

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

(21) **PI0620846-0 A2**

(22) Data de Depósito: 28/11/2006
(43) Data da Publicação: 22/11/2011
(RPI 2133)



(51) *Int.Cl.:*
C08K 5/00

(54) Título: SISTEMAS INICIADORES PARA USO NA CURA DE RESINAS INSATURADAS, E COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E MÉTODO DE CURA DOS MESMOS

(30) Prioridade Unionista: 09/12/2005 US 60/748,930

(73) Titular(es): Albemarle Corporation

(72) Inventor(es): Wenfeng Kuang

(74) Procurador(es): Araripe & Associados

(86) Pedido Internacional: PCT US2006061344 de 28/11/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/067859 de 14/06/2007

(57) Resumo: SISTEMAS INICIADORES PARA USO NA CURA DE RESINAS INSATURADAS, E COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E MÉTODO DE CURA DOS MESMOS. Compostos de fósforo orgânico trivalentes são usados em combinação com aminas terciárias aromáticas promotoras de cura na cura iniciada por peróxido de resinas insaturadas curáveis tal como poliésteres de ligações cruzadas. A cura é conduzida na presença ou ausência de monômeros que possuem uma ligação dupla terminal. As velocidades de cura foram melhoradas pelo uso de tais combinações.

SISTEMAS INICIADORES PARA USO NA CURA DE RESINAS INSATURADAS, E COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E MÉTODO DE CURA DOS MESMOS

Fundamentos

5 O termo “poliéster”, como aqui usado, se refere de modo geral ao grupo das resinas sintéticas que são produtos da policondensação de ácidos dicarboxílicos com diidroxi álcoois. O termo “resina poliéster insaturada”, como aqui usado, designa uma resina alquilada tipo linear que possui insaturações de ligações duplas carbono-carbono na cadeia polimérica. Estes poliésteres insaturados podem ter ligações cruzadas e assim
10 curados por reação com monômeros tais como estireno ou dialilftalato, usualmente na presença de um peróxido para formar resinas insolúveis e infungíveis sem a formação de um sub-produto durante a reação de cura. Outros tipos de resinas poliméricas são também conhecidas que incluem insaturação de ligação dupla carbono-carbono na cadeia polimérica, e que também pode ter ligações cruzadas e curadas, tais como uretano
15 acrilatos, epóxi acrilatos, e similares. Conseqüentemente, como aqui usado, incluindo as reivindicações, o termo “resina insaturada curável” se usado no singular ou plural denota qualquer resina polimérica que contém insaturação de ligação dupla carbono-carbono que seja curável ou forme ligações cruzadas pelo uso de um catalisador peróxido. Exemplos não limitativos de uma resina insaturada curável inclui, mas não estão limitados a, pelo
20 menos uma resina poliéster insaturada, pelo menos um uretano acrilato, e pelo menos um epóxi acrilato.

Devido a sua versatilidade e efetividade de custos, resinas insaturadas curáveis possuem ampla utilidade comercial. Tais utilidades incluem, mas não se limitam a, laminação a baixa pressão, revestimentos duráveis e atraentes para concreto, alvenaria,
25 madeira, plástico, painéis de parede e metais; especialidades de resinas destinadas para mármore sintético, casco de embarcações, concreto polimérico, e similares.

Aminas terciárias aromáticas são amplamente utilizadas como promotores ou aceleradores de cura para resinas insaturadas curáveis na presença de iniciadores de peróxido. Aminas terciárias de exemplo, úteis como promotores de cura incluem, por
30 exemplo, N,N-dimetilanilina (DMA), N,N-dietilanilina (DEA), N-(2-hidroxietil)-N-metil

anilina, N-(2-hidroxietil)-N-etil anilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-m-toluidina, N-(2-hidroxietil)-N-[2-(2-hidroxietoxi)etilanilina, N,N-bis-(2-hidroxietil)-p-toluidina (HEPT) e N,N-dimetil-p-toluidina (DMPT). Contudo, velocidades de cura para estes tipos de compostos poderiam ser melhoradas, especialmente a temperaturas mais baixas, por exemplo, 25°C e abaixo.

Mais recentemente, uma classe de amins terciárias aromáticas exemplificadas por N-metil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina (MHPT), N-etil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina (EHPT), e N-metil-N-(2-hidroxipropil)-p-toluidina (2HPMT), foram encontrados fornecer curas relativamente rápidas a temperaturas abaixo de 25°C.

Ver por exemplo, as patentes US Nos. 6114470 e 6258894.

No entanto, ainda outras melhorias no desempenho da cura de amins terciárias aromáticas em geral e aquelas das patentes US Nos. 6114470 e/ou 6258894 em particular, seriam vantajosas, especialmente se velocidades de cura desejáveis de resinas insaturadas curáveis tais como resinas poliéster insaturadas poderiam ser alcançadas em temperaturas em torno de 20°C ou menos, enquanto mantém a capacidade de utilizar temperaturas elevadas em situações onde as operações de aquecimento são facilmente conduzidas.

Um outro problema existente na arte se refere ao fato de que em sistemas de cura com peróxido vários sais de metais pesados são utilizados de modo a produzir tempos de cura adequados. Como se sabe na arte, tais sais podem causar severos problemas de coloração. Por exemplo, um sal de metal comumente usado é naftenato de cobalto que resulta em polímeros curados que apresentam uma cor esverdeada escura indesejável. Outros metais de transição são também conhecidos por produzir coloração adversa nos produtos curados. Adicionalmente a formação de cor, um número destes sais de metais tendem a apresentar características de toxicidade indesejáveis. Também, alguns destes sais de metais tendem a causar a degradação oxidativa prematura dos produtos poliméricos curados. Assim, uma outra contribuição bem vinda à arte seria um sistema de cura que não requeresse o uso de tais sais de metais de modo a alcançar tempos de cura desejáveis.

A invenção é considerada possibilitar o alcance de tal melhoria nos desempenhos de cura e possibilitar a eliminação dos componentes de sais de metais das

misturas de cura.

Breve Resumo da Invenção

Em resumo, a presente invenção o desempenho de cura de aminas terciária aromática pelo emprego de pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente como um co-promotor. A presente invenção também fornece composições curáveis e métodos de cura capazes de velocidades aceleradas de cura. Com isto, a cura é geralmente compreendida envolver ligações cruzadas e possivelmente polimerização. Consequentemente, o termo “cura” como aqui usado engloba ligações cruzadas e/ou polimerização e se estende a todos tais mecanismos que ocorrem quando se unem os componentes usados na efetivação da cura buscada por esta invenção. Adicionalmente, esta invenção possibilita a eliminação dos componentes de sais de metais indesejáveis dos sistemas de cura.

Entre várias realizações desta invenção estão:

Uma composição iniciadora de cura com peróxido que compreende pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor.

Uma composição curável que compreende (i) pelo menos uma resina curável insaturada, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente; tal composição sendo curável sob a adição de um iniciador de peróxido.

Um método de cura de resinas poliméricas, cujo método compreende introduzir pelo menos um peróxido iniciador numa mistura curável compreendida de (i) pelo menos uma resina insaturada curável, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente e opcionalmente aquecendo a mistura resultante.

Um método de cura de resinas poliméricas, cujo método compreende formar uma mistura curável compreendida de (i) pelo menos uma resina insaturada curável, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação

dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente e (iv) pelo menos um iniciador peróxido, e opcionalmente aquecendo a mistura.

Uma composição curada formada pelos componentes que compreendem (i) 5 pelo menos uma resina insaturada curável, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente e (iv) pelo menos um iniciador peróxido.

Entre as várias vantagens desta invenção estão que as quantidades de aminas 10 terciárias aromáticas podem, em alguns casos, serem reduzidas, e que os resíduos de fósforo residual produzidos durante a cura podem fornecer proteção contra uma prematura degradação oxidativa.

Estas e outras realizações e características da presente invenção ficarão aparentes com a descrição seguinte e as reivindicações anexas.

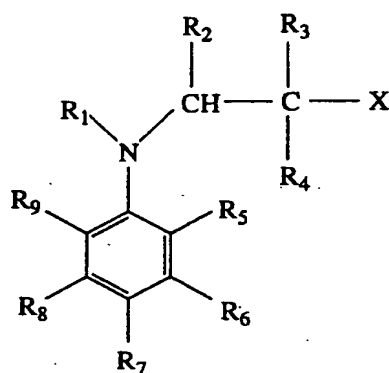
15 Descrição Mais Detalhada da Invenção

Amina Terciária Aromática Promotora de Cura

Uma ampla variedade de amina terciária aromática promotora de cura para uso com peróxidos conhecidas e relatadas na literatura, podem ser usadas na prática desta invenção. Exemplos não limitativos de tais compostos incluem N,N-dimetilanilina, N,N- 20 dietilanilina, N-(2-hidroxietyl)-N-metil anilina, N,N-bis-(2-hidroxietyl)-m-toluidina, N-(2-hidroxietyl)-N-[2-(2-hidroxietyl)etilanilina, N,N-bis-(2-hidroxietyl)-p-toluidina e N,N-dimetil-p-toluidina.

Um grupo de amina terciária aromática promotora de cura preferido é composto de N,N-dialquil-p-toluidinas em que cada grupo alquil contém 25 independentemente na faixa de 1 a cerca de 6 átomos de carbono. De tais compostos N,N-dietil-p-toluidina é um membro mais preferido do grupo, com N,N-dimetil-p-toluidina sendo um membro ainda mais preferido deste grupo.

Também preferido para uso nesta invenção estão as aminas terciárias aromáticas promotoras de cura de fórmula (I):



em que:

R₁ é um alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;

R₂ é H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; em que o dito alquil C₁ a C₆ ou ciclocalquil C₃ a C₆ é opcionalmente substituído na posição C₁ ou C₃,
 5 respectivamente, por X como definido abaixo;

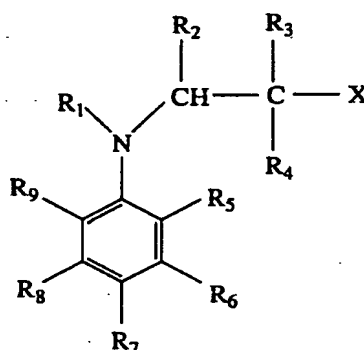
R₃ e R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;

R₅ e R₆, R₇, R₈ e R₉ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; e alcoxi C₁ a C₆; e

10 X é OH, OR₁, CN, OC(O)R₁, O[(CH₂)_mO]_nH ou O[(CH₂)_mO]_nR₁, em que m=1 a 6 e n=1 a 6, e em que R₁ é como acima definido.

Como aqui usado, o termo “alquil C₁ a C₆” se refere a alquil C₁ a C₆ linear ou ramificado, tal como metil, etil, propil, butil, isopropil, séc-butil e tert-butil, butil, pentil, isopentil, e hexil. O termo “ciclocalquil” como aqui usado se refere a alquil cíclico C₃ a C₆, tal como
 15 ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil e ciclohexil. O termo “alcoxi” como aqui usado se refere a alquil C₁ a C₆ linear ou ramificado oxigênio substituído, tal como metoxi, etoxi, propoxi, butoxi, isopropoxi, e t-butoxi.

Mais preferido para uso nesta invenção são os compostos de fórmula (I) em que:



R₁ é um metil ou etil;

R₂ é H ou hidroximetil;

R₃ ou R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, metil e etil;

5 R₅ e R₆, R₇, R₈ e R₉ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H e metil; e

X é OH ou O[(CH₂)_mO]_nH, em que m=2 e n=1 a 6.

Compostos de exemplo de fórmula (I) de acordo com a invenção incluem, mas não estão limitados a, N-metil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina (MHPT), N-etil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina (EHPT), e N-metil-N-(2-hidroxipropil)-p-toluidina (2HPMT).

Os compostos de amina terciária aromática promotora de cura usados de acordo com a invenção podem ser usados individualmente. Contudo, misturas destes podem também ser usadas.

Métodos para a síntese de compostos de fórmula (I) e métodos de uso destes como promotores de cura são estabelecidos na patente US Nos. 6114470 e 6258894. Por exemplo, a alquilação de uma N-alquil-p-toluidina apropriada com um óxido de 1,2-alquilenos fornece, por exemplo, um N-alquil-N-(2-hidroxialquil)-p-toluidina. Assim, MHPT pode ser preparado pela adição de um excesso molar de óxido de etileno a N-metil-p-toluidina e submetendo a mistura a condições suficientes para etoxilar o composto toluidina. A etoxilação pode ser realizada pelos métodos conhecidos na arte.

Os compostos de fórmula (I) podem também ser sintetizados por alquilação de um N-hidroxialquil-p-toluidina apropriado. Por exemplo, MHPT pode ser preparado

pela adição de formaldeído e hidrogênio a uma mistura de N-hidroxietil-p-toluidina e paládio sobre um catalisador de carbono sob condições apropriadas de temperatura e pressão, tal como a 120°C e 120 psig.

Fósforo Orgânico Trivalente Co-promotor de Cura

Na prática desta invenção qualquer um de uma variedade de compostos de fósforo orgânico trivalente podem ser usados como co-promotores de cura. Tais compostos incluem, mas não estão limitados a, triidrocarbíl fosfinas $(R)_3P$, triidrocarbíl fosfitos $(RO)_3P$, triidrocarbíl tritiofosfitos $(RS)_3P$, e triamidas hexaalquilfósforo $[(R^1R^2)N_3]P$, em que cada grupo R é, independentemente, um grupo hidrocarbíl são grupos univalentes feitos de átomos de carbono e hidrogênio e são estruturados como se, teoricamente, um átomo hidrogênio foi removido de um hidrocarboneto. Exemplos não limitativos de grupos de hidrocarbíl incluem alquil; cicloalquil; alquenil, cicloalquenil, alquinil, aril, aralquil, a.k.a. arilalquil tais como benzil; e grupos análogos em que um anel de um grupo cicloalquil, cicloalquenil, aril ou aralquil é substituído por pelo menos um grupo hidrocarbíl adicional, por exemplo, alquilocicloalquil, alquilocicloalquenil, alquilaril, a.k.a. alcaril, alquilaralquil, e grupos análogos deste tipo.

O número de átomos de carbono no grupo hidrocarbíl não é considerado crítico e assim pode ser de centenas ou mais, mas usualmente como artigos de comércio de cada grupo hidrocarbíl será tipicamente não mais do que cerca de 24 átomos de carbono. Uns poucos exemplos não limitativos destes compostos de fósforo orgânico trivalente incluem trietil fosfina, triisopropil fosfina, tributil fosfina, tridecil fosfina, trietil fosfíto, tributil fosfíto, triocil fosfíto, tri-2-etilhexil, fosfíto, trioleil fosfíto, tríciclopentil fosfíto, tríciclohexil fosfíto, tri(4-metilciclohexil)fosfíto, (ciclohexil)di(metil)fosfíto, trifeníl fosfíto, tri-o-tolil fosfíto, tri-m-tolil fosfíto, tri-p-tolil fosfíto, triolil fosfíto (mistura de isômeros), (cresil)di(feníl) fosfíto, di(cresil)(fenil) fosfíto, tribenzil fosfíto, tri-(p-metilbenzil) fosfíto, tri-(2-fenetil) fosfíto, trietil tritiofosfíto, tri(4-metilpentil) tritiofosfíto, trihexil tritiofosfíto, trilauril tritiofosfíto, tríciclopentil tritiofosfíto, trícicloheptil tritiofosfíto, tri(3-metilciclohexil) tritiofosfíto, di(ciclohexil)(metil) tritiofosfíto, trifeníl tritiofosfíto, tri-m-tolil tritiofosfíto, tritolil tritiofosfíto (mistura de isômeros), (cresil)di(feníl) tritiofosfíto, di(cresil)(fenil) tritiofosfíto, tribenzil hexametilfósforo

triamida, e hexaetilfósforo triamida.

Métodos de preparação de tais compostos de fósforo orgânico trivalente são conhecidos e relatados na literatura. Muitos de tais compostos estão disponíveis no mercado.

5 Propostas Usadas

Na prática desta invenção as proporções relativas de pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cor, e pelo menos composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor pode variar dependendo dos materiais específicos que são para ser usados ou estão para ser usados, e as condições sob as quais estes são para ser usados ou
10 estão sendo usados, De modo geral, contudo, a razão em peso de amina terciária aromática:composto de fósforo orgânico trivalente ficarão na faixa de cerca de 0,01:1 a cerca de 100:1, preferivelmente na faixa de cerca de 0,1:1 a cerca de 10:1, e mais preferencialmente na faixa de cerca de 0,2:1 a cerca de 5:1.

Os níveis de dosagem da amina terciária aromática e composto de fósforo
15 orgânico trivalente usado na formação de toda mistura de resinas insaturadas curáveis, amina terciária aromática promotora, e composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor ficarão tipicamente na faixa de cerca de 0,002 a cerca de 10% em peso, preferencialmente na faixa de cerca de 0,003 a cerca de 5% em peso, mais preferivelmente na faixa de cerca de 0,01 a cerca de 5% em peso, e ainda mais
20 preferivelmente na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 0,5% em peso de compostos de fósforo orgânico trivalente co-promotor, estas porcentagens em peso sendo baseadas no peso das resinas insaturadas curáveis.

Na formação de todas as misturas de resinas insaturadas curáveis, amina terciária aromática promotora, e composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor,
25 estes componentes podem ser misturados em qualquer ordem e adicionados tanto individualmente ou em qualquer sub-combinação. É preferido usar uma composição pré-formada iniciadora de cura de peróxido desta invenção que, como acima mencionado, compreende pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor. O uso de tal composição pré-
30 formada na mistura minimiza a probabilidade de erros na mistura e facilita a operação de

mistura.

Tipicamente o iniciador de peróxido é introduzido com um componente final.

Resina Insaturada Curável

5 Esta invenção é aplicável a qualquer resina polimérica que contém insaturação de ligação dupla carbono-carbono e que seja curável ou forme ligações cruzadas pelo uso de um catalisador peróxido. Exemplos não limitativos de resinas curáveis insaturadas incluem, mas não estão limitados a, um ou uma mistura de mais do que uma resina poliéster insaturada, um ou uma mistura de mais do que um uretano
10 acrilato, um ou uma mistura de mais do que um epóxi acrilato. Mistura de diferentes tipos de tais resinas curáveis também podem ser curadas segundo esta invenção.

Resinas de poliéster insaturadas curáveis incluem resinas de poliéster insaturadas convencionais conhecidas na arte. Assim, os poliésteres insaturados podem ser obtidos pela reação de aproximadamente quantidades equivalentes de um álcool
15 polivalente tal como etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, trimetileno glicol, propileno glicol, pentaeritritol, e outros dióis ou polióis com um ácido carboxílico dibásico insaturado ou anidrido carboxílico tal como ácido maléico, anidrido maléico, ácido fumárico, ácido itacônico, ou ácido citracônico. Estes ácidos ou anidridos carboxílicos dibásicos insaturados são frequentemente usados em combinação com ácidos
20 ou anidridos dicarboxílicos alifáticos saturados e/ou aromáticos derivados destes, tais como ácido ftálico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetracloroftálico, ácido malônico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido tartárico e similares.

Resinas de poliéster insaturadas curáveis contendo grupos vinil ou grupos vinilidenos podem ser obtidos por policondensação de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-
25 insaturados tais como ácido acrílico ou metacrílico, com álcoois mono-, di- ou poliídricos. Álcoois de exemplo incluem metanol, etanol, isopopropanol, ciclohexanol, fenol, etileno glicol, propileno glicol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-beta-hidroxietiloxi-fenil)propano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-beta-hidroxietiloxi-fenil)propano, pentaeritritol e
30 dímeros destes, propano trimetol e um glicerol, e os dióis ou polióis complexos.

Poliésteres insaturados contendo grupos vinil ou grupos vinilideno também podem ser obtidos pela reação de ácidos monocarboxílicos alfa, beta-insaturados com compostos contendo grupos epóxi, tais como bisfenol A bis(glicidil éter).

Além disso, as resinas poliéster insaturadas curáveis desta invenção podem
5 ser dissolvidas em monômeros copolimerizáveis com o poliéster, cujos monômeros contêm um ou mais ligações dupla carbono-carbono. Exemplos de tais monômeros são estireno, tolueno vinil, metilmetacrilato, etilenoglicolmetacrilato, e vários outros monômeros conhecidos, como são conhecidos por aqueles versados na arte. As soluções preferidas para uso nesta invenção são aquelas que contêm de cerca de 70 a 50 por cento
10 em peso de poliéster insaturado e 30 a 50 por cento em peso de monômeros copolimerizáveis. Estireno é um monômero copolimerizável preferido para estes sistemas de resina insaturada curável.

Um outro tipo de resina insaturada curável que pode ser curada segundo esta invenção incluem resinas poliuretano acrilato convencionais conhecidas na arte. O
15 poliuretano insaturado pode ser obtido pela reação de um poliisocianato, tais como diisocianato tolueno, diisocianato difenilmetano, diisocianato hexametileno, e similares, com um composto apropriado contendo pelo menos dois átomos de hidrogênio ativo, tal como um poliol ou uma poliamina. Polióis de exemplo incluem etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, trimetileno glicol, propileno glicol, pentaeritritol e outros dióis ou
20 polióis. Polímeros de uretano podem ser usados na forma de homopolímeros ou, mais preferivelmente, com vários outros monômeros que podem ser copolimerizados com estes.; Por exemplo, polímeros de uretano podem ser preparados pela reação de qualquer um de uma variedade de comonômeros acrílicos, tais como ácidos acrílico e metacrílico, e suas amidas, ésteres, sais e nitrilas correspondentes, com a resina poliuretano.
25 Particularmente, comonômeros adequados para tais polímeros são metil metacrilato, etil acrilato e acrilonitrila.

Ainda um outro tipo de exemplo de resinas insaturadas curáveis que podem ser curados segundo esta invenção incluem resinas epóxi insaturadas conhecidas na arte. Resinas epóxi insaturadas podem ser obtidas pela reação de um grupo epóxido (forma
30 resultante da união de um átomo de oxigênio com dois outros átomos, usualmente

carbono), tal como epíclorohidrina, poliolefinas oxidadas, por exemplo, óxido de etileno, com um álcool alifático ou aromático tal como bisfenol-A, glicerol, etc. Assim como com as resinas insaturadas curáveis descritas acima, as resinas epóxi podem ser usadas na forma de homopolímeros ou copolímeros com vários outros comonômeros que podem ser reagidos com estes, incluindo vários monômeros acrílicos, tais como ácidos acrílico e metacrílico, e suas amidas, ésteres, sais e nitritos correspondentes.

Outros Componentes

Outros componentes podem ser usados (A) nas composições iniciadoras de cura de peróxido desta invenção, isto é, as composições que compreendem pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente co-promotor; (B) nas composições de ligações cruzadas desta invenção, isto é, as composições que são curáveis sob a adição a esta de um peróxido iniciador e que compreende (i) pelo menos uma resina insaturada curável (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente; e nos métodos desta invenção para cura das resinas poliméricas.

Inibidores de oxidação são de um tipo de componente opcional para uso nas composições desta invenção. Uns poucos exemplos não limitativos de inibidores de oxidação preferidos incluem pentaeritritol tetracis[3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)benzeno, octadecil-3-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propionato], 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzil)benzeno-1,3,5-triazina-2,4(1H,3H,5H)triona, tris(2,4-di-tert-butilfenil)fosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenol)pentaeritritol difosfito, e antioxidantes similares que são úteis em materiais poliméricos. Muitos de tais antioxidantes que incluem aqueles exemplificados são disponíveis como artigos de comércio.

Inibidores de polimerização, que tipicamente são tipo-quinolina, tipo-nitroso, tipo-fenólico ou tipo-amina são um outro tipo de componente opcional que pode ser usado nas composições desta invenção. Uns poucos exemplos não limitativos de inibidores de polimerização adequados incluem hidroquinona, éter monoetil hidroquinona, quinona, e p-tert-butil-catecol.

Entre outros componentes que podem ser usados incluem: promotores de adesão, que podem ser qualquer um de uma variedade de substâncias aniônicas, catiônicas ou não iônicas tal como, por exemplo, ácido acrílico, lauril metacrilato, óleo de girassol, óleo da China e resinas alquiladas; enchimentos, tais como por exemplo, talco, argilas, esferas ou micro-esferas de vidro, volastonite, caulim, giz, caulim calcinado, e partículas poliméricas; agentes de reforço, tal como, por exemplo, fibras de vidro, fibras de carbono, cristais capilares metálicos, fibras poliméricas, fibras de titanato de potássio, e manta de vidro; e/ou pigmentos ou corantes.

Enquanto desnecessário, outros agentes de cura tais como agentes de cura de sais de metais tais como, por exemplo, sais de metais de transição tais como sais orgânicos de cobalto, zinco, manganês, ferro, níquel ou titânio podem ser usados, se desejado. Contudo, desde que um número de tais sais podem causar problemas tais como problemas de cor e toxicidade, seus usos na prática desta invenção, enquanto permissível, são preferencialmente evitados.

Iniciadores Peróxidos

Os iniciadores peróxido de polimerização ou copolimerização que podem ser usados nas composições curáveis desta invenção, e nos métodos desta invenção para a cura das resinas poliméricas, são peróxidos dos tipos comumente utilizados para esta proposta. Muitos estão comercialmente disponíveis. Exemplos ilustrativos de peróxidos adequados, incluem, mas não estão limitados a, peróxido de hidrogênio, os peróxidos de cetona, tais como peróxido de acetilacetona, peróxido de metiletilcetona, peróxido de ciclohexanona e peróxido de metilisobutilcetona; os peróxidos de diacil, tais como peróxido de benzoíla, peróxido de lauroil, peróxido de isobutiril, peróxido de acetil, peróxido de 2,4-diclorobenzoil, peróxido de ácido succínico, peróxido de decanoil, peróxido de diisononanoil; os perésteres, tais como hexanoato de tert-butil peróxido-2-etil; os percetais, tais como 1,1-ditert-butilperóxi-3,3,5-trimetil ciclohexano e peróxidos de dialquil, tais como 1,3-bis(tert-butilperoxiisopropil)benzeno. Os peróxidos de diacil, e particularmente peróxido de benzoíla são os iniciadores preferidos. Os iniciadores são utilizados em quantidades conhecidas na arte, por exemplo, para iniciadores de peróxido, na faixa de cerca de 0,05 a cerca de 10% em peso e preferivelmente na faixa de cerca de

0,5 e cerca de 10% em peso, com base no peso da resina insaturada curável.

A presente invenção será melhor ilustrada com os exemplos não limitativos seguintes, em que nas tabelas as quantidades são expressas em gramas (g) e tempos de cura são expressos em horas (hs) ou minutos (min.) e segundos (seg.).

5 Exemplos 1-3

Nestes experimentos, três diferentes compostos de fósforo foram utilizados em combinação com N-metil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina (MHPT) na cura de uma resina poliéster curável da Bondo Corporation (stock no. 100219). As curas foram conduzidas a 77°F (25°C) usando peróxido de metiletilcetona (MEKP). Numa corrida controle,
10 nenhum co-promotor foi utilizado. Os materiais testados e resultados obtidos estão resumidos na tabela 1.

Tabela 1

	Controle	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3
Resina	9,7g	9,6g	9,6g	9,6g
MHPT	0,1g	0,1g	0,1g	0,1g
MEKP	0,2g	0,2g	0,2g	0,2g
Trifenil fosfina		0,1g		
Trifenil fosfito			0,1g	
Triisopropil fosfito				0,1g
Tempo de gelificação	Sem cura	10min. E 50seg.	30 min.	27 min.

Exemplo 4

Os procedimentos do exemplo 3 foram repetidos utilizando uma
15 concentração menor de triisopropil fosfito com MHPT. Neste exemplo, peróxido de benzoíla (BPO) foi usado como o iniciador peróxido em ambos exemplos 4 e a corrida controle. Os resultados estão resumidos na tabela 2.

Tabela 2

	Controle	Exemplo 4
Resina	9,95g	9,99g

MHPT	0,01g	0,01g
BPO	0,2g	0,2g
Triisopropil fosfito	---	0,04g
Tempo de gelificação	4 min & 42 seg.	3 min & 40 seg.

Exemplos 5 e 6

Os procedimentos do exemplo 4 foram repetidos utilizando dois diferentes compostos de fósforo orgânico trivalente, junto com uma corrida controle. Neste exemplo, os compostos de fósforo utilizados foram triamida de hexametilfósforo e trilaúril tritiofosfito (TLTP), e o peróxido foi peróxido de metiletilcetona (MEKP). As composições testadas e os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.

Tabela 3

	Controle	Exemplo 5	Exemplo 6
Resina	9,88g	9,88g	9,93g
MHPT	0,07g	0,07g	0,07g
MEKP	0,2g	0,2g	0,2g
Triamida de hexametilfósforo		0,05g	
Trilaúril tritiofosfito			0,05g
Tempo de gelificação	Sem cura em 2 dias	5 hs	29 min & 14 seg.

Deve-se compreender que os ingredientes referidos pelo nome ou fórmula química em qualquer lugar deste relatório descritivo ou reivindicações deste, se referidos no singular ou plural são identificados como eles existiam antes de entrar em contato com uma outra substância referida pelo nome químico ou tipo químico (por exemplo, um outro reagente, um solvente, um diluente, ou etc.). Não importa que mudanças, transformações e/ou reações químicas preliminares, se alguma, ocorrem na mistura ou solução ou meio de reação resultante em que tais mudanças, transformações e/ou reações são o resultado natural de colocar os reagentes e/ou componentes especificados sob as condições especificadas, por conseguinte desta revelação. Assim os reagentes e outros materiais são

identificados como ingredientes a serem colocados juntos com a realização de uma reação química desejada ou na formação de uma mistura a ser usada na condução de uma reação desejada. Também, embora as reivindicações aqui possam se referir a substâncias, componentes e/ou ingredientes no tempo presente (“compreende”, “é”, etc.), a referência
5 é a substância ou ingrediente como este existia no momento justamente antes este ter sido misturado primeiro, com uma ou mais de outras substâncias ou ingredientes de acordo com a presente revelação. O fato de que a substância ou ingrediente pode ter perdido sua identidade original através de uma reação ou transformação química ou suposição ou formação complexa de algumas outras formas químicas durante o curso de tais operações
10 de contato ou mistura, é assim totalmente imaterial para uma compreensão e apreciação acurada desta revelação e reivindicações. Nenhuma referência a um ingrediente pelo nome ou fórmula química exclui a possibilidade de que durante a própria reação desejada, um ingrediente se transforme em um ou mais intermediários transitórios que na realidade entram ou de outro modo participam da reação. Em resumo, nenhuma representação é
15 feita ou é par ser inferida que os ingrediente nomeados devem participar da reação enquanto em sua composição, estrutura ou forma química original.

Cada e toda patente ou outra publicação ou documento publicado referido em qualquer parte deste relatório descritivo é incorporada no todo nesta revelação por referência, como completamente estabelecido aqui.

20 Exceto como pode ser expressamente de outro modo indicado, o artigo “um” ou “uma” se e como aqui usado não é pretendido para limitar, e não seria construído como limitante, uma reivindicação a um único elemento ao qual o artigo se refere. Mais do que isso, o artigo “um” ou “uma” se e conforme aqui utilizado é pretendido cobrir um ou mais de tais elementos, a menos que o texto expressamente
25 indique de outro modo.

Esta invenção é capaz de considerável variação na sua prática. Deste modo, a descrição anterior não é pretendida para limitar, e não seria construída como limitante, a invenção as exemplificações particulares aqui apresentadas.

REIVINDICAÇÕES:

1. Composição de peróxido iniciadora de cura **CARACTERIZADA** por compreender pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente.

5 2. Composição de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por pelo menos um do dito composto de fósforo orgânico trivalente ser (a) pelo menos uma triidrocarbilsfosfina, (b) pelo menos um triidrocarbils fosfito, (c) pelo menos um triidrocarbils tritiolfosfito, (d) pelo menos uma triamida de hexalaquilsfósforo, ou (e) uma mistura de qualquer dois ou mais de (a), (b), (c), e (d).

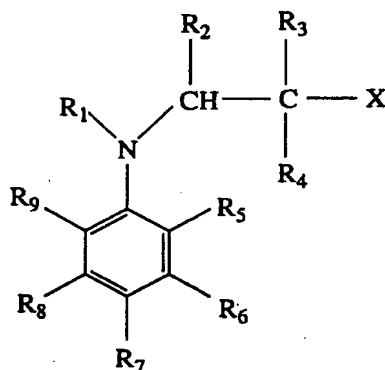
10 3. Composição curável, **CARACTERIZADA** por compreender (i) pelo menos uma resina curável insaturada, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente; tal composição sendo curável sob a adição de um iniciador de peróxido.

15 4. Método de cura de resinas poliméricas, **CARACTERIZADO** pelo método compreender a introdução de pelo menos um iniciador de peróxido numa mistura curável que compreende (i) pelo menos uma resina insaturada curável, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto
20 de fósforo orgânico trivalente e opcionalmente aquecendo a mistura resultante.

 5. Método de cura de resinas poliméricas,, **CARACTERIZADO** pelo método compreender a formação de uma mistura curável que compreende (i) pelo menos uma resina insaturada curável, opcionalmente na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática
25 promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente e (iv) pelo menos um iniciador peróxido, e opcionalmente aquecer a mistura.

 6. Método de acordo com as reivindicações 4 ou 5, **CARACTERIZADO** pelo dito composto de fósforo orgânico trivalente ser pelo menos uma triidrocarbilsfosfina, pelo menos um triidrocarbils fosfito, pelo menos um triidrocarbils tritiolfosfito, ou pelo
30 menos uma triamida de hexalaquilsfósforo.

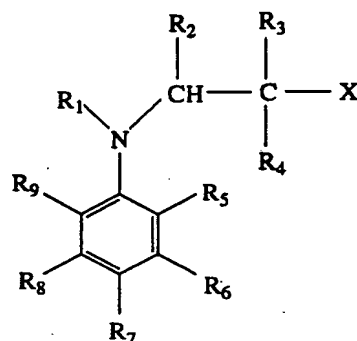
7. Método de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADO por pelo menos uma da dita amina terciária aromática promotora de cura ser um composto da fórmula:



em que:

- 5 - R₁ é um alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;
- R₂ é H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; em que o dito alquil C₁ a C₆ ou ciclocalquil C₃ a C₆ é opcionalmente substituído na posição C₁ ou C₃, respectivamente, por X como definido abaixo;
- R₃ e R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil
- 10 de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;
- R₅ e R₆, R₇, R₈ e R₉ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; e alcoxi C₁ a C₆; e
- X é OH, OR₁, CN, OC(O)R₁, O[(CH₂)_mO]_nH ou O[(CH₂)_mO]_nR₁, em que m=1 a 6 e n=1 a 6, e em que R₁ é como acima definido.

15 8. Composição de acordo com a reivindicação 5, CARACTERIZADA pela dita fórmula:



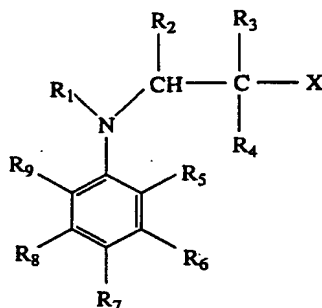
- R₁ é um metil ou etil;
- R₂ é H ou hidroximetil;
- R₃ ou R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, metil e etil;
- 5 - R₅ e R₆, R₇, R₈ e R₉ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H e metil; e
- X é OH ou O[(CH₂)_mO]_nH, em que m=2 e n=1 a 6.

9. Método de acordo com as reivindicações 4 a 8, **CARACTERIZADO** pela dita mistura curável incluir pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal.

10. Método de acordo com as reivindicações 4 a 8, **CARACTERIZADO** pela dita mistura curável ser desprovida de qualquer monômero que possui uma ligação dupla terminal.

11. Composição curada, **CARACTERIZADA** por ser formada a partir dos componentes que compreendem (i) pelo menos uma resina insaturada curável, (ii) pelo menos uma amina terciária aromática promotora de cura, e (iii) pelo menos um composto de fósforo orgânico trivalente e (iv) pelo menos um iniciador peróxido, em que opcionalmente (i) é curado na presença de pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal.

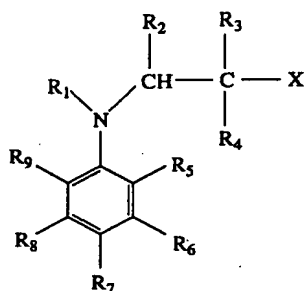
12. Composição de acordo com as reivindicações 1 a 3 ou 11, **CARACTERIZADA** por pelo menos uma da dita amina terciária aromática promotora de cura ser um composto da fórmula:



em que:

- R₁ é um alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;
- R₂ é H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; em que o dito alquil C₁ a C₆ ou ciclocalquil C₃ a C₆ é opcionalmente substituído na posição C₁ ou C₃,
5 respectivamente, por X como definido abaixo;
- R₃ e R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆;
- R₃ e R₆, R₇, R₈ e R₉ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, alquil de C₁ a C₆ linear ou ramificado ou ciclocalquil C₃ a C₆; e alcoxi C₁ a C₆; e
10 - X é OH, OR₁, CN, OC(O)R₁, O[(CH₂)_mO]_nH ou O[(CH₂)_mO]_nR₁, em que m=1 a 6 e n=1 a 6, e em que R₁ é como acima definido.

13. Composição de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADA pela dita fórmula:



- R₁ é um metil ou etil;
- 15 - R₂ é H ou hidroximetil;
- R₃ ou R₄ são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H, metil

e etil;

- R_3 e R_6 , R_7 , R_8 e R_9 são cada um independentemente selecionados do grupo que consiste de H e metil; e

- X é OH ou $O[(CH_2)_mO]_nH$, em que $m=2$ e $n=1$ a 6.

5 14. Composição de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADA** por pelo menos uma dita amina terciária aromática promotora de cura ser pelo menos uma amina terciária aromática selecionada a partir de N-metil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina, N-etil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina e N-metil-N-(2-hidroxipropil)-p-toluidina, e em que pelo menos um do dito composto de fósforo orgânico ser pelo menos um composto selecionado
10 a partir de triaril fosfinas, triaril fosfitos, trialquil fosfitos, trialquil tritiofosfitos, e triamidas de hexaalquilfósforo.

 15. Composição de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADA** por pelo menos uma dita amina terciária aromática promotora de cura ser N-metil-N-(2-hidroxietil)-p-toluidina.

15 16. Composição de acordo com as reivindicações 3, ou 11 a 15, **CARACTERIZADA** pela dita composição ser curada com pelo menos uma da dita amina terciária aromática que é misturada com pelo menos um monômero que possui uma ligação dupla terminal.

 17. Composição de acordo com as reivindicações 3, ou 11 a 15,
20 **CARACTERIZADA** pela dita composição ser curada na ausência de qualquer monômero que possui uma ligação dupla terminal.

RESUMO**"SISTEMAS INICIADORES PARA USO NA CURA DE RESINAS INSATURADAS, E COMPOSIÇÕES CURÁVEIS E MÉTODO DE CURA DOS MESMOS"**

- 5 Compostos de fósforo orgânico trivalentes são usados em combinação com aminas terciárias aromáticas promotoras de cura na cura iniciada por peróxido de resinas insaturadas curáveis tal como poliésteres de ligações cruzadas. A cura é conduzida na presença ou ausência de monômeros que possuem uma ligação dupla terminal. As velocidades de cura foram melhoradas pelo uso de tais combinações.