentes de pegajosidade que podem ser empregados na prática da invenção presente na manufatura de pré-formas são aqueles compostos resinosos que também são compatíveis com os compostos usados em processos subseqüentes de moldagem onde se empregam as pré-formas. Os agentes de pegajosidade apropriados incluem, por exemplo, resinas epóxi, resinas de éster vinílico, resinas de poliéster insaturado, poliimidazidas, bismaleimidazidas, resinas de éster policianato, resinas de benzo-ciclobuteno e combinações das mesmas.

Laminados

[0036] Os laminados elétricos podem ser preparados impregnando um material-base com a composição de epóxi da invenção presente, seguido por cura da composição.

[0037] Os materiais-base que podem ser impregnados com a composição da invenção presente incluem materiais-base celulósicos tais como papel Kraft e papel linter, materiais-base de vidro tais como lixa de ferro, pano não tecido de vidro, e papel misturado com vidro.

[0038] Quando se usam papéis celulósicos, é preferível tratá-los com resina de melamina ou similar antes da impregnação da composição de resina.

[0039] Quando se usam materiais-base de vidro, é preferível tratá-los previamente com um agente de acoplamento tal como silano de vinila.

[0040] A composição de resina epóxi, de resina de éster de vinila ou de resina de poliéster insaturado da invenção presente (estágio A) é curada por exposição ao calor numa temperatura de 120°C a 260°C, conduzindo a uma resina de estágio C (resina completamente curada ou laminado curado à

extensão máxima de cura atingível).

[0041] Os exemplos de trabalho seguintes são dados para ilustrar a invenção e devem ser construídos para limitar sua abrangência. Salvo se indicado de modo contrário, todas as partes e porcentagens estão em peso.

[0042] Exemplo 1- Uso do copolímero em bloco em éster de vinila/epóxi em compósitos

Preparação de misturas

[0043] Verteu-se resina de éster de vinila DERAKANE™ MOMENTUM™ 411-350 (120 gramas) numa garrafa de 8 onças de tampão rosqueado. Adicionou-se copolímero em bloco de PEO-PEP (6 e 3 gramas) para obter um concentração de cara de 5 por cento e 2,5 por cento, respectivamente. Fechou-se a garrafa e agitou-se a mistura em temperatura ambiente sobre um leito rolante por aproximadamente 8-10 horas. A execução desta operação sob uma lâmpada de aquecimento infravermelho acelerará o processo de misturação reduzindo o tempo para 2-3 horas. Catalisou-se a mistura com peróxido de metil etil cetona, desgaseificou-se por centrifugação e depois se verte num molde de duas partes. O molde foi montado antes da operação de misturação e compreende uma placa-base metálica, moldura para prover a espessura apropriada, e uma placa de cobertura. Usou-se duralumínio como as superfícies de contato de modo a facilitar remoção fácil do vazamento após cura completa. Manteve-se o conjunto todo no lugar através de uma série de prendedores mecânicos. O ciclo de cura envolve cura em temperatura ambiente por 24 horas seguida por uma pós-cura por 3 horas a 100°C. Após cura completa, a amostra foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente e o conjunto de molde é desmontado para remover o vazamento puro. O

vazamento resultante tinha espessura se aproximadamente 3,2 mm.

[0044] Amostras retangulares de aproximadamente 12 mm de largura e 25 mm de comprimento foram cortadas para DMTA (Análise termodinâmico-mecânica). Estes experimentos executados num reômetro Rheometrics ARES usando o dispositivo de amostra retangular de estado sólido. Experimentos de modo de torção com frequência fixa (1 Hz) transcorreram primeiro resfriando a amostra a -110°C e depois aplicando uma elevação constante de temperatura de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 220°C . Usou-se sempre uma segunda varredura para garantir que ocorreria cura completa e para observar também se ocorreria quaisquer mudanças nas transições principais durante a primeira varredura. Executaram-se testes de fratura numa estrutura de teste servo-hidráulico Instron em corpos de prova de tensão compacta de 25 mm de largura e 25 mm de altura. Primeiro usinou-se um entalhe estriado seguido por uma fenda de arranque preparada inserindo cuidadosamente uma lâmina de navalha no entalhe estriado. Depois as amostras foram presas e testadas de acordo com o teste padronizado ASTM D 5045. Finalmente após falha, as amostras foram submetidas a um estudo forense da superfície de fratura para investigar a morfologia na superfície assim como no volume. A tabela 1 mostra os dados-chave físicos e mecânicos coletados neste sistema particular. A Figura 1 descreve a morfologia de copolímero em bloco desenvolvida numa placa de DERAKANE 411-350 completamente curada.

[0045] Resultados semelhantes foram coletados usando poliéster insaturado e melhoramentos de tenacidade semelhantes foram encontrados em níveis de carga

correspondentes. Por exemplo, numa carga de 2,5 por cento de PEO-PEP observou-se um melhoramento de 26 por cento em K_{IC} . Tal como indicado na tabela, todas as amostras mantiveram sua transparência após cura completa.

[0046] Exemplo 2- Uso do copolímero em bloco em revestimentos de epóxi curados por UV.

[0047] O revestimento de epóxi curado por UV foi um revestimento em pó de cura por UV preto padrão compreendendo IRGACURE 819 (bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfinóxido), IRGACURE 2959 (1-[4-(2-hidroxi-etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propanona) e XZ 92478.00 (um acrilato de epóxi sólido bifuncional com um T_g de 40°C). O revestimento em pó foi preparado misturando os ingredientes fundidos numa extrusora PRIZM de 24 mm, re-solidificando a mistura fundida num laminador de cilindro refrigerado e depois moendo os flocos resultantes num moinho Hosokawa ACM-2.

[0048] Procedimento para modificar o revestimento de epóxi curado por UV.

[0049] Adicionaram-se 9,5 gramas do revestimento em pó preparado acima numa panela de alumínio. A panela foi colocada sobre uma chapa elétrica a 150°C até o pó fundir totalmente. A panela foi colocada na balança analítica e adicionou-se uma amostra de 0,5 grama do copolímero em bloco de PEO-PEP na panela. A panela foi colocada novamente sobre a chapa elétrica e agitou-se o pó fundido com uma haste cônica presa a um motor de baixa velocidade por 5 minutos. A amostra foi resfriada até re-solidificar e depois moída num pequeno moinho de laboratório (moedor de café) até um pó fino.

Aspersão

[0050] Amostras das composições de revestimento de epóxi

curado por UV modificadas e não modificadas foram aspergidas eletrostaticamente num conjunto de pistola de pulverização Nordson Sure Coat a 75 KV sobre uma placa revestida de estanho. As amostras foram colocadas no forno de convecção por 2 minutos a 130°C para fundir/fluir e revestir o substrato. Depois as amostras foram submetidas à radiação UV (bulbo de mercúrio dopado com gálio) (tipo V), 300 W/polegada a 5 pés/min. Finalmente, as películas livres foram removidas das placas usando mercúrio metálico para amalgamar a camada de estanho e liberar a película.

[0051] Tal como mostrado na Figura 2, a temperatura de transição vítrea (T_g) permanece inalterada em 126°C, e o módulo vítreo a 25°C diminuiu em 40 por cento. Esta queda, apesar de marginal, melhora tremendamente a flexibilidade do revestimento. Não ocorre nenhuma mudança na densidade de ligações cruzadas tal como observado através das curvas de módulo de armazenamento borrachoso pós T_g . A Figura 3 mostra via TEM a morfologia de copolímero em bloco nas películas curadas completamente. A espectroscopia dinâmico-mecânica indica não haver nenhuma queda na temperatura de transição vítrea (T_g).

[0052] A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica de microscopia bem conhecida e está descrita, por exemplo, na patente U.S. nº 6.287.992.

[0053] Tabela 1: Copolímero em bloco de PEO-PEP com DERAKANE MOMENTUM 411-350

	0% de carga	2,5% de carga	5% de carga
Viscosidade de cisalhamento aproximado ARES (Pa-s)	0,43	1,16	1,43

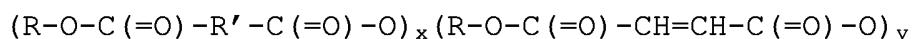
Aspecto de vazamento	Transparente	Transparente	Transparente
DMTA Tg (°C)	125	124	119
DMTA beta (°C)	-80	-81	-82
DMTA (outro)	nenhum	Rebaixo sub-ambiente	Rebaixo sub-ambiente
Tenacidade de fratura, K_{Ic} (MPa.m ^{0,8})	0,73	1	1,4
Tenacidade de fratura, G_c (J/m ²)	137	260	496

REIVINDICAÇÕES

1. Composição, caracterizada pelo fato de compreender (1) uma resina termofixável selecionada do grupo consistindo de uma resina de éster de vinila/epóxi, resina de poliéster insaturado e (2) um copolímero em bloco anfifílico disperso na resina termofixável.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico ser selecionado do grupo consistindo de copolímeros em bloco de poli(isopreno-bloco-óxido de etileno), copolímeros em bloco de poli(etileno propileno-b-óxido de etileno), copolímeros em bloco de poli(butadieno-b-óxido de etileno), copolímeros em bloco de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-isopreno), copolímeros em bloco de poli(isopreno-b-óxido de etileno-metacrilato de metila) e copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt-propileno).
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico ser poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt-propileno).
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico estar presente numa quantidade de 0,1 a 30 por cento em peso baseado no peso da composição.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina de éster de vinila/epóxi ser selecionada do grupo consistindo de resina de éster de vinila/epóxi contendo 45 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi contendo 50 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi contendo 36 por cento de estireno monomérico; resina de éster de

vinila/epóxi contendo 30 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila bromado contendo 40 por cento de estireno monomérico; resina de éster de vinila/epóxi contendo 45 por cento de estireno monomérico; e uma resina de éster de vinila/epóxi fluidizada contendo 40 por cento de estireno monomérico.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina de poliéster insaturado ter a fórmula estrutural geral:



na qual R e R' são radicais alquilenos ou arílicos no diol e ácido saturado respectivamente, e x e y são números variáveis que dependem da composição e das condições de condensação.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina de poliéster insaturado ser preparada por condensação de (a) anidridos ou ácidos policarboxílicos ou dicarboxílicos etilenicamente insaturados para comunicar a insaturação, (b) ácidos dicarboxílicos saturados para modificar a resina, e (c) dióis ou polióis.

8. Compósito, caracterizado pelo fato de compreender (a) uma resina termofixável curada selecionada do grupo consistindo de resina de éster de vinila/epóxi e resina de poliéster insaturado tendo dispersado na mesma um copolímero em dí-blocos de poli(óxido de etileno)-polietileno propileno (PEO-PEP), e (b) fibras de reforço embebidas na resina termofixável antes da cura.

9. Composição de revestimento em pó, caracterizada pelo fato de compreender a composição conforme definida pela

reivindicação 1, pigmentos, catalisadores e aditivos.

10. Processo para preparar laminados, contendo resina de poliéster insaturado ou resina de éster de vinila/epóxi enrijecida, reforçada, curada, caracterizado pelo fato de compreender (1) misturar um copolímero em di-blocos de poli(óxido de etileno)-polietileno propileno (PEO-PEP) com pelo menos uma resina de poliéster insaturado ou uma resina de éster de vinila/epóxi curável; (2) impregnar fibras de reforço com a mistura resultante em (1); (3) criar pelo menos duas camadas das fibras impregnadas para formar um laminado; e (4) aquecer o laminado numa temperatura e tempo suficientes para curar a resina de éster vinílico/epóxi ou a resina de poliéster insaturado, obtendo dessa maneira um laminado contendo resina de poliéster insaturado ou resina de éster vinílico/epóxi, enrijecida, reforçada, curada.

11. Processo para preparar um compósito, caracterizado pelo fato de compreender: (1) contatar um substrato de reforço com um agente de pegajosidade numa temperatura acima da temperatura de transição vítrea do agente de pegajosidade, a fim de que o agente de pegajosidade adira ao substrato, mas permaneça termoplástico e capaz de reação adicional, através da qual se produza uma pré-forma; e (2) contatar uma ou mais das pré-formas feitas na etapa (1) com uma resina-matriz compreendendo uma mistura de um copolímero em di-blocos de poli(óxido de etileno)-polietileno propileno (PEO-PEP) e pelo menos uma resina de poliéster insaturado ou resina de éster vinílico/epóxi curável em condições tais que o agente de pegajosidade e a resina-matriz curem, formando assim um compósito.

12. Revestimentos, caracterizados pelo fato de compreenderem

a composição conforme definida pela reivindicação 1.

13. Compósitos, caracterizados pelo fato de compreenderem a composição conforme definida pela reivindicação 1.

14. Laminados elétricos, caracterizados pelo fato de compreenderem a composição conforme definida pela reivindicação 1.

15. Cola de fibra de vidro, caracterizada pelo fato de compreender a composição conforme definida pela reivindicação 1.

16. Auxiliares de redução de brilho, caracterizados pelo fato de compreenderem a composição conforme definida pela reivindicação 1.

17. Encapsulantes, caracterizados pelo fato de compreenderem a composição conforme definida pela reivindicação 1.

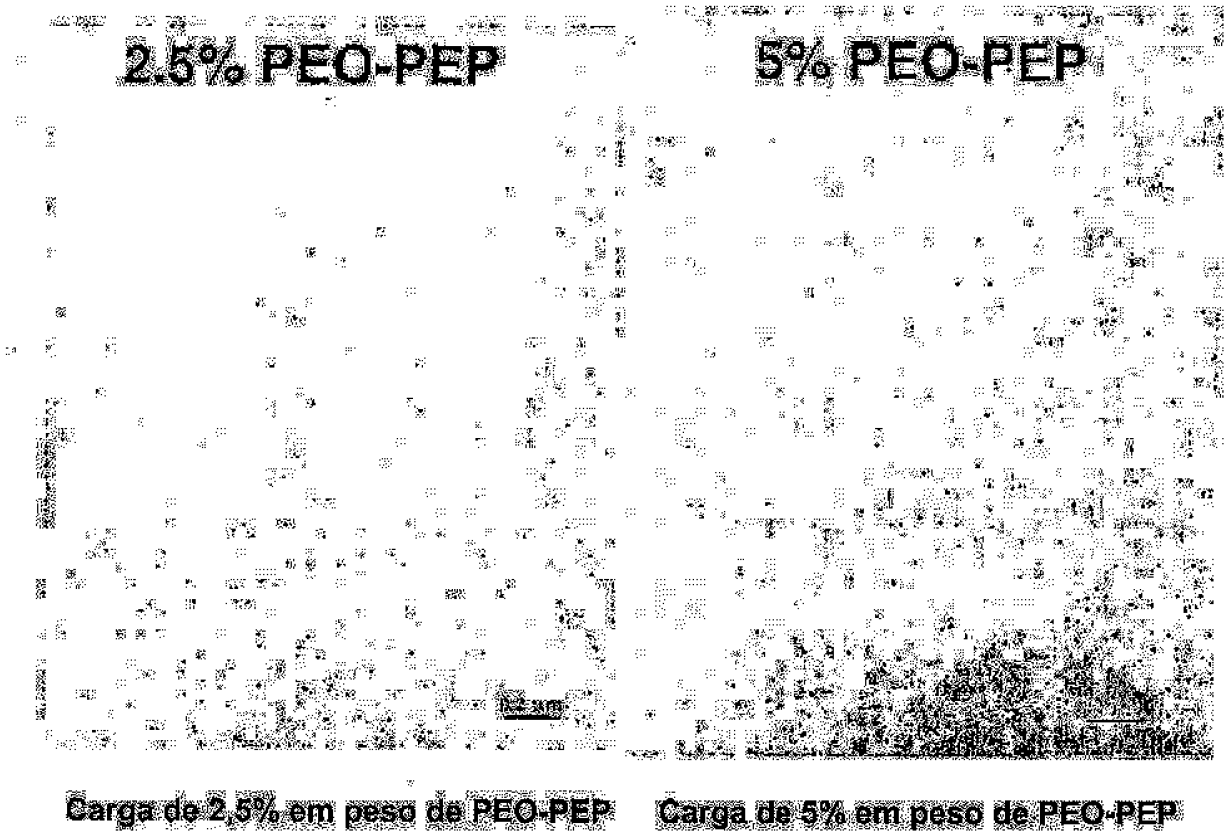


FIG.1

Micrógrafos eletrônicos de transmissão (TEM's) de morfologia de nano-estrutura bem dispersa em DERA KANE 411-350.

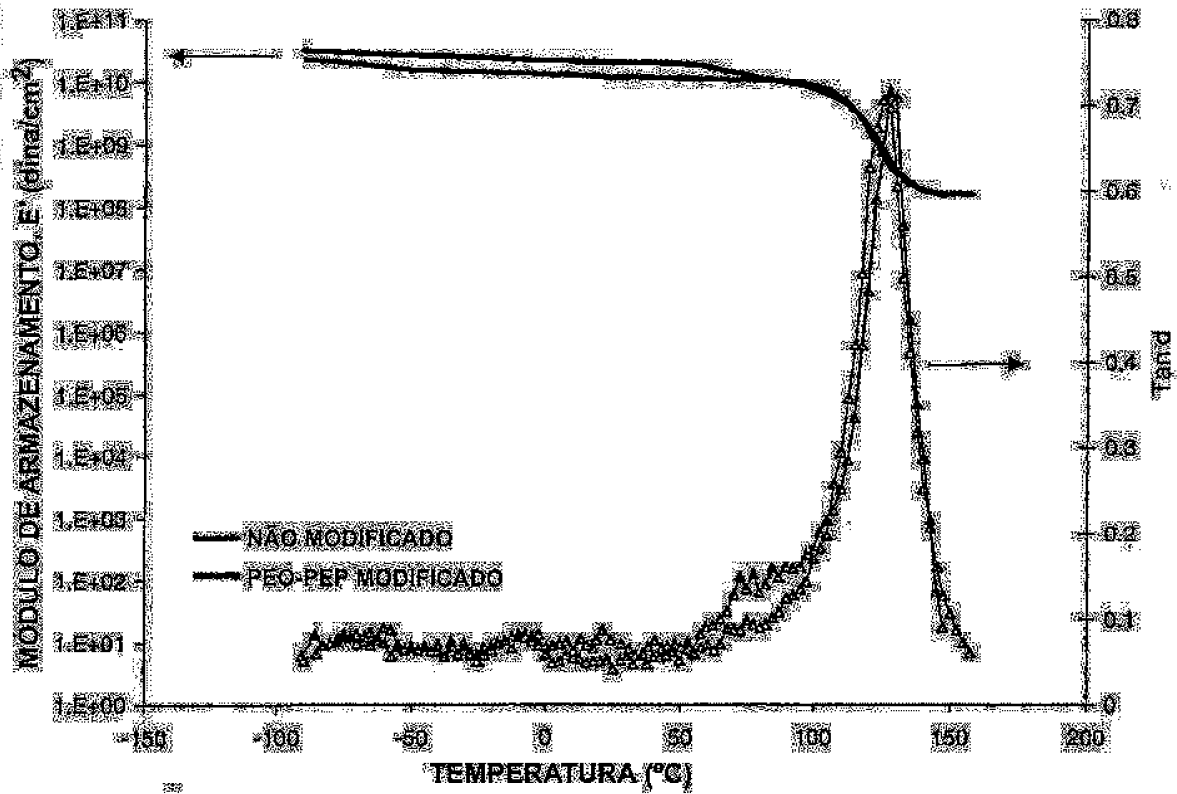


FIG.2

Resposta viscoelástica para películas de acrilato epóxi curadas por UV com e sem modificador de copolímero em bloco de PEO-PEP.

T_g permanece inalterada enquanto que o módulo diminui 40% a 25°C.

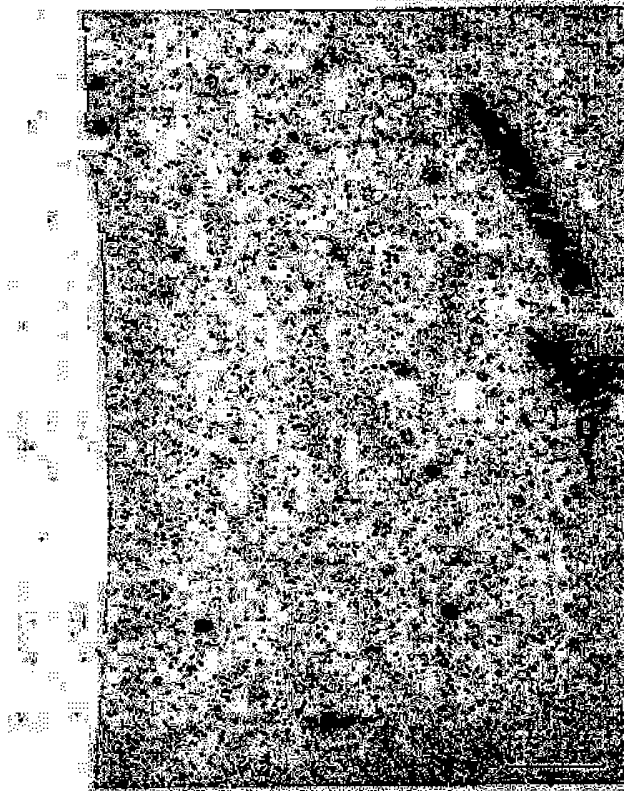


FIG.3

Micrográfico eletrônico de transmissão indicando a presença de arquitetura em nano-escala em partículas de acrilato epoxi curadas.

Nota-se também a presença de lacunas existentes em todas as aplicações de revestimento em pó. A seção de razão de aspecto elevada à direita, preta, indica a presença de enchimento.

RESUMO

"COMPOSIÇÃO, COMPÓSITO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO EM PÓ, PROCESSO PARA PREPARAR LAMINADOS, PROCESSO PARA PREPARAR COMPÓSITO, REVESTIMENTOS, LAMINADOS ELÉTRICOS, COLA DE FIBRA DE VIDRO, AUXILIARES DE REDUÇÃO DE BRILHO, ENCAPSULANTES"

Uma composição compreendendo (1) uma resina termofixável selecionada do grupo consistindo de uma resina epóxi, uma resina de éster de vinila/epóxi, uma resina de poliéster insaturado ou uma mistura das mesmas, e (2) um copolímero de bloco anfifílico disperso na resina termofixável; plásticos reforçados com fibra (FRP), revestimentos e compósitos preparados a partir da mesma; e métodos de preparar estes.