



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

(11) PI 0905387-5 B1



(22) Data do Depósito: 05/01/2009

(45) Data de Concessão: 06/08/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO CURÁVEL E RESINA TERMOFIXA ENRIJECIDA

(51) Int.Cl.: C08G 59/42.

(30) Prioridade Unionista: 08/01/2008 US 61/019,788.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): JEFF REYNOLDS; RAJESH H. TURAKHIA; GEORGE CHENNAKATTU JACOB; MARTY J. NULL.

(86) Pedido PCT: PCT US2009030096 de 05/01/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/089145 de 16/07/2009

(85) Data do Início da Fase Nacional: 29/06/2010

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO CURÁVEL E RESINA TERMOFIXA ENRIJECIDA Uma resina termofixa, incluindo o produto de reação de: (a) uma mistura de resinas epóxi incluindo pelo menos uma resina epóxi cicloalifática; (b) um endurecedor de anidrido cicloalifático; e (c) um catalisador; sendo que o produto de reação tem uma temperatura de transição vítrea maior ou igual a 210° C. Divulga-se também um processo para formar uma resina termofixa incluindo: (I) misturar duas ou mais resinas epóxi e um endurecedor de anidrido cicloalifático para formar uma composição curável, sendo que as resinas epóxi incluem pelo menos uma resina epóxi cicloalifática; (II) curar termicamente a composição curável numa temperatura de pelo menos 150°C para resultar numa resina termofixa tendo uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 210°C. Tais composições curáveis podem incluir: de 35 a 65 por cento em peso de uma mistura de resinas epóxi tendo pelo menos uma resina epóxi cicloalifática; de 35 a 65 por cento em peso de um endurecedor de anidrido cicloalifático; e de mais que 0 a 10 por cento em peso de um catalisador.

"COMPOSIÇÃO CURÁVEL E RESINA TERMOFIXA ENRIJECIDA"

Histórico da divulgação

Campo da divulgação

[001] De modo geral, as incorporações aqui divulgadas referem-se a composições curáveis e resinas termofixas formadas por tais composições curáveis. As composições curáveis podem, por exemplo, incluir uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas ou uma mistura de (a) uma resina epóxi cicloalifática; (b) uma ou mais de uma resina cicloalifática flexibilizada, uma resina novolac fenólica epóxi, uma resina novolac bisfenol A epóxi, uma resina epóxi multifuncional, uma resina epóxi a base de bisfenol A ou de bisfenol F, e um poliéter poliol, (c) um catalisador, e (d) um ou mais endurecedores de anidrido cicloalifático. Os endurecedores usados nas composições curáveis podem incluir anidridos cicloalifáticos.

Histórico da invenção

[002] Resinas epóxi são uma das resinas de engenharia mais amplamente usadas, e são bem conhecidas por seu uso em compósitos com fibras de alta resistência. As resinas epóxi formam uma rede vítrea, exibem excelente resistência à corrosão e solventes, boa aderência, temperaturas de transição vítrea razoavelmente elevadas, e adequadas propriedades elétricas. Infelizmente, resinas epóxi vítreas reticuladas com temperaturas de transição vítrea relativamente elevadas ($>100^{\circ}\text{C}$) são quebradiças. A resistência ao impacto inferior de resinas epóxi de temperatura de transição vítrea elevada limita o uso de epóxios como materiais estruturais e em compósitos.

[003] A resistência ao impacto, tenacidade à fratura,

ductibilidade, assim como a maioria das outras propriedades físicas de resinas epóxi reticuladas pode ser controlada pela estrutura química e pela razão da resina epóxi e do endurecedor, por quaisquer cargas macroscópicas adicionadas, agentes de têmpera, e outros aditivos, e pelas condições de cura usadas. Exigências de desempenho típicas de resinas termofixas, incluindo epóxis, incluem um elevado ponto de amolecimento ($>200^{\circ}\text{C}$), baixa inflamabilidade, resistência hidrolítica, resistência química e a solventes, e rigidez dielétrica.

[004] Variam os critérios de desempenho para as composições durante armazenamento, cura, e para as resinas termofixas formadas de epóxis. Em algumas indústrias, pode ser aceitável uma resina de cura lenta, tal como onde a resina cura num extenso período de tempo de horas ou dias. Entretanto, outros usos requerem que as composições de epóxi curáveis tenham uma elevada reatividade, curando somente após uma breve exposição a temperaturas elevadas. Infelizmente, a elevada reatividade conduz, frequentemente, a uma ou mais propriedades indesejadas na resina termofixa resultante.

[005] Portanto, há necessidade de composições de epóxi tendo uma viscosidade relativamente baixa e uma reatividade relativamente elevada, e onde a resina termofixa resultante tenha um bom balanço de uma temperatura de transição vítrea elevada, resistência à tração, módulo de tração, e propriedades de elongação.

Sumário da divulgação

[006] Num aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a uma resina termofixa, incluindo o produto de reação de: uma mistura de resinas epóxi compreendendo pelo menos uma

resina epóxi cicloalifática, um endurecedor de anidrido cicloalifático, e um catalisador; sendo que o produto de reação tem uma temperatura de transição vítrea maior ou igual a 210°C, medida por DSC ou DMTA.

[007] Noutro aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a um processo para formar uma composição curável, incluindo misturar uma mistura de resinas epóxi, um catalisador, e um endurecedor de anidrido cicloalifático para formar uma composição curável, sendo que a mistura de resinas epóxi compreende pelo menos uma resina epóxi cicloalifática.

[008] Noutro aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a um processo para formar uma resina termofixa, incluindo: misturar duas ou mais resinas epóxi e um endurecedor de anidrido cicloalifático para formar uma composição curável, sendo que as duas ou mais resinas epóxi incluem pelo menos uma resina epóxi cicloalifática; curar termicamente a composição curável numa temperatura de pelo menos 150°C para resultar numa resina termofixa tendo uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 210°C, medida por DSC ou DMTA.

[009] Noutro aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a composições curáveis incluindo de 35 a 65 por cento em peso de uma mistura de resinas epóxi, sendo que a mistura de resinas epóxi compreende pelo menos uma resina epóxi cicloalifática; de 35 a 65 por cento em peso de um endurecedor de anidrido cicloalifático; e de mais que 0 a 10 por cento em peso de um catalisador; sendo que as porcentagens em peso dadas baseiam-se no peso combinado da mistura de resinas epóxi e do endurecedor.

[010] Noutro aspecto, incorporações aqui divulgadas

referem-se a compósitos e outros artigos de uso final formados por composições curáveis e resinas termofixas aqui descritas.

[011] Outros aspectos e vantagens tornar-se-ão evidentes a partir da descrição seguinte e das reivindicações anexas.

Descrição detalhada

[012] Num aspecto, incorporações aqui divulgadas referem-se a composições curáveis e resinas termofixas formadas com tais composições curáveis. As composições curáveis podem incluir, por exemplo, uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas. Os endurecedores usados nas composições curáveis podem incluir, por exemplo, anidridos cicloalifáticos. Numa família de incorporações, as composições curáveis aqui divulgadas podem incluir uma mistura de (a) uma resina epóxi cicloalifática; (b) uma ou mais de uma resina cicloalifática flexibilizada, uma resina novolac fenólica epóxi, uma resina novolac bisfenol A epóxi, uma resina epóxi multifuncional, uma resina epóxi a base de bisfenol A ou de bisfenol F, e um poliéter poliol; (c) um catalisador; e um ou mais endurecedores de anidridos cicloalifáticos.

[013] Tais composições podem exibir baixas viscosidades e elevada reatividade, apropriadas para uso em compósitos e aplicações de revestimentos. Após cura, tal como uma cura térmica, as resinas termofixas resultantes podem ter um bom balanço de propriedades físicas, incluindo uma elevada temperatura de transição vítrea, uma elevada resistência à tração, um elevado módulo de tração, e uma elevada elongação na ruptura.

[014] As composições curáveis aqui descritas, formadas de

uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas ou de uma mistura de (a) uma resina epóxi cicloalifática; (b) uma ou mais de uma resina cicloalifática flexibilizada, uma resina novolac fenólica epóxi, uma resina novolac bisfenol A epóxi, uma resina epóxi multifuncional, uma resina epóxi a base de bisfenol A ou de bisfenol F, e um poliéter poliol; (c) um catalisador; e um ou mais endurecedores de anidridos cicloalifáticos, podem ter, em algumas incorporações, uma viscosidade menor que cerca de 10000 mPa-s (ASTM D-445 a 25°C). Em outras incorporações, as composições curáveis aqui divulgadas podem ter uma viscosidade menor que cerca de 7500 mPa-s; em outras incorporações, menor que cerca de 5000 mPa-s; em outras incorporações, menor que cerca de 2500 mPa-s; em outras incorporações, menor que cerca de 1750 mPa-s; e em ainda outras incorporações, menor que cerca de 1000 mPa-s.

[015] As resinas termofixas aqui divulgadas podem ter, em algumas incorporações, uma temperatura de transição vítrea (T_g) de pelo menos 210°C, medida por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou por análise termodinâmico-mecânica (DMTA, de acordo com ASTM D5045). Em outras incorporações, as resinas termofixas aqui divulgadas podem ter uma temperatura de transição vítrea de pelo menos 215°C; em outras incorporações, de pelo menos 220°C; em outras incorporações, de pelo menos 222°C; em outras incorporações, de pelo menos 223°C; em outras incorporações, de pelo menos 224°C; em outras incorporações, de pelo menos 225°C; e em ainda outras incorporações de pelo menos 226°C.

[016] A mensuração da temperatura de transição vítrea por DSC pode ser executada, por exemplo, usando um DSC Q100 de T.A. Instruments, ajustado para varreduras de 10°C/min. O

tamanho de amostra é mantido, tipicamente, em 15 mg. Podem ser usadas panelas herméticas com orifícios furados nas tampas para conter as amostras na célula de DSC. As varreduras de DSC são analisadas para T_g final usando tangentes semi-extrapoladas (análise de T_g).

[017] A mensuração da temperatura de transição vítrea por DMTA pode ser executada, por exemplo, de acordo com ASTM D5045 numa frequência angular de 1Hz e 0,1% de deformação, executada em três amostras retangulares. A faixa de temperatura escolhida para estes testes pode estar entre 30 e 2800°C. Tipicamente, o tamanho da amostra é de 17 mm de comprimento, 13 mm de largura e 4 mm de espessura. Estas amostras são inseridas entre grampos ajustáveis e os grampos são fechados usando uma chave de boca. Depois, as amostras são submetidas a oscilações em modo de torção. As amostras são submetidas a uma rampa dinâmica de temperatura em 3°C/min. Pode-se empregar uma taxa de aquecimento mais lenta de 3°C/min para manter equilíbrio térmico e considerando a massa térmica da amostra. Anota-se o módulo de armazenamento e o de perda assim como a tangente de delta.

[018] As resinas termofixas aqui divulgadas podem ter, em algumas incorporações, um módulo de tração de pelo menos 250000 psi, medido de acordo com ASTM D638. Em outras incorporações, as resinas termofixas aqui divulgadas podem ter um módulo de tração de pelo menos 255000 psi; em outras incorporações, de pelo menos 260000 psi; em outras incorporações, de pelo menos 270000 psi; e em ainda outras incorporações, de pelo menos 280000 psi.

[019] As resinas termofixas aqui divulgadas podem ter, em algumas incorporações, uma elongação na ruptura de pelo menos

4 por cento, medida de acordo com ASTM D638. Em outras incorporações, as resinas termofixas aqui divulgadas podem ter uma elongação na ruptura de pelo menos 4,5 por cento; em outras incorporações, de pelo menos 5 por cento; em outras incorporações, de pelo menos 5,5 por cento; e em ainda outras incorporações, de pelo menos 6 por cento.

[020] As resinas termofixas aqui divulgadas podem ter, em algumas incorporações, uma tensão máxima de pelo menos 7000 psi, medida de acordo com ASTM D638. Em outras incorporações, as resinas termofixas aqui divulgadas podem ter uma tensão máxima de pelo menos 7250 psi; em outras incorporações, de pelo menos 7500 psi; e em ainda outras incorporações, de pelo menos 7850 psi.

[021] As resinas termofixas descritas acima podem ser formadas misturando uma mistura de resinas epóxi, um catalisador, e um endurecedor de anidrido cicloalifático para formar uma composição curável, e expondo a composição curável a temperaturas elevadas, tais como maiores ou iguais à cerca de 150°C em algumas incorporações, maiores ou iguais à cerca de 175°C em outras incorporações, e maiores ou iguais à cerca de 200°C em ainda outras incorporações. Como mencionado acima, as composições curáveis aqui divulgadas exibem elevada reatividade, e a cura das composições pode ser executada expondo as composições curáveis às temperaturas descritas acima por um período de tempo menor ou igual à cerca de 5 minutos em algumas incorporações; em outras incorporações, menor ou igual à cerca de 3 minutos; em outras incorporações, menor ou igual à cerca de 2 minutos; em outras incorporações, menor ou igual à cerca de 1 minuto; e em ainda outras incorporações, menor ou igual à cerca de 45 segundos.

[022] Como descrito acima, as composições curáveis e resinas termofixas podem ser formadas a partir de uma mistura de resinas epóxi, incluindo uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas ou uma mistura de pelo menos uma resina epóxi cicloalifática com uma resina a base de bisfenol A e um endurecedor de anidrido cicloalifático. Nas composições aqui divulgadas também podem ser usados outras resinas epóxi, endurecedores adicionais, agentes de têmpera, retardadores de chama, e outros aditivos. Descreve-se mais detalhadamente abaixo cada um destes.

[023] Os compostos epóxi podem ser epóxidos cicloalifáticos (alícíclicos). Exemplos de epóxidos cicloalifáticos incluem diepóxidos de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos tais como oxalato de bis(3,4-epoxi-ciclo-hexil-metila), adipato de bis(3,4-epoxi-ciclo-hexil-metila), adipato de bis(3,4-epóxi-6-metil-ciclo-hexil-metila), diepóxido de vinil-ciclo-hexeno, diepóxido de limoneno, pimelato de bis(3,4-epoxi-ciclo-hexil-metila), diepóxido de di-ciclopentadieno, e similares. Descrevem-se outros diepóxidos de ésteres cicloalifáticos de ácidos dicarboxílicos apropriados, por exemplo, na patente U.S. nº 2.750.395.

[024] Outros epóxidos cicloalifáticos incluem carboxilatos de 3,4-epoxi-ciclo-hexil-metil-3,4-epoxi-ciclo-hexano tais como carboxilato de 3,4-epoxi-ciclo-hexil-metil-3,4-epoxi-ciclo-hexano, carboxilato de 3,4-epóxi-ciclo-hexil-1-metil-3,4-epóxi-1-metil-ciclo-hexano, carboxilato de 6-metil-3,4-epóxi-ciclo-hexil-metil-6-metil-3,4-epóxiciclo-hexano, carboxilato de 3,4-epóxi-2-metil-ciclo-hexil-metil-3,4-epóxi-2-metil-ciclo-hexano, carboxilato de 3,4-epóxi-3-

metil-ciclo-hexil-metil-3,4-epoxi-5-metil-ciclo-hexano, carboxilato de 3,4-epóxi-5-metil-ciclo-hexil-metil-3,4-epóxi-5-metil-ciclo-hexano, di ou poliglicidil éteres de polióis cicloalifáticos tais como 2,2-bis(4-hidroxi-ciclo-hexil)propano, e similares. Outros carboxilatos de 3,4-epoxi-ciclo-hexil-metil-3,4-epoxi-ciclo-hexano apropriados estão descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 2.890.194.

[025] Compostos epóxi que são obteníveis comercialmente incluem dióxido de vinil-ciclo-hexeno, carboxilato de 3,4-epoxi-ciclo-hexil-metil-3,4-epoxi-ciclo-hexano, carboxilato de 3,4-epóxi-6-metil-ciclo-hexil-metil-3,4-epóxi-6-metil-ciclo-hexano; ERL-4221 (uma mistura de resinas epóxi incluindo ácido 7-oxa-biciclo [4.1.0]heptano-3-carboxílico e éster de 7-oxa-biciclo[4.1.0]hept-3-il-metila, também obtenível de The Dow Chemical Company), bis(2,3-epoxi-ciclopentil) éter, CELLOXIDE 2021, CELLOXIDE 2021P, CELLOXIDE 2021A, EPOLEAD GT301 e EPOLEAD GT401, epóxidos alicíclicos, diepóxidos, e triepóxidos obteníveis de Daicel Chemical Industries Ltd., Japão, dióxido de dipenteno, resinas epóxi retardadoras de chama (tal como uma resina epóxi de tipo bisfenol bromado obtenível com a denominação comercial D.E.R. 542, obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan); e diglicidil éter de resorcinol. Embora não especificamente mencionadas, também podem ser usadas outras resinas com as designações comerciais ERL, D.E.R. e D.E.N, obteníveis de The Dow Chemical Company.

[026] Resinas epóxi cicloalifáticas flexibilizadas úteis em incorporações aqui divulgadas podem incluir resinas epóxi modificadas com glicóis, tal como uma resina epóxi alifática modificada com poli(glicol propilênico); polibutadieno

epoxidado; caprolactonas e caprolactonas modificadas epoxidadas; resina de silicone contendo funcionalidade epóxi; e resinas de vinil éter epóxi, entre outras. Em algumas incorporações, resinas epóxi flexibilizadas podem incluir adipato de bis(3,4-epóxi-6-metil-ciclo-hexil-metila); adipato de bis(3,4-epoxi-ciclo-hexila) (obtenível como ERL-4299 de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan). Em outras incorporações, as resinas epóxi flexibilizadas podem incluir ϵ -caprolactona modificada com 3',4'-epóxi-ciclo-hexil-carboxilato de (3',4'-epoxi-ciclo-hexano)metila (obtenível como série CELLOXIDE 2080 de Daicel Chemical Industries Ltd., Japão).

[027] Outras resinas epóxi flexibilizadas podem incluir epóxios poliméricos incluindo polímeros lineares tendo grupos epóxi terminais (por exemplo, um diglicidil éter de um polioxialquileno glicol), unidades oxirano na cadeia principal polimérica (por exemplo, poli(epóxido de butadieno)) e polímeros tendo grupos epóxi pendentos (tal como polímero ou copolímero de metacrilato de glicidila, por exemplo).

[028] Outras resinas epóxi flexibilizadas podem incluir resinas glicidadas, óleos epoxidados, e assim por diante. As resinas glicidadas são, frequentemente, o produto de reação de epicloridrina e um composto bisfenol, tal como bisfenol A; alquil de C_4 - C_{28} glicidil éteres; alquil de C_4 - C_{28} e alquenil glicidil ésteres; alquil de C_4 - C_{28} mono e polifenol glicidil éteres; poliglicidil éteres de fenóis polivalentes, tais como pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-di-hidroxi-difenil metano (ou bisfenol F), 4,4'-di-hidroxi-3,3'-dimetil-difenil metano, 4,4'-di-hidroxi-difenil dimetil metano (ou

bisfenol A), 4,4'-di-hidroxi-difenil metil metano, 4,4'-di-hidroxi-difenil ciclo-hexano, 4,4'-di-hidroxi-difenil propano, 4,4'-di-hidroxi-difenil sulfona, e tris(4-hidroxifenil)metano; poliglicidil éteres dos produtos de cloração e bromação dos difenóis supramencionados; poliglicidil éteres de novolacs; poliglicidil éteres de difenóis obtidos esterificando éteres de difenóis obtidos esterificando sais de um ácido hidrocarboxílico aromático com um di-haloalcano ou di-halogênio dialquil éter; poliglicidil éteres de polifenóis obtidos condensando fenóis e parafinas halogenadas de cadeia longa contendo pelo menos dois átomos de halogênio. Outros exemplos de resinas epóxi úteis em incorporações aqui divulgadas incluem diglicidil éter de bis-4,4'-(1-metil-etilideno)fenol e diglicidil éter de (clorometil)oxirano bisfenol A.

[029] Outros materiais ainda contendo epóxi são copolímeros de ésteres de ácido acrílico de glicidol tais como acrilato de glicidila e metacrilato de glicidila com um ou mais compostos vinílicos copolimerizáveis. São exemplos de tais copolímeros: estireno/metacrilato de glicidila a 1:1, metacrilato de metila/acrilato de glicidila a 1:1 e metacrilato de metila/acrilato de etila/metacrilato de glicidila a 62,5:24:13,5.

[030] Outras resinas epóxi cicloalifáticas flexibilizadas que podem ser usadas em várias incorporações aqui divulgadas estão descritas, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 6.329.475, 6.329.473, 5.783.713, 5.703.195, 5.646.315, 5.585.446, 5.459.208, e 4.532.299, entre outras.

[031] Resinas novolac fenólicas epóxi úteis em incorporações aqui divulgadas podem incluir condensados de

fenóis com formaldeído que são obtidos em condições ácidas, tais como novolacs fenóis, novolacs bisfenol A, e novolacs cresóis.

[032] Compostos multifuncionais (poliepóxi) apropriados podem incluir resorcinol diglicidil éter (1,3-bis-(2,3-epóxi propoxi)benzeno), triglicidil p-aminofenol (4-(2,3-epóxi propoxi)-N,N-bis(2,3-epóxi propil)anilina), triglicidil éter de meta- e/ou para-aminofenol (3-(2,3-epóxi propoxi)-N,N-bis(2,3-epóxi propil)anilina), e tetraglicidil metileno dianilina (N,N,N',N'-tetra(2,3-epóxi propil)-4,4'-diamino difenil metano), e misturas de dois ou mais compostos poliepóxi. Uma lista mais completa de resinas epóxi úteis pode ser encontrada em Lee, H. e Neville, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill Book Company, reedição de 1982.

[033] Outras resinas epóxi apropriadas incluem compostos poliepóxi a base de aminas aromáticas e epicloridrina, tais como N,N'-diglicidil-anilina; N,N'-dimetil-N,N'-diglicidil-4,4'-diamino difenil metano; N,N,N',N'-tetraglicidil-4,4'-diamino difenil metano; N-diglicidil-4-aminofenil glicidil éter; e bis-4-amino benzoato de N,N,N',N'-tetraglicidil-1,-propileno. As resinas epóxi também podem incluir derivados de glicidila de um ou mais de: diaminas aromáticas, monoaminas primárias aromáticas, aminofenóis, fenóis poliídricos, álcoois poliídricos, ácidos policarboxílicos.

[034] Outras resinas epóxi apropriadas estão divulgadas na patente U.S. nº 5.112.932, que aqui se incorpora por referência. Tais resinas epóxi podem incluir compostos contendo polioxazolidona terminados por epóxi, incluindo, por exemplo, o produto de reação de um composto poliepóxido com um composto poliisocianato. Os poliepóxidos divulgados podem

incluir diglicidil éter de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (referido geralmente como bisfenol A) e diglicidil éter de 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano (geralmente referido como tetrabromo bisfenol A). Poliisocianatos apropriados incluem bis(fenil isocianato) de 4,4'-metileno (MDI) e isômeros do mesmo, homólogos de funcionalidade maior de MDI (comumente designados como "MDI polimérico"), diisocianato de tolueno (TDI) tais como diisocianato de 2,4-tolueno e diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de m-xilileno, diisocianato de hexametileno (HMDI) e diisocianato de isoforona.

[035] Exemplos de resinas novolac fenólicas epóxi, resinas novolac bisfenol A epóxi e resinas epóxi multifuncionais úteis em várias incorporações aqui divulgadas podem incluir novolacs fenol/formaldeído, tais como aqueles obteníveis com as denominações comerciais D.E.N. 431 e D.E.N. 438 obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, e EPON SU-8, obtenível de Hexion Specialty Chemicals.

[036] Outras resinas epóxi que podem ser usadas em várias incorporações aqui divulgadas incluem 4,4'-di-hidroxi difenil dimetil metano (ou bisfenol A), bis(4-hidroxifenil)metano (conhecido como bisfenol F), diglicidil éter de bromo bisfenol A (2,2-bis(4-(2,3-epóxi propoxi)-3-bromo-fenil)propano), diglicidil éter de bisfenol F (2,2-bis(4(2,3-epóxi propoxi)fenil)metano), e outras resinas epóxi a base de bisfenol A e bisfenol F. Resinas a base de bisfenol A podem incluir, por exemplo, diglicidil éteres de bisfenol A; D.E.R. 332, D.E.R. 383, e D.E.R. 331 de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. Resinas a base de bisfenol F podem

incluir, por exemplo, diglicidil éteres de bisfenol F, bem como D.E.R. 354 e D.E.R. 354LV, ambas obteníveis de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

[037] Os poliéteres polióis podem incluir, por exemplo, adutos de (oxietileno)/(oxipropileno) de um iniciador com funcionalidade hidroxil ou mistura de iniciadores tendo uma média de pelo menos dois grupos hidroxil por molécula, a molécula ou moléculas de iniciador sendo selecionadas de água, glicerol, trimetilolpropano, dietileno glicol, propileno glicol, etileno glicol, os isômeros de butanotriol, pentanotriol e hexanotriol e pentaeritritol, sacarose, sorbitol e similares.

[038] Resinas epóxi úteis incluem, por exemplo, poliglicidil éteres de polióis poliídricos, tais como etileno glicol, trietileno glicol, 1,2-propileno glicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol, e 2,2-bis(4-hidroxiciclo-hexil)propano; di ou poliglicidil éteres de álcoois poliídricos tal como 1,4-butanodiol, ou poli(glicóis alquilênicos) tal como poli(glicol propilênico); fenóis poliídricos incluem resorcinol, 2,2-bis(4'-hidroxil-3',5'-dibromofenil)propano, 1,1,2,2-tetraquis(4'-hidroxifenil)etano; poliglicidil éteres de ácidos policarboxílicos alifáticos e aromáticos tais como, por exemplo, ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico, e ácido linoleico dimerizado; poliglicidil éteres de polifenóis, tais como, por exemplo, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano, e 1,5-di-hidroxil naftaleno; resinas epóxi modificadas com parcelas acrilato ou uretano; resinas epóxi de glicidilamina; e resinas novolac.

[039] Descrevem-se outros poliéteres polióis, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 6.455.603, 6.245.835, 6.613.816, 5.990.185, e 5.741.847, entre outras.

[040] As composições curáveis aqui divulgadas podem incluir um ou mais endurecedores de anidridos cicloalifáticos. Os endurecedores de anidridos cicloalifáticos podem incluir, por exemplo, anidrido metil náutico, anidrido hexaidroftálico, anidrido trimelítico, anidrido dodecil succínico, anidrido ftálico, anidrido metil hexaidroftálico, anidrido tetraidroftálico, e anidrido metil tetraidroftálico, entre outros. Agentes de cura de anidrido também podem incluir copolímeros de estireno e anidrido de ácido maleico e outros anidridos descritos na patente U.S. nº 6.613.839, que aqui se incorpora por referência.

[041] Resinas epóxi adicionais podem ser usadas para, quando desejado, adaptar as propriedades das resinas termofixas resultantes às necessidades. A resina epóxi componente adicional pode ser qualquer tipo de resina epóxi, incluindo qualquer material contendo um ou mais grupos oxirano reativos, aqui referidos como "grupos epóxi" ou "funcionalidade epóxi". Resinas epóxi adicionais úteis em incorporações aqui divulgadas podem incluir resinas epóxi monofuncionais, resinas epóxi poli ou multifuncionais, e combinações das mesmas. Resinas epóxi monoméricas e poliméricas podem ser resinas epóxi alifáticas, aromáticas, ou heterocíclicas. Os epóxios podem ser compostos puros, mas são, geralmente, misturas ou compostos contendo um, dois ou mais grupos epóxi por molécula. Em algumas incorporações, as resinas epóxi também podem incluir grupos -OH reativos, que em temperaturas mais elevadas, podem reagir com anidridos,

ácidos orgânicos, resinas amínicas, resinas fenólicas, ou com grupos epóxi (quando catalisados) para resultar em reticulação adicional.

[042] Divulgam-se outras resinas epóxi apropriadas, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 7.163.973, 6.887.574, 6.632.893, 6.242.083, 7.037.958, 6.572.971, 6.153.719, e 5.405.688, publicação PCT WO 2006/052727, e pedidos de patente U.S. nºs 20060293172 e 20050171237, cada um dos quais aqui incorporado por referência.

[043] Além dos endurecedores de dicianodiamida descritos acima, endurecedores ou agentes de cura adicionais podem ser providos, também, para promover reticulação da composição de resina epóxi para formar uma composição polimérica. Assim como com as resinas epóxi, os endurecedores e agentes de cura adicionais podem ser usados individualmente ou como uma mistura de dois ou mais. O agente de cura componente (também referido como um endurecedor ou agente de reticulação) pode incluir qualquer composto tendo um grupo ativo que reaja com o grupo epóxi da resina epóxi. Os agentes de cura podem incluir compostos nitrogenados tais como aminas e seus derivados; compostos oxigenados tais como poliésteres terminados por ácidos carboxílicos, anidridos, novolacs/fenol, novolacs/bisfenol A, produtos de condensação de DCPD/fenol, oligômeros fenólicos bromados, produtos de condensação amino/formaldeído, fenol, novolacs/bisfenol A e novolacs/cresol, resinas epóxi terminadas por fenólico, compostos contendo enxofre tais como polissulfetos, polimercaptanas; e agentes de cura catalíticos tais como aminas terciárias, ácidos de Lewis, bases de Lewis e combinações de dois ou mais dos agentes de cura acima.

Praticamente, podem ser usadas, por exemplo, poliaminas, diamino difenil sulfona e seus isômeros, aminobenzoatos, vários anidridos de ácidos, resinas novolac/fenol, porém a presente divulgação não se restringe ao uso destes compostos.

[044] Descrevem-se outras incorporações de endurecedores que podem ser usados, na patente U.S. nº 6.613.839, e incluem, por exemplo, copolímeros de estireno e anidrido maleico tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) na faixa de 1500 a 50.000 e um conteúdo de anidrido de mais que 15 por cento.

[045] Outros componentes que podem ser úteis nas composições aqui divulgadas incluem catalisadores de cura. Exemplos de catalisadores de cura incluem derivados de imidazol, aminas terciárias, sais de amônio, sais de fosfônio, e sais metálicos orgânicos. Outros exemplos de tais catalisadores de cura incluem iniciadores via radicais livres, tais como azocompostos incluindo azo-isobutironitrila, e peróxidos orgânicos, tais como perbenzoato de terciobutila, peroctoato de terciobutila, e peróxido de benzoila; peróxido de metil etil cetona, peróxido aceto acético, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de ciclo-hexanona, peróxido de dicumila, e misturas dos mesmos. Peróxido de metil etil cetona e peróxido de benzoila são preferivelmente usados na presente invenção.

[046] Em algumas incorporações, os agentes de cura podem incluir poliaminas primárias e secundárias e seus adutos, anidridos, e poliamidas. Por exemplo, aminas polifuncionais podem incluir aminas alifáticas tais como dietileno triamina (D.E.H. 20, obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), trietileno tetramina (D.E.H. 24, obtenível de The

Dow Chemical Company, Midland, Michigan), tetraetileno pentamina (D.E.H. 26, obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan), bem como adutos das amins acima com resinas epóxi, diluente, ou outros compostos reativos com amina. Também podem ser usadas amins aromáticas, tais como metafenileno diamina e diamina difenil sulfona, poliaminas alifáticas, tais como amino etil piperazina e polietileno poliamina, e poliaminas aromáticas, tais como metafenileno diamina, diamino difenil sulfona, e dietil toluenodiamina.

[047] Em algumas incorporações, o endurecedor de novolac/fenol pode conter uma parcela bifenila ou naftila. Os grupos hidroxí fenólicos podem se ligar à parcela bifenila ou naftila do composto. Este tipo de endurecedor pode ser preparado, por exemplo, de acordo com os métodos descritos em EP915118A1. Por exemplo, um endurecedor contendo uma parcela bifenila pode ser preparado reagindo fenol com bismetoxi metileno bifenila.

[048] Em outras incorporações, os agentes de cura podem incluir trifluoreto de boro monoetilamina, e diamino ciclohexeno. Os agentes de cura também podem incluir imidazóis, seus sais, e adutos. Estes agentes de cura de epóxi são tipicamente sólidos em temperatura ambiente. Um exemplo de agentes de cura de imidazol apropriado inclui 2-fenilimidazol; divulgam-se outros agentes de cura de imidazol em EP906927A1. Outros agentes de cura incluem amins aromáticas, amins alifáticas, anidridos, e fenóis.

[049] Em algumas incorporações, os agentes de cura podem ser um aminocomposto tendo um peso molecular de até 500 por grupo amino, tal como uma amina aromática ou um derivado de guanidina. Exemplos de agentes de cura de amino incluem 4-

clorofenil-N,N-dimetil-uréia e 3,4-diclorofenil-N,N-dimetil-uréia.

[050] Outros exemplos de agentes de cura úteis em incorporações aqui divulgadas incluem: 3,3'- e 4,4'-diamino difenil sulfona; metileno dianilina; bis(4-amino-3,5-dimetilfenil)-1,4-di-isopropil benzeno obtenível como EPON 1062 de Shell Chemical Co.; e bis(4-aminofenil)-1,4-di-isopropil benzeno obtenível como EPON 1061 de Shell Chemical Co.

[051] Também podem ser usados agentes de cura de tióis, que estão descritos, por exemplo, na patente U.S. nº 5.374.668. Quando aqui usado, "tiol" inclui também agentes de cura de politiol ou polimercaptana. Tióis ilustrativos incluem tióis alifáticos, tais como metano ditiol, propano ditiol, ciclo-hexano ditiol, succinato de 2-mercapto etil-2,3-dimercapto, (2-mercapto acetato) de 2,3-dimercapto-1-propanol, bis(2-mercapto acetato) de dietileno glicol, 1,2-dimercapto propil metil éter, bis(2-mercapto etil)éter, tris(tioglicolato de trimetilolpropano, tetra (mercapto propionato) de pentaeritritol, tetra(tio glicolato) de pentaeritritol, ditioglicolato de etileno glicol, tris(beta tio propionato) de trimetilolpropano, derivado tris mercaptana de triglicidil éter de alcano propoxilado, e poli(beta tio propionato) de di-pentaeritritol; derivados substituídos com halogênio dos tióis alifáticos; tióis aromáticos tais como di-, tris- ou tetra-mercapto benzeno, bis-, tris- ou tetra-(mercapto alquil)benzeno, dimercapto bifenila, tolueno ditiol e naftaleno ditiol; derivados substituídos com halogênio dos tióis aromáticos; tióis contendo anel heterocíclico tais como amino-4,6-ditiol-sim.-triazina, alcoxi-4,6-ditiol-sim.-triazina, ariloxi-4,6-

ditioil-sim.-triazina e isocianurato de 1,3,5-tris(3-mercapto propila); derivados substituídos com halogênio dos tióis contendo anel heterocíclico; tióis tendo pelo menos dois grupos mercapto e contendo átomos de enxofre além dos existentes nos grupos mercapto tais como bis, tris ou tetra(mercapto alquil tio)benzeno, bis, tris ou tetra(mercapto alquil tio)alcano, dissulfeto de bis(mercapto alquila), hidroxí alquil sulfeto bis(mercapto propionato), hidroxí alquil sulfeto bis(mercapto acetato, mercapto etil éter bis(mercapto propionato), 1,4-ditiano-2,5-diol bis(mercapto acetato), bis(mercapto alquil éster) de ácido tio diglicólico, bis(2-mercapto alquil éster) de ácido tio dipropiônico, 3,4-tiofeno ditioil, bismuto tioil e 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

[052] O agente de cura também pode ser uma substância nucleofílica tal como uma amina, uma fosfina terciária, um sal de amônio quaternário com um ânion nucleofílico, um sal de fosfônio quaternário com um ânion nucleofílico, um imidazol, um sal de arsênio quaternário com um ânion nucleofílico, e um sal de sulfônio quaternário com um ânion nucleofílico.

[053] Também podem ser utilizadas como agentes de cura as poliaminas alifáticas modificadas por adução com resinas epóxi, acrilonitrilas, ou (met)acrilatos. Além disso, podem ser usadas várias bases de Mannich. Também podem ser usadas aminas aromáticas nas quais os grupos amina estão ligados diretamente ao anel aromático.

[054] Sais de amônio quaternário com um ânion nucleofílico úteis, como um agente de cura, em incorporações aqui divulgadas podem incluir cloreto de tetraetil amônio,

acetato de tetrapropil amônio, brometo de hexil trimetil amônio, cianeto de benzil trimetil amônio, azida de cetil trietil amônio, cianato de N,N-dimetil pirolidínio, fenolato de N-metil pirolidínio, cloreto de N-metil-o-cloro piridínio, dicloreto de metil viologênio e similares.

[055] Em algumas incorporações, pode-se usar pelo menos um fotoiniciador catiônico. Os fotoiniciadores catiônicos incluem compostos que se decompõem quando expostos a radiação eletromagnética de um comprimento de onda particular ou faixa de comprimentos de ondas para formar uma espécie catiônica que pode catalisar a reação de polimerização, tal como entre um grupo epóxido e um grupo hidroxila. Aquela espécie catiônica também pode catalisar a reação de grupos epóxido com outra espécie reativa com epóxido contida na composição curável (tais como outros grupos hidroxila, grupos amina, grupos fenólicos, grupos mercaptana, grupos anidrido, grupos ácido carboxílico, e similares). Exemplos de fotoiniciadores catiônicos incluem sais de diaril iodônio e sais de triaril sulfônio. Por exemplo, um tipo de fotoiniciador de sal de diaril iodônio é obtenível de Ciba-Geigy com a denominação comercial IRGACURE 250. Um tipo de fotoiniciador de sal de triaril sulfônio é obtenível de The Dow Chemical Company como CYRACURE 6992. O fotoiniciador catiônico pode ser usado numa quantidade cataliticamente eficaz, e pode constituir até cerca de 10 por cento em peso da composição curável.

[056] Em algumas incorporações, pode-se usar um catalisador para promover a reação entre a resina epóxi componente e o agente de cura ou endurecedor, incluindo dicianodiamida e o endurecedor fenólico acima descritos. Os catalisadores podem incluir um ácido de Lewis, por exemplo

trifluoreto de boro, convenientemente como um derivado com uma amina tal como piperidina ou metil etilamina. Catalisadores também podem ser básicos, tal como, por exemplo, um imidazol ou uma amina. Outros catalisadores podem incluir outros ácidos de Lewis de haleto metálico, incluindo cloreto estânico, cloreto de zinco, e similares; sais carboxilatos metálicos tal como octoato estanoso e similares; benzil dimetilamina; dimetil aminometil fenol; e aminas, tal como trietilamina, derivados de imidazol, e similares.

[057] Descrevem-se catalisadores de aminas terciárias, por exemplo, na patente U.S. nº 5.385.990, aqui incorporada por referência. Aminas terciárias ilustrativas incluem metil dietanolamina, trietanolamina, dietilamino propilamina, benzil dimetilamina, m-xileno di(dimetilamina), N,N'-dimetil piperazina, N-metil pirolidina, N-metil hidroxil piperidina, N,N,N',N'-tetrametil diamino etano, N,N,N',N',N'-pentametil dietileno triamina, tributilamina, trimetilamina, dietil decilamina, trietileno diamina, N-metil morfolina, N,N,N',N'-tetrametil propanodiamina, N-metil piperidina, N,N'-dimetil-1,3-(4-piperidino)propano, e similares. Outras aminas terciárias incluem 1,8-diazo-biciclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,8-diazo-biciclo[2.2.2]octano, 4-dimetilamino piridina, 4-(N-pirrolidino)piridina, trietilamina e 2,4,6-tris(dimetilamino metil)fenol.

[058] Como descrito acima, as composições aqui descritas podem ser usadas em formulações que contenham retardadores de chama bromados e não-bromados. Exemplos específicos de aditivos bromados incluem tetrabromo bisfenol A (TBBA) e materiais derivados do mesmo; TBBA/diglicidil éter, produtos de reação de bisfenol A ou TBBA com TBBA/diglicidil éter, e

produtos de reação de bisfenol A triglicidil éter com TBBA.

[059] Retardadores de chama não-bromados incluem os vários materiais derivados de DOP (10-óxido de 9,10-diidro-9-oxa-10-fosfofenantreno) tal como DOP-hidroquinona (10-óxido de 10-(2',5'-diidroxifenil)-9,10-diidro-9-oxa-10-fosfofenantreno), produtos de condensação de DOP com derivados de glicidil éter de novolacs, e retardadores de chama inorgânicos tais como tri-hidrato de alumínio e fosfinito de alumínio.

[060] Agentes de têmpera podem ser usados para impedir que os compósitos aqui divulgados se tornem quebradiços quando a resina epóxi cura. Em algumas incorporações, os agentes de têmpera podem ser compostos de borracha e copolímeros em blocos. Os agentes de têmpera funcionam formando uma fase secundária dentro da matriz polimérica. Esta fase secundária é borrachosa e daí é capaz de deter crescimento de fissuração, provendo melhoria de tenacidade de impacto.

[061] Os agentes de têmpera usados para melhorar tenacidade de fratura de epóxis incluem FORTEGRA 100, copolímeros em blocos, CTBN, copolímeros em blocos anfifílicos, copolímeros lineares de polibutadieno/poliacrilonitrila, polissiloxanos oligoméricos, e resinas de polissiloxano orgânico. Outros agentes de têmpera podem incluir butadieno terminado por carboxila, agentes de têmpera a base de polissulfetos, nitrila/butadieno terminado por amina, e politioéteres. Descrevem-se agentes de têmpera, por exemplo, nas patentes U.S. nºs 5.262.507, 7.087.304 e 7.037.958 e nas publicações de pedidos de patentes U.S. nºs 20050031870 e 20060205856, entre outros.

Divulgam-se agentes de têmpera anfifílicos, por exemplo, nas publicações de pedidos de patentes PCT WO2006/052725, WO2006/052726, WO2006/052727, WO2006/052729, WO2006/052730, e WO2005/097893, na patente U.S. nº 6.887.574, e na publicação de pedido de patente U.S. nº 20040247881.

[062] A quantidade usada de agente de têmpera nas composições curáveis aqui descritas pode depender de uma variedade de fatores incluindo o peso equivalente dos polímeros, bem como das propriedades desejadas dos produtos confeccionados com a composição. Em geral, a quantidade de agente de têmpera pode ser, em algumas incorporações, de 0,1 por cento em peso a 30 por cento em peso, de 0,5 por cento em peso a 10 por cento em peso em outras incorporações, e de 1 por cento em peso a 5 por cento em peso em ainda outras incorporações, com base no peso total das composições curáveis.

[063] As composições curáveis e as resinas termofixas aqui divulgadas podem incluir, opcionalmente, aditivos e cargas convencionais. Aditivos e cargas podem incluir, por exemplo, outros retardadores de chama, ácido bórico, sílica, vidro, talco, metais em pó, dióxido de titânio, agentes umectantes, pigmentos, corantes, agentes desmoldantes, agentes de acoplamento, eliminadores de íons, estabilizadores de UV, agentes flexibilizadores, e agentes de pegajosidade. Aditivos e cargas também podem incluir sílica coloidal pirogenada, agregados tais como contas de vidro, poli(tetrafluoroetileno), resinas de polióis, resinas de poliésteres, resinas fenólicas, grafite, dissulfeto de molibdênio, pigmentos abrasivos, agentes redutores de viscosidade, nitreto de boro, mica, agentes nucleantes, e

estabilizadores, entre outros. Cargas e modificadores podem ser aquecidos para eliminar umidade antes da adição na composição de resina epóxi. Adicionalmente, estes aditivos opcionais podem ter um efeito sobre as propriedades da composição, antes e/ou após cura, e devem ser considerados quando se formula a composição e o produto de reação desejado. As composições curáveis aqui divulgadas também podem conter, opcionalmente, outros aditivos de um tipo geralmente convencional incluindo, por exemplo, estabilizadores, outros aditivos orgânicos e inorgânicos, pigmentos, agentes umectantes, modificadores de fluxo, bloqueadores de luz UV, e aditivos fluorescentes. Estes aditivos podem estar presentes em quantidades de 0 a 5 por cento em peso em algumas incorporações, e de menos que 3 por cento em peso em outras incorporações. Exemplos de aditivos apropriados também estão descritos na patente U.S. nº 5.066.735 e em PCT/US2005/017954.

[064] Em algumas incorporações pode-se usar solventes orgânicos, incluindo cetonas, tal como metil etil cetona (MEK), glicol éteres, tal como propileno glicol metil éter, e álcoois, tal como metanol. Em algumas incorporações também podem ser usadas, se desejado, quantidades mínimas de monoálcoois não-voláteis de peso molecular mais elevado, polióis, e outros diluentes reativos com epóxi ou com isocianato, para servir como plastificantes nas composições curáveis e termofixas aqui divulgadas.

[065] As composições curáveis podem ser formadas combinando uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas ou uma mistura de (a) uma resina epóxi cicloalifática, (b) uma ou mais de uma resina epóxi cicloalifática flexibilizada, uma

resina novolac fenólica epóxi, uma resina novolac bisfenol A epóxi, uma resina epóxi multifuncional, uma resina epóxi a base de bisfenol A, uma resina epóxi a base de bisfenol F, e um poliéter poliol, (c) um catalisador, e (d) um endurecedor de anidrido cicloalifático. Como descrito acima, também podem ser adicionados endurecedores, resinas epóxi, catalisadores, agentes de têmpera e outros aditivos adicionais. As proporções relativas das misturas de resinas epóxi e do endurecedor de anidrido cicloalifático podem depender, em parte, das propriedades desejadas nas composições curáveis ou composições termofixas a serem produzidas, da resposta de cura da composição, e da estabilidade de armazenamento desejada da composição (vida de prateleira desejada).

[066] Em algumas incorporações, a mistura de resinas epóxi (uma mistura de resinas epóxi ou uma mistura de resina epóxi e outras resinas epóxi descritas cima) pode estar presente na composição curável numa quantidade variando de 0,1 a 99 por cento em peso, da composição curável, com base no peso total da mistura de resinas epóxi, do catalisador e do endurecedor de anidrido cicloalifático. Em outras incorporações a composição de epóxi pode variar de 5 a 95 por cento em peso da composição curável; em outras incorporações, de 15 a 85 por cento em peso; em outras incorporações, de 25 a 75 por cento em peso; em outras incorporações, de 35 a 65 por cento em peso; e em ainda outras incorporações, de 40 a 60 por cento em peso, onde as porcentagens acima se baseiam no peso total da mistura de resinas epóxi, do catalisador e do endurecedor de anidrido cicloalifático.

[067] Em algumas incorporações, o endurecedor de anidrido cicloalifático ou uma mistura de endurecedores de anidridos

cicloalifáticos pode estar presente na composição curável numa quantidade variando de 0,1 a 99 por cento em peso da composição curável, com base no peso total da mistura de resinas epóxi, do catalisador e do endurecedor de anidrido cicloalifático. Em outras incorporações o endurecedor de anidrido cicloalifático pode variar de 5 a 95 por cento em peso da composição curável; em outras incorporações, de 15 a 85 por cento em peso; em outras incorporações, de 25 a 75 por cento em peso; em outras incorporações, de 35 a 65 por cento em peso; e em ainda outras incorporações, de 40 a 60 por cento em peso, onde as porcentagens acima se baseiam no peso total da mistura de resinas epóxi, do catalisador e do endurecedor de anidrido cicloalifático.

[068] Em algumas incorporações, um catalisador pode estar presente na composição curável numa quantidade variando de 0,01 a 10 por cento em peso. Em outras incorporações o catalisador pode estar presente numa quantidade variando de 0,1 por cento em peso a 8 por cento em peso; em outras incorporações, de 0,5 por cento em peso a 6 por cento em peso; e em ainda outras incorporações, de 1 a 4 por cento em peso, onde as porcentagens acima se baseiam no peso total da mistura de resinas epóxi, do catalisador e do endurecedor de anidrido cicloalifático.

[069] Resinas epóxi adicionais podem ser usadas em algumas incorporações das composições curáveis numa quantidade variando de 0,01 por cento em peso a 20 por cento em peso, com base no peso total da composição curável. Em outras incorporações, as resinas epóxi adicionais podem estar presentes numa quantidade variando de 0,1 por cento em peso a 8 por cento em peso; em outras incorporações, de 0,5 por

cento em peso a 6 por cento em peso; e em ainda outras incorporações, de 1 a 4 por cento em peso.

[070] Em algumas incorporações das composições curáveis, podem ser usados endurecedores adicionais numa quantidade variando de 0,01 por cento em peso a 20 por cento em peso, com base no peso total da composição curável. Em outras incorporações, os endurecedores adicionais podem estar presentes numa quantidade variando de 0,1 por cento em peso a 8 por cento em peso; em outras incorporações, de 0,5 por cento em peso a 6 por cento em peso; e em ainda outras incorporações, de 1 a 4 por cento em peso.

[071] Em algumas incorporações, as composições curáveis também podem incluir de cerca de 0,1 a cerca de 50 por cento em volume de aditivos opcionais, com base no volume total da composição curável. Em outras incorporações, as composições curáveis podem incluir de cerca de 0,1 a cerca de 5 por cento em volume de aditivos opcionais; e em ainda outras incorporações de cerca de 0,5 a cerca de 2,5 por cento em volume de aditivos opcionais.

[072] As composições curáveis descritas acima podem ser dispostas sobre um substrato e curadas. O substrato não está sujeito à limitação particular. Como tal, os substratos podem incluir metais, tais como aço inoxidável, ferro, aço, cobre, zinco, estanho, alumínio, alumita e similares; ligas de tais metais, e folhas que podem ser galvanizadas com tais metais e folhas laminadas de tais metais. Os substratos também podem incluir polímeros, vidro, e várias fibras, tais como, por exemplo, carbono/grafite; boro; quartzo; óxido de alumínio; vidro tais como vidro E, vidro S, vidro GLASS® S-2 ou C; e fibras de carbetto de silício ou de carbetto de silício

contendo titânio. Fibras obteníveis comercialmente podem incluir: fibras orgânicas, tal como KEVLAR de DuPont; fibras contendo óxido de alumínio, tais como fibras NEXTEL de 3M; fibras de carbeto de silício, tal como NICALON de Nippon Carbon; e fibras de carbeto de silício contendo titânio, tal como TYRRANO de Ube. Em incorporações particulares, as composições curáveis podem ser usadas para formar pelo menos uma porção de uma placa de circuito ou uma placa de circuito impresso. Em algumas incorporações, o substrato pode ser revestido com um compatibilizador para melhorar a aderência da composição curável ou curada ao substrato.

[073] Em algumas incorporações, compósitos podem ser formados curando as composições curáveis aqui divulgadas. Em outras incorporações, compósitos podem ser formados aplicando uma composição curável num substrato ou num material de reforço, tal como impregnando ou revestindo o substrato ou material de reforço, e curando a composição curável.

[074] As composições curáveis descritas acima podem estar na forma de um pó, de uma pasta semifluida, ou de um líquido. Após se produzir uma composição curável, tal como descrito acima, ela pode ser disposta sobre, em, ou entre os substratos descritos acima, antes, durante, ou após a cura da composição curável.

[075] Por exemplo, pode-se formar um compósito revestindo um substrato com uma composição curável. O revestimento podem ser executado por vários procedimentos, incluindo revestimento por aspersão, revestimento de fluxo de cortina, revestimento com um laminador ou rotogravador, revestimento com pincel, e revestimento por mergulho ou imersão.

[076] Em várias incorporações, o substrato pode ser de

uma camada ou de multicamadas. Por exemplo, o substrato pode ser um compósito de duas ligas, um artigo polimérico de multicamadas, e um polímero revestido com metal, entre outros. Em outras várias incorporações, uma ou mais camadas da composição curável podem estar dispostas sobre ou num substrato. Também estão previstos aqui, outros compósitos de multicamadas, formados por várias combinações de camadas de substrato e camadas de composição curável.

[077] Em algumas incorporações, o aquecimento da composição curável pode ser localizado, por exemplo, para evitar o sobre-aquecimento de um substrato sensível à temperatura. Em outras incorporações, o aquecimento pode incluir aquecer o substrato e a composição curável.

[078] A cura das composições curáveis aqui divulgadas pode requerer uma temperatura de pelo menos cerca de 30°C até cerca de 250°C, por períodos de minutos até horas, dependendo da composição de resina, endurecedor, e catalisador, se usado. Em outras incorporações, a cura pode ocorrer numa temperatura de pelo menos 100°C, por períodos de minutos até horas. Também podem ser usados pós-tratamentos, tais pós-tratamentos ocorrendo comumente em temperaturas entre 100°C e 250°C.

[079] Em algumas incorporações, a cura pode ocorrer em estágios para impedir exotermias. A gradação inclui, por exemplo, cura por um período de tempo numa temperatura seguido por cura por um período de tempo numa temperatura mais elevada. A cura em estágios pode incluir dois ou mais estágios de cura, e pode iniciar em temperaturas abaixo de cerca de 180°C em algumas incorporações, e abaixo de cerca de 150°C em outras incorporações.

[080] Em algumas incorporações, as temperaturas de cura podem variar de um limite inferior de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C, 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, ou 180°C até um limite superior de 250°C, 240°C, 230°C, 220°C, 210°C, 200°C, 190°C, 180°C, 170°C, 160°C, onde o intervalo pode ser de qualquer limite inferior a qualquer limite superior.

[081] Composições curáveis e compósitos aqui descritos podem ser úteis como adesivos, laminados elétricos e estruturais, revestimentos, vazamentos, estruturas para a indústria aeroespacial, e como placas de circuitos e similares para a indústria eletrônica, entre outras aplicações. As composições curáveis aqui divulgadas também podem ser usadas em vernizes elétricos, encapsulantes, semicondutores, pós de moldagem gerais, tubo de enrolar filamentos, tanques de armazenamento, tubos interiores para bombas, e revestimentos resistentes à corrosão, entre outros. Em incorporações selecionadas, as composições curáveis descritas aqui podem ser úteis na formação de folhas finas revestidas com resina, semelhantes às aquelas descritas na patente U.S. nº 6.432.541, que aqui se incorpora por referência.

[082] Podem ser usadas várias técnicas de processamento para formar compósitos contendo as composições a base de epóxi aqui divulgadas. Por exemplo, enrolamento de filamento, pré-impregnação com solvente, e pultrusão são típicas técnicas de processamento em que se pode usar a resina epóxi não-curada. Além disso, fibras na forma de feixes podem ser revestidas com a composição de resina epóxi não-curada, amontoadas enrolado filamento, e curadas para formar um

compósito.

[083] As composições de resina epóxi e os compostos aqui descritos podem ser úteis como adesivos, laminados elétricos e estruturais, revestimentos, vazamentos, estruturas para a indústria aeroespacial, como placas de circuitos e similares para a indústria eletrônica, bem como para a formação de compósitos, compósitos pultrusados, varas pultrusadas, esquis, bastões de esqui, varas de pesca, e outros equipamentos de esportes ao ar livre. As composições de epóxi aqui divulgadas também podem ser usadas em vernizes elétricos, encapsulantes, semicondutores, pós de moldagem gerais, tubo de enrolar filamento, tanques de armazenamento, canos interiores para bombas, e revestimentos resistentes à corrosão, entre outros.

Exemplos

Exemplos 1-6

[084] Nos exemplos 1-6, preparam-se amostras 1-6 misturando resinas epóxi e endurecedores, tal como indicado na Tabela 1, em temperatura ambiente. ERL-4221 é uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas, tendo cerca de 85 por cento em peso de ácido 7-oxa-biciclo[4.1.0]heptano-3-carboxílico e éster de 7-oxa-biciclo[4.1.0]hept-3-il metila, o restante sendo cerca de 10 por cento em peso de oligômero solúvel, e 5 por cento em peso de mono-epóxidos de carboxilato de 3-ciclo-hexil-metil-3-ciclo-hexeno e éster de 3-ciclo-hexen-1-il metila, obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. ERL-4299 é adipato de bis(3,4-epoxi-ciclo-hexila) obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. D.E.R. 331 é uma resina epóxi a base de bisfenol A (produto de reação líquido de epicloridrina e bisfenol A) obtenível de

The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. D.E.N. 438 é uma resina novolac epóxi (produto de reação semi-sólido de epicloridrina e novolac fenol/formaldeído) obtenível de The Dow Chemical Company, Midland, Michigan. LINDRIDE LS-252LV é um agente de cura de anidrido obtenível de Lindau Chemicals, Inc., Columbia, Carolina do Sul. As misturas são degaseificadas, e os vazamentos são preparados vertendo as formulações em moldes abertos. Os vazamentos são então curados em forno ventilado por 1 minuto a 200°C. Após a cura, os vazamentos são resfriados até temperatura ambiente. As formulações das composições epóxi curáveis são dadas na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações de amostras (dadas como % em peso de matérias-primas)

Amostra	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
ERL-4221	32,4	28,8	28,8	29,2	28,9	28,8
ERL-4299	--	--	--	12,5	--	--
D.E.R. 383	--	3,3	--	--	--	6,2
D.E.R. 331	--	--	--	--	6,2	--
D.E.N. 438	8,1	9,1	12,4	--	6,2	6,2
LS-252LV	59,6	58,7	58,9	58,3	58,8	58,9

[085] Medem-se várias propriedades dos vazamentos produzidos com as composições curáveis (Exemplos 1-3), incluindo temperatura de transição vítrea (T_g) tanto via DSC (primeira varredura) como via DMTA ($tg \delta$ máxima), e propriedades relativas à tração (ASTM D638). As propriedades dos vazamentos produzidos com as composições curáveis são dadas na Tabela 2.

[086] Mede-se a temperatura de transição vítrea usando calorimetria diferencial de varredura (DSC) usando IPC Método

IPC-TM-650 2.4.25. Executa-se a mensuração de temperatura de transição vítrea por DSC usando um DSC Q100 de T.A. Instruments, ajustado para varreduras de 10°C/min. Os tamanhos de amostra são mantidos em 15 mg. Usam-se panelas herméticas com orifícios perfurados nas tampas para conter as amostras na célula de DSC. As varreduras de DSC são analisadas para T_g final usando tangentes semi-extrapoladas (análise de T_g).

[087] Executa-se DMTA em três amostras retangulares de acordo com ASTM D5045, numa frequência angular de 1 Hz e deformação de 0,1%. A faixa de temperatura escolhida para estes testes está entre 30 e 2800°C. Tipicamente, o tamanho de amostra é de 17 mm de comprimento, 13 mm de largura e 4 mm de espessura. As amostras são inseridas entre fixadores ajustáveis e os fixadores são fechados usando uma chave de boca. Depois, as amostras são submetidas a oscilação em modo de torção. As amostras são submetidas a uma elevação dinâmica de temperatura a 3°C/min. Emprega-se uma taxa de aquecimento menor que 3°C/min para manter equilíbrio térmico e considerando a massa térmica da amostra. Registram-se os módulos de armazenamento e de perda bem como a tangente de delta.

Tabela 2

Propriedade	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
T _g (DSC) (°C)	236,2	226,5	228,7	224,2	226,5	216,6
T _g (DMTA) (°C)	231,7	226,1	230,4	224,9	226,1	222,7
Propriedades de tração						
Módulo (psi)	278079	280297	272074	266931	280297	281755
Tensão máxima (psi)	7438	7856	7232	7279	7856	7534
Elongação na ruptura (%)	5,3	6,0	5,4	5,2	6,0	5,4

[088] Como ilustram os resultados da Tabela 2, as composições curáveis tendo taxas de cura rápidas (reatividade elevada), baixa viscosidade (tipicamente de 1000-3000 cps, medida por ASTM D-455 a 25°C), elevadas temperaturas de transição vítrea, e elevada resistência à tração, módulo, e alongação podem ser formadas usando misturas de resinas epóxi cicloalifáticas ou misturas de resinas cicloalifáticas e de bisfenol A quando curadas com anidridos cicloalifáticos de acordo com incorporações aqui divulgadas.

[089] Como acima descrito, composições de resina epóxi curáveis aqui divulgadas podem incluir uma mistura de resinas epóxi cicloalifáticas ou uma mistura de uma resina epóxi cicloalifática e uma resina epóxi a base de bisfenol A e um ou mais endurecedores de anidridos cicloalifáticos. Tais composições podem exibir baixas viscosidades e elevada reatividade, apropriadas para uso em compósitos e aplicações de revestimento. Em resposta à cura, tal como uma cura térmica, as resinas termofixas resultantes podem ter um bom balanço de propriedades físicas, incluindo uma elevada temperatura de transição vítrea, uma elevada resistência à tração, um elevado módulo de tração, e uma elevada alongação

na ruptura.

[090] Apesar de a divulgação incluir um número limitado de incorporações, aqueles especializados na técnica, tendo o benefício desta divulgação, compreenderão que outras incorporações podem ser criadas que não se afastam da abrangência da presente divulgação. Consequentemente, a abrangência deve ser limitada somente pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição curável, compreendendo uma mistura de resina epóxi, caracterizada pelo fato de a mistura de resinas epóxi compreender de 70% a 100% em peso da resina epóxi cicloalifática flexibilizada, resina novolac fenólica epóxi, uma resina novolac bisfenol A epóxi, resina epóxi multifuncional resina epóxi a base de bisfenol A, resina epóxi a base de bisfenol F, poliéter poliol, com base no peso total da mistura de resina epóxi; de 10 a 30% em peso de um endurecedor de anidrido cicloalifático, compreendendo anidrido metil náutico com base no peso total da composição curável, e de 0 a 20% em peso de um catalisador; sendo que a composição curável quando curada forma um produto de reação, o produto de reação resultante tendo:

(i) uma temperatura de transição de vidro maior que ou igual a 210°C, como medida por calorimetria diferencial de varredura ou por análise termodinâmico-mecânica, como ASTM D5045,

(II) um módulo de tração de pelo menos 1792,6 MPa (260000 psi), como medido por ASTM D638;

(III) uma elongação na ruptura de pelo menos 5 por cento, como medido por ASTM D638; e

(IV) uma tensão máxima de pelo menos 48,2 MPa (7000 psi), como medido por ASTM D638.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de compreender ainda de 35 a 65% em peso do endurecedor de anidrido cicloalifático; e mais que 0 a 20% em peso de um catalisador; e sendo que a porcentagem em peso resultante é baseada no peso combinado da mistura de resina epóxi, endurecedor, agente de têmpera, e catalisador.

3. Resina termofixa enrijecida, caracterizada pelo fato de compreender o produto de reação da composição curável, conforme definida na reivindicação 1, dito produto de reação, e ter:

(I) uma temperatura de transição vítrea maior ou igual a 210°C, como medida por calorimetria diferencial de varredura ou por análise termodinâmico-mecânica, como medido por ASTM D5045;

(II) um módulo de tração de pelo menos 1792,6 MPa (260000 psi) como medido por ASTM D638,

(III) uma elongação na ruptura de pelo menos 5 por cento, como medido por ASTM D638; e

(IV) uma tensão máxima de pelo menos 48,2 MPa (7000 psi), como medido por ASTM D638.

4. Resina termofixa, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o endurecedor de anidrido cicloalifático compreender anidrido metil nádic.

5. Resina termofixa, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de o catalisador compreender pelo menos uma amina terciária, sal de fosfônio, sal de amônio quaternário, imidazol, octoato de metal ou óxido metálico.