

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 880 082**

51 Int. Cl.:

C08G 59/62 (2006.01)

C08G 65/331 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2017 PCT/US2017/045867**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2018 WO18182770**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2017 E 17758320 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.04.2021 EP 3601406**

54 Título: **Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido**

30 Prioridad:

31.03.2017 US 201762479871 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.11.2021

73 Titular/es:

**STEPAN COMPANY (100.0%)
22 West Frontage Road
Northfield, Illinois 60093, US**

72 Inventor/es:

**KAPLAN, WARREN A. y
WESTFALL, JENNIFER S.**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 880 082 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido

Campo de la invención

5 La invención se refiere a las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido y su uso en revestimientos, elastómeros, adhesivos y otras aplicaciones.

Antecedentes de la invención

10 Las composiciones con funcionalidad epoxi son conocidas desde hace tiempo como bloques de construcción para la fabricación de resinas epoxi. Los productos de reacción de los bisfenoles y la epiclohidrina, por ejemplo, son los pilares de la industria de las resinas epoxi y se venden desde hace años como resinas EPON® (Hexion Specialty Chemicals). Las resinas epoxi reaccionan con "endurecedores" u otros reticulantes -generalmente poliaminas, ácidos policarboxílicos o polioles- para dar lugar a polímeros curados de alta calidad para adhesivos y otras aplicaciones finales.

15 Las resinas epoxi también suelen reaccionar con ácidos acrílicos o metacrílicos para producir resinas de "éster de vinilo". Los ésteres de vinilo tienen funcionalidad hidroxilo y acrílica y se consideran una variedad de "alta gama" de resina de poliéster insaturada. Al igual que las resinas de poliéster insaturado, las resinas de ésteres vinílicos se curan con estireno y un iniciador de radicales libres, pero pueden dar lugar a plásticos con propiedades que no se pueden conseguir fácilmente con las resinas de poliéster insaturado de uso general.

20 Los polioles de poliéter ocupan otro ámbito distinto. Estos productos suelen fabricarse haciendo reaccionar uno o varios iniciadores con funcionalidad hidroxilo o amina con epóxidos (normalmente óxido de etileno, óxido de propileno, óxidos de butileno o mezclas de ellos), éteres cíclicos (por ejemplo, tetrahidrofurano) o mezclas de ellos en una polimerización por apertura de anillo. Las polimerizaciones de epóxidos suelen estar catalizadas por bases (por ejemplo, KOH), complejos metálicos (por ejemplo, compuestos de cianuro de doble metal) o ácidos de Lewis (por ejemplo, BF₃). Los ácidos fuertes (por ejemplo, ácido fluorobórico, ácido sulfúrico fumante) se utilizan más comúnmente para polimerizar el tetrahidrofurano, aunque los ácidos débiles pueden utilizarse con ciertos activadores (por ejemplo, arcillas de montmorillonita y ácido acético). Los polioles de poliéter son productos intermedios que reaccionan con los poliisocianatos para dar lugar a los poliuretanos. Los polioles de poliéter se producen en una amplia gama de funcionalidades de hidroxilo dependiendo de la elección del iniciador. Los polioles de poliéter se utilizan habitualmente para producir espumas de poliuretano flexibles, moldeadas o rígidas y elastómeros de poliuretano, revestimientos, adhesivos y sellantes.

30 Aunque los polioles de poliéter pueden utilizarse, al menos en teoría, para curar resinas epoxi, la práctica convencional sugiere que las poliaminas, que reaccionarán mucho más rápidamente con los grupos epóxido, son más adecuadas para este propósito.

En consecuencia, a pesar de la disponibilidad desde hace tiempo de las resinas epoxi y los polioles de poliéter, se ha informado relativamente poco sobre los posibles beneficios de estos productos de reacción.

35 Uno de los retos de la mayoría de los productos a base de epoxi es la fabricación de productos que tengan la flexibilidad deseada a bajo coste y que conserven otras propiedades importantes. La mayoría de los productos a base de epoxi tienen temperaturas de transición vítrea relativamente altas ($T_g > 80^\circ\text{C}$) y elongaciones finales bajas ($< 10\%$).

40 Anteriormente, preparamos composiciones poliméricas de poliéter-epóxido que son productos de reacción de un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol de poliéster. Descubrimos que bloques de construcción bien conocidos procedentes de diferentes tecnologías de polímeros (uretano, epoxi, UPR) podían ensamblarse para dar lugar a una nueva clase de polímeros útiles para revestimientos, elastómeros, adhesivos, selladores y otros productos valiosos. Los polioles de poliéster disponibles en el mercado que tienen funcionalidades hidroxilo promedio bajas (por ejemplo, 2-3) proporcionan buenos resultados. Las composiciones de poliéter-epóxido conservan muchas de las ventajas de los productos poliméricos de epóxido tradicionales, pero tienen un mayor alargamiento y una T_g más baja.

45 El documento EP 2 325 221 describe dispersiones acuosas de resina epoxi. Las resinas se construyen a partir de un poliol de poliéter alifático A, dos resinas epoxi B y B', un poliol aromático C y un éster de ácido graso con funcionalidad epoxi D. El poliol aromático puede tener de cinco a veinte átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo.

50 La industria se beneficiaría de la disponibilidad de productos adicionales a base de epoxi que tuvieran un mayor alargamiento, valores de T_g más bajos y un equilibrio general favorable de propiedades en adhesivos, revestimientos, elastómeros y otros productos similares. De manera deseable, los productos podrían fabricarse utilizando materiales de partida disponibles en el mercado o de fácil fabricación, equipos convencionales y condiciones de proceso ordinarias. Preferentemente, los productos podrían adaptarse para cumplir los objetivos de

flexibilidad, resistencia al impacto, dureza, rigidez, resistencia a la abrasión y otras propiedades importantes para los productores de revestimientos, adhesivos, selladores y elastómeros. Lo ideal sería poder obtener productos con excelentes propiedades físicas y mecánicas sin utilizar isocianatos o agentes de curado de poliamina, que plantean problemas medioambientales y de otro tipo.

5 **Sumario de la invención**

En un aspecto, la invención se refiere a una composición polimérica de poliéter-epóxido. La composición comprende un producto de reacción de un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol. El compuesto de poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/equivalente. La composición de poliol comprende un poliol de poliéter que tiene un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 800 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. La composición polimérica de poliéter-epóxido tiene una temperatura de transición vítrea medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -40°C a 60°C.

En algunos aspectos, la composición de poliol comprende además un poliol de poliéster. La inclusión del poliol de poliéster puede permitir a los formuladores aumentar el módulo, alargamiento y las propiedades de absorción total de energía de los elastómeros, la resistencia al impacto y a la abrasión de los revestimientos y la fuerza de unión en los adhesivos.

La invención incluye procesos para fabricar las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido descritas anteriormente. Uno de estos procesos ("proceso de baja temperatura") para fabricar las composiciones comprende hacer reaccionar, a una temperatura dentro del intervalo de 0°C a 40°C en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende el compuesto de poliepóxido y la composición de poliol que comprende un poliol de poliéter como se ha descrito anteriormente. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1, y la composición polimérica de poliéter-epóxido resultante tiene una T_g dentro del intervalo de -40°C a 60°C. El catalizador para este proceso comprende preferentemente un compuesto de ácido de Lewis. En un aspecto preferente, la reacción se ejecuta a temperatura ambiente.

Un proceso alternativo ("proceso de temperatura elevada") comprende calentar, a una temperatura dentro del intervalo de 40°C a 100°C, opcionalmente en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende el compuesto de poliepóxido y la composición de poliol que comprende un poliol de poliéter como se ha descrito anteriormente. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1, y la composición polimérica de poliéter-epóxido tiene una T_g dentro del intervalo de -40°C a 60°C. En algunos aspectos, el calentamiento se realiza en presencia de una base o un catalizador de ácido de Lewis.

Cualquiera de los procesos descritos anteriormente puede ir seguido de un curado posterior. Cuando se utiliza un ácido de Lewis, el curado posterior puede realizarse a temperatura ambiente o a una temperatura elevada (de 50°C a 150°C). Cuando se utiliza un catalizador base, es deseable un curado posterior a temperatura elevada.

Bloques de construcción bien conocidos procedentes de diferentes tecnologías de polímeros (uretano, epoxi) pueden ensamblarse para dar una nueva clase de polímeros ("composiciones poliméricas de poliéter-epóxido") que son útiles para revestimientos, elastómeros, adhesivos, sellantes y otros productos valiosos. Sorprendentemente, estos productos satisfacen las necesidades de la industria sin depender de las poliaminas, que son los endurecedores de epóxido más utilizados, ni de los poliisocianatos, que son los principales reactivos de los poliuretanos. Las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido conservan muchas de las ventajas de los productos de polímeros de epóxido tradicionales, pero pueden tener un mayor alargamiento, una mejor resistencia al impacto y una T_g ajustable. Se pueden fabricar excelentes productos a partir de materiales disponibles en el mercado o de fácil síntesis, especialmente polioles de poliéter de alta funcionalidad. Se pueden conseguir beneficios adicionales mezclando poliéter con polioles de poliéster, especialmente polioles de poliéster aromáticos. Las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido son convenientes para preparar en un proceso de un solo paso. En general, la invención crea una nueva clase de polímeros e invita a los formuladores a seguir explorando este enfoque sencillo pero innovador para sintetizar polímeros termoestables.

50 **Descripción detallada de la invención**

En un aspecto, la invención se refiere a una composición polimérica de poliéter-epóxido que comprende un producto de reacción de un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéter.

El compuesto de poliepóxido

Los compuestos poliepóxidos adecuados tienen dos o más grupos epóxido por molécula y un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/equivalente, o en algunos aspectos de 150 a 240 g/equivalente o de 170 a 235 g/equivalente.

En aspectos preferentes, los compuestos de poliepóxido tienen un promedio de 2 a 4 grupos epóxido por molécula ("funcionalidad epóxido promedio"). En algunos aspectos, la funcionalidad epóxido promedio es de 2 a 3, de 2,0 a 2,8, o de aproximadamente 2.

5 Algunos compuestos poliepóxidos adecuados están disponibles comercialmente, mientras que otros se sintetizan fácilmente a partir de la reacción de epíclorhidrina y un precursor de poliol o poliamina adecuado, preferentemente a partir de epíclorhidrina y una poliamina o poliol aromático o cicloalifático.

10 En algunos aspectos, el compuesto de poliepóxido es un producto de reacción de un bisfenol (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol AP, bisfenol BP, bisfenol C, bisfenol F, bisfenol S, bisfenol Z, o similares) y epíclorhidrina. En otros aspectos, el compuesto de poliepóxido es el producto de reacción de un bisfenol hidrogenado y epíclorhidrina. En otras palabras, en algunos casos el compuesto de poliepóxido es un "éter diglicidílico" del bisfenol o del bisfenol hidrogenado. Muchos de estos materiales están disponibles en el mercado. Por ejemplo, los compuestos de poliepóxido adecuados incluyen la serie EPON® 800 de resinas epoxi (productos de Hexion Specialty Chemicals), principalmente de bisfenol A o bisfenol F, tal como las resinas EPON® 825, 826, 828, 830, 834, 862 y similares. Las resinas adecuadas a base de bisfenol F también incluyen EPALLOY® 8220, EPALLOY® 8230 y EPALLOY® 8240, productos de CVC Thermoset Specialties.

20 Entre los compuestos epóxidos adecuados se encuentran los éteres diglicidílicos de bisfenol en los que los anillos aromáticos han sido hidrogenados, tal como EPALLOY® 5000 y EPALLOY® 5001, o modificados con grupos alquílicos o funcionales, tal como EPALLOY® 7200. Entre los compuestos poliepóxidos adecuados se encuentran los poliepóxidos aromáticos di, tri o tetrafuncionales, tal como éter diglicidílico de resorcinol (disponible como ERISYS™ RDGE de CVC Thermoset Specialties), éter triglicidílico de tris(hidroxifenil)etano (disponible, por ejemplo, como EPALLOY® 9000) y éter tetraglicidílico de m-xilendiamina (disponible como ERISYS™ GA 240). Entre los compuestos poliepóxidos adecuados también se encuentran los ésteres glicidílicos aromáticos y cicloalifáticos, tal como éster diglicidílico de ácido isoftálico, ácido ftálico o ácido tereftálico y sus versiones hidrogenadas, tal como éster diglicidílico de ácido hexahidroftálico (disponible, por ejemplo, como EPALLOY® 5200).

25 En algunos aspectos, el compuesto de poliepóxido es un éter diglicidílico alifático, particularmente éteres diglicidílicos alifáticos que tienen funcionalidades epóxido promedio de al menos 2, preferentemente de al menos 3. Los éteres diglicidílicos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de 1,4-ciclohexanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de etilenglicol, éter diglicidílico de 2-metil-1,3-propanediol, éter diglicidílico de 1,6-hexanediol, éter diglicidílico de dipropilenglicol, éter triglicidílico de glicerol, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter tetraglicidílico de pentaeritritol y sus mezclas. Los compuestos poliepóxidos adecuados de este tipo se fabrican fácilmente haciendo reaccionar los polioles con un exceso de epíclorhidrina; muchos de ellos están disponibles comercialmente en CVC Thermoset Specialties bajo la marca ERISYS™ o en otros proveedores.

35 Pueden utilizarse mezclas de varios tipos de compuestos poliepóxidos. En aspectos preferentes, el compuesto de poliepóxido comprende al menos el 50 % en peso, al menos el 60 % en peso o al menos el 75 % en peso, de un compuesto de poliepóxido aromático, un compuesto de poliepóxido cicloalifático o una combinación de los mismos.

40 El compuesto de poliepóxido se utiliza en una cantidad tal que la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido con respecto a los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol que comprende un poliol de poliéter (también descrita en el presente documento como la "relación de equivalentes de epoxi/OH") está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. En otros aspectos, la relación de equivalentes de epoxi e hidroxilo oscilará entre 0,8:1 y 2:1, o entre 1:1 y 1,8:1.

45 La cantidad de compuesto de poliepóxido utilizado puede variar y dependerá de muchos factores, incluyendo la naturaleza del compuesto de poliepóxido, la naturaleza y proporción de la composición de poliol, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de compuesto de poliéter-epóxido estará dentro del intervalo de 30 a 70 % en peso, 40 a 65 % en peso, o 45 a 55 % en peso, en base a la cantidad de la composición polimérica de poliéter-epóxido.

La composición de poliol

La composición polimérica de poliéter-epóxido comprende un producto de reacción del compuesto de poliepóxido y una composición de poliol. La composición de poliol comprende un poliol de poliéter.

50 Los polioles de poliéter adecuados tienen funcionalidades hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0. Estos polioles se sintetizan fácilmente por polimerización por apertura de anillo de óxido de propileno, óxido de etileno, óxidos de butileno, tetrahydrofurano, o mezclas de los mismos, en presencia de iniciadores hidroxilo y/o amina-funcionales. En algunos casos, las reacciones son catalizadas por bases (por ejemplo, KOH), catalizadores de metales de transición (por ejemplo, catalizadores de cianuro de doble metal), ácidos de Lewis (por ejemplo, catalizadores BF₃) o similares. Se puede utilizar una variedad de dioles, trioles y entrantes de mayor funcionalidad, solos o combinados, siempre que la funcionalidad hidroxilo promedio del poliol esté entre 3,5 y 8,0. Normalmente, la sacarosa, el sorbitol u otro iniciador de alta funcionalidad se utiliza solo o en combinación con un diol (por ejemplo,

etilenglicol, dietilenglicol), triol (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, trietanolamina) o iniciador de amina (por ejemplo, etilendiamina) para lograr la funcionalidad deseada.

5 Muchos polioles de poliéter adecuados que tienen funcionalidades hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0 están disponibles comercialmente. Algunos ejemplos son los productos MULTRANOL® de Covestro (por ejemplo MULTRANOL® 4030, MULTRANOL® 4034, MULTRANOL® 4035, MULTRANOL® 4050, MULTRANOL® 4063, MULTRANOL® 6501, MULTRANOL® 8162, MULTRANOL® 8164, MULTRANOL® 9181 y MULTRANOL®9196), los productos CARPOL® de Carpenter (CARPOL® GSP-280, CARPOL® GSP-355, CARPOL® GSP-520, CARPOL® SP-477, CARPOL® SPA-357, CARPOL® SPA-530, CARPOL® EDAP-770 y CARPOL® EDAP-800), los productos VORANOL® de Dow Chemical (VORANOL® 280, VORANOL® 370 y VORANOL® 490) y los productos JEFFOL® de Huntsman (JEFFOL® S-490, JEFFOL® SA-499, JEFFOL® SD-361, JEFFOL® SD-441, JEFFOL® SG-360 y JEFFOL® SG-522).

En composiciones de poliol adecuadas, el poliol de poliéter tendrá un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 800 mg KOH/g. En algunos aspectos, el poliol de poliéter tendrá un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 550 mg KOH/g, o dentro del intervalo de 150 a 400 mg KOH/g.

15 Los polioles de poliéter tendrán funcionalidades hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0. En algunos aspectos, el poliol de poliéter tendrá una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,7 a 7,0 o de 4,0 a 7,0. Como se muestra en las Tablas 1 y 2, encontramos que los polioles de poliéter que tienen funcionalidades hidroxilo promedio de 3,5 a 8,0 generalmente proporcionan composiciones poliméricas de poliéter-epóxido completamente curadas con el equilibrio más favorable de propiedades, particularmente en términos de dureza, resistencia a la tracción, módulo, alargamiento y absorción total de energía (elastómeros); resistencia al impacto y resistencia a la abrasión (revestimientos); y resistencia al cizallamiento (adhesivos).

20 La composición de poliol puede incluir polioles de policarbonato, u otros tipos de polioles además del poliol de poliéter (y el poliol de poliéster opcional). En general, la composición de poliol comprende al menos un 10 % en moles, en algunos aspectos al menos un 20 % en moles, en otros aspectos al menos un 40 % en moles o al menos un 60 % en moles, de uno o más polioles de poliéter. En algunos aspectos, la composición de poliol consistirá o estará compuesta esencialmente por uno o más polioles de poliéter.

25 Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de composición de poliol utilizada será una cantidad efectiva para dar una relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol (es decir, una relación de equivalentes de epoxi/OH) dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1, 0,8:1 a 2:1, o 1:1 a 1,8:1.

30 La cantidad de composición de poliol utilizada puede variar y dependerá de muchos factores, incluyendo la naturaleza y la cantidad del compuesto de poliepóxido, la naturaleza de la composición de poliol, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de composición de poliol estará dentro del intervalo de 30 a 70 % en peso, 40 a 65 % en peso, o 45 a 55 % en peso, en base a la cantidad de composición polimérica de poliéter-epóxido.

35 En algunos aspectos preferentes, la composición de poliol comprende además uno o más polioles de poliéster. Los polioles de poliéster adecuados son bien conocidos e incluyen polioles de poliéster aromáticos y alifáticos. Estos polioles están terminados con grupos hidroxilos y generalmente tienen números ácidos bajos (es decir, por debajo de 5 mg KOH/g). Los poliésteres adecuados se sintetizan fácilmente por polimerización por condensación de ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos con dioles de bajo peso molecular, polioles o sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos adecuados incluyen, por ejemplo, el anhídrido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el tereftalato de dimetilo, el anhídrido trimelítico, el anhídrido maleico, el anhídrido succínico, el ácido succínico, el succinato de dimetilo, el adipato de dietilo, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido sebáico, el ácido suberico y similares, y combinaciones de los mismos. Los dioles y polioles adecuados útiles para hacer polioles de poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 2-metil-1,3-propanediol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanediol, dietilenglicol dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, y similares, y combinaciones de los mismos.

40 Muchos polioles de poliéster adecuados para su uso en el presente documento están disponibles comercialmente en Stepan Company y otros proveedores de polioles. Algunos ejemplos son los polioles de las series STEPANPOL® PS-, PC-, PD-, PH-, PHN-, PN- y AA-, productos de Stepan. Algunos ejemplos son STEPANPOL® PS-2402, STEPANPOL® PC 1028-210 y STEPANPOL® PS-3524 (polioles de poliéster aromáticos) y STEPANPOL® PC-101-210, STEPANPOL® PC-102-210, STEPANPOL® PC 105-210, STEPANPOL® PC 107-210, y STEPANPOL® PC 1040-210 (polioles de poliéster alifáticos) y STEPANPOL® 1021-210 (un poliol de poliéster alifático/aromático). Los productos disponibles en el mercado incluyen los polioles TERATE® y TERRIN™ de INVISTA, los polioles TEROL® de Huntsman, los polioles LUPRAPHEN® de BASF, los polioles DESMOPHEN® de Covestro, los polioles FOMREZ® de Chemtura, los polioles ISOEXTER™ y DIXTER-G™ de Coim, los polioles PIOTHANE® de Panolam y los polioles MILLESTER™ de Polyurethane Specialties.

Cuando se incluye un poliol de poliéster, se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre el 10 y el 90 % en moles, el 20 y el 80 % en moles, el 25 y el 75 % en moles, o el 50 y el 75 % en moles, sobre la base de la cantidad de composición de poliol.

- 5 Cuando se incluye un poliol de poliéster, el poliol de poliéster tendrá principalmente grupos finales hidroxilos y una proporción limitada de grupos finales ácidos carboxílicos, y en consecuencia tendrá un bajo índice de acidez, es decir, menos de 5 mg KOH/g. En algunos aspectos, el poliol de poliéster tendrá un índice de acidez inferior a 3 mg KOH/g, inferior a 2 mg KOH/g, o inferior a 1 mg KOH/g.

Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido

- 10 El producto de reacción del compuesto de poliepóxido y la composición de poliol que comprende un poliol de poliéter es una composición polimérica de poliéter-epóxido. Las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido se distinguen de los productos convencionales de epoxi o uretano por tener un equilibrio único de propiedades.

- 15 Por ejemplo, las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) ajustable o regulable, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC), dentro del intervalo de -40°C a 60°C. En algunos aspectos, la Tg de la composición polimérica de poliéter-epóxido estará dentro del intervalo de -30°C a 35°C, de -20°C a 30°C, o dentro del intervalo de -5°C a 30°C.

- 20 Cuando se comparan con los productos epoxídicos convencionales, las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido pueden tener mayores alargamientos finales (es decir, "alargamiento a la rotura", en adelante simplemente "alargamiento"). En algunos aspectos, las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido tendrán alargamientos (medidos según la norma ASTM D412, Procedimiento A) de al menos el 30%, al menos el 40%, al menos el 60% o al menos el 80%. En otros aspectos, las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido tendrán alargamientos dentro del intervalo de 30% a 500%, 45% a 300%, o 50% a 200%. Como se muestra en las Tablas 1-4, a continuación, se pueden producir composiciones poliméricas de poliéter-epóxido con una amplia gama de alargamientos y rigidez, particularmente cuando la composición de poliol incluye una mezcla de poliéter y poliéster.

- 25 Las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido pueden incluir aditivos tal como tensioactivos, agentes de relleno, pigmentos, retardantes de llama, catalizadores, modificadores de la viscosidad, agentes espumantes, diluyentes reactivos y similares. El tipo y la cantidad de aditivo utilizado dependerán de los requisitos de la aplicación final específica.

- 30 Las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido pueden formularse como elastómeros, elastómeros microcelulares, revestimientos, selladores, adhesivos y otros productos. Los elastómeros pueden formularse para dar una amplia gama de valores de dureza Shore A o Shore D. Los valores típicos de dureza oscilarán entre Shore A 70 y Shore A 96, o entre Shore A 85 y Shore A 96, y más típicamente entre Shore A 90 y Shore A 96.

- 35 Los elastómeros de las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido pueden formularse para que tengan valores de absorción total de energía ("T.E.A.") mayores, como se describe a continuación, en comparación con los de los sistemas epoxídicos convencionales. Los valores de T.E.A. suelen oscilar de 10 a 500 libra-pulg./pulg.², 10 a 300 libra-pulg./pulg.², o de 20 a 200 libra-pulg./pulg.². Como se muestra en las tablas 3 y 4, los valores de T.E.A. pueden mejorarse a menudo incluyendo un poliol de poliéster en la composición de poliol.

- 40 En algunos aspectos, los revestimientos de las composiciones poliméricas de poliéter-epóxido presentan una buena resistencia a la abrasión en comparación con los sistemas epoxídicos convencionales, como se refleja en los valores de abrasión Taber inferiores a 80 mg, inferiores a 50 mg, inferiores a 30 mg o inferiores a 20 mg cuando se utiliza la rueda CS-17 bajo 1000 ciclos con una carga de 1 kg (ver Tablas 1-4).

- En algunos aspectos, particularmente cuando la composición de poliol incluye un poliol de poliéster, los revestimientos de las composiciones de polímero de éter-epóxido tendrán una resistencia al impacto mejorada en comparación con la de los sistemas epoxi convencionales (véase, por ejemplo, la Tabla 3 y 4).

- 45 La inclusión del poliol de poliéster puede permitir a los formuladores aumentar el módulo, alargamiento y propiedades de absorción total de energía de los elastómeros, así como la resistencia al impacto y a la abrasión de los revestimientos. Como se muestra en las Tablas 3 y 4, se pueden producir elastómeros con un impresionante equilibrio de dureza, resistencia a la tracción, módulo, alargamiento y propiedades de absorción de energía utilizando mezclas de poliol que incluyen un poliol de poliéster con el poliéter de alta funcionalidad. La inclusión del poliol de poliéster también proporciona revestimientos bien curados con buena resistencia a la abrasión y al impacto.
- 50 También se pueden fabricar adhesivos con una buena resistencia al cizallamiento por solapamiento utilizando las mezclas de poliéter y poliol de poliéster.

Procesos para hacer composiciones de polímero de poliéter-epóxido**1. Proceso a baja temperatura (0°C a 40°C)**

En un aspecto, la composición polimérica de poliéter-epóxido se produce en una sola etapa de reacción, preferentemente en condiciones ambientales. El proceso comprende hacer reaccionar a una temperatura comprendida entre 0°C y 40°C, en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol. El compuesto de poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/equivalente. La composición de poliol comprende un poliol de poliéter, donde el poliol de poliéter tiene un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 800 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. El proceso produce una composición polimérica de poliéter-epóxido que tiene una temperatura de transición vítrea medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -40°C a 60°C, o en algunos aspectos de -30°C a 35°C.

El proceso de baja temperatura se realiza en presencia de un catalizador. En un aspecto preferente, el catalizador comprende un compuesto de ácido de Lewis. Los compuestos ácidos de Lewis adecuados son aceptores de pares de electrones e incluyen, por ejemplo, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de zinc, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, pentacloruro de antimonio y similares. El trifluoruro de boro y especialmente los complejos de trifluoruro de boro con donantes de electrones (por ejemplo, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, polioles, aminas, sulfuros) son compuestos ácidos de Lewis preferentes. Los ejemplos incluyen el éter de trifluoruro de boro, los complejos de tetrahidrofurano de trifluoruro de boro, los complejos de alcohol de trifluoruro de boro, los complejos de ácido acético de trifluoruro de boro, los complejos de sulfuro de dimetilo de trifluoruro de boro, los complejos de amina de trifluoruro de boro, los complejos de poliol de trifluoruro de boro, y similares, y sus combinaciones. Son especialmente preferentes los complejos de ácidos de Lewis con éteres, alcoholes, polioles y aminas. Los catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, LEECURE® B-610 y LEECURE® B-1310, complejos de trifluoruro de boro con una base de Lewis, productos de Leepoxy Plastics, Inc.

En otros aspectos, el proceso de baja temperatura se realiza en presencia de un catalizador base. Se prefieren los catalizadores de amina. En algunos aspectos preferentes, el catalizador de amina comprende un compuesto de amina, una poliamina, una poliamida o una mezcla de ellos. Las aminas terciarias son los compuestos amínicos preferentes. Los catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (por ejemplo, "DMP-30"), 4-dimetilaminopiridina, N,N-dimetilbencilamina, (4-dimetilaminometil)fenol, (2-dimetilaminometil)fenol, 2,4,6-tris(4-morfolinilmetil)fenol, 1,3,5-tris(3-(dimetilamino)propil)hexahidro-s-triazina (por ejemplo, POLYCAT® 41 de Air Products o JEFFCAT® TR-90 de Huntsman), y similares, y sus mezclas.

La cantidad de catalizador ácido o base de Lewis necesaria para un buen curado dependerá de muchos factores que están dentro del criterio del experto, incluyendo la naturaleza del compuesto de poliepóxido, la naturaleza de la composición de poliol, el catalizador particular seleccionado, el tipo de producto (por ejemplo, revestimiento, adhesivo, elastómero), las dimensiones del producto, la temperatura de reacción, la vida útil deseada y otros factores. Sin embargo, en general, la cantidad de catalizador estará dentro del intervalo de 0,01 a 10 % en peso, o de 0,1 a 8 % en peso, o de 1 a 5 % en peso en base a la cantidad de composición polimérica de poliéter-epóxido producida.

El proceso de baja temperatura se realiza a una temperatura dentro del intervalo de 0°C a 40°C, o de 10°C a 30°C, o en muchos casos, a temperatura ambiente.

En algunos aspectos, puede ser deseable someter a un curado posterior un producto fabricado mediante el proceso de baja temperatura a temperatura ambiente o a temperatura elevada (por ejemplo, de 50°C a 150°C) con o sin control de la humedad relativa para lograr más rápidamente las propiedades finales. En general, cuando se utiliza un catalizador de ácido de Lewis, el curado posterior puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Cuando se utiliza un catalizador de base, es más deseable un curado posterior a temperatura elevada.

2. Proceso a temperatura elevada (40°C a 100°C)

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso de temperatura elevada para fabricar una composición polimérica de poliéter-epóxido. El proceso comprende calentar, a una temperatura comprendida entre 40°C y 100°C, una mezcla que comprende un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéter, como se ha descrito anteriormente. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1. La composición polimérica de poliéter-epóxido resultante tiene una temperatura de transición vítrea medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -40°C a 60°C, o en algunos aspectos de -30°C a 35°C.

El proceso de temperatura elevada puede realizarse con o sin catalizador. Entre los catalizadores adecuados se encuentran los catalizadores de ácido de Lewis y los catalizadores de base descritos anteriormente.

En algunos aspectos, la mezcla que comprende el compuesto de poliepóxido y la composición de poliol se calienta a una temperatura dentro del intervalo de 60°C a 90°C, o de 65°C a 80°C.

En algunos aspectos, puede ser deseable someter a un curado posterior un producto fabricado por el proceso de temperatura elevada a temperatura ambiente o a temperatura elevada (por ejemplo, de 50°C a 150°C) con o sin

control de la humedad relativa para lograr más rápidamente las propiedades finales. En general, cuando se utiliza un catalizador de ácido de Lewis, el curado posterior puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Cuando se utiliza un catalizador de base, es más deseable un curado posterior a temperatura elevada.

5 Los siguientes ejemplos se limitan a ilustrar la invención; el experto reconocerá muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones.

Componentes de la formulación:

EPON® 828 (Hexion Specialty Chemicals): una resina epoxi líquida a base de éter diglicídico de bisfenol A. Peso equivalente promedio: 189. Viscosidad: 13.000 cP a 25°C.

10 EPALLOY® 5000 (CVC Thermoset Specialties): bisfenol A hidrogenado epoxidado: Peso equivalente promedio 220 g/equivalente.

EPALLOY® 8240 (CVC Thermoset Specialties): resina epoxi fenol novolac. Peso equivalente promedio: 170 g/equivalente. Funcionalidad nominal: 2,35.

MULTRANOL® 4030 (Covestro): poliol de poliéter a base de sacarosa. Número de hidroxilo: 380 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 5,8.

15 MULTRANOL® 4034 (Covestro): poliol de poliéter a base de sacarosa. Número de hidroxilo: 470 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 5,2.

MULTRANOL® 9158 (Covestro): Poliéter triol a base de PO. Número de hidroxilo: 470 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 3,0.

20 CARPOL® PGP-2000 (Carpenter): Diol de poliéter a base de PO. Número de hidroxilo: 56 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 2,0.

CARPOL® GP-3000 (Carpenter): Poliéter triol a base de PO. Número de hidroxilo: 56 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 3,0.

Poly(THF)® 2000 (BASF): Poli(tetrahidrofurano)diol. Número de hidroxilo: 56 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 2,0.

25 VORANOL® 280 (Dow): Poliol a base de sacarosa/glicerina. Funcionalidad nominal: 7,0. Número de hidroxilo: 280 mg KOH/g.

VORANOL® 370 (Dow): Poliol a base de sacarosa/glicerina. Funcionalidad nominal: 7,0. Número de hidroxilo: 370 mg KOH/g.

VORANOL® 490 (Dow): Poliol a base de sacarosa/glicerina. Funcionalidad nominal: 4,3. Número de hidroxilo: 490 mg KOH/g.

30 STEPANPOL® PC-1028-210 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático a partir de 1,6-hexanediol y anhídrido ftálico. Número de hidroxilo: 210 mg KOH/g. Funcionalidad nominal: 2,0.

Poliol IPA-DEG: poliol de poliéster aromático a partir de ácido isoftálico y dietilenglicol. Número de hidroxilo: 236 mg KOH/g. Viscosidad: 28.200 cP a 25°C. Funcionalidad nominal: 2,0.

LEECURE® B-610 (Leepoxy Plastics, Inc.): catalizador a base de trifluoruro de boro.

35 Preparación del poliol IPA-DEG

Ácido isoftálico (652,7 g) y dietilenglicol (688,9 g) se cargan en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una sonda de temperatura, una entrada de nitrógeno y una columna de condensación empaquetada con un condensador de brazo lateral. La mezcla se calienta a 220°C durante aproximadamente 1 hora. El destilado se elimina rápidamente y la mezcla se vuelve transparente. Después de 8 horas, el valor ácido alcanza 13 mg KOH/g. 40 Tras enfriar durante toda la noche, se reanuda el calentamiento. Cuando la temperatura alcanza los 200°C, se añade tetrabutoxititanio (0,36 g). El valor hidroxilo es de 213 mg KOH/g. Se añade dietilenglicol (31 g) y la mezcla se calienta a 220°C hasta que la reacción se considere completa. Valor final del hidroxilo (corregido): 236 mg KOH/g.

Preparación de polímeros de poliéter-epóxido: Proceso de baja temperatura

EJEMPLO 1

45 El poliol de poliéter MULTRANOL® 4034 (48,8 g, producto de Covestro) se mezcla rápidamente a temperatura ambiente con la resina EPON® 828 (48,8 g, producto de Hexion Specialty Chemicals) y el catalizador LEECURE® B-610 (2,4 g, producto de Leepoxy Plastics). La relación entre los equivalentes de epoxi e hidroxilo (relación de equivalentes de epoxi/OH) es de 64/100. La mezcla es transparente después de unos segundos. La mezcla continúa

durante 30 s. El material se endurece después de unos 3,5 minutos para dar un producto curado. Las propiedades de los polímeros fabricados con este material, incluidos los elastómeros fundidos, los revestimientos y los adhesivos, aparecen en la Tabla 1.

EJEMPLOS 2 y 6-14 y EJEMPLOS COMPARATIVOS 3-5 y 15

5 El procedimiento del Ejemplo 1 se sigue generalmente utilizando una resina epoxi (EPON® 828, EPALLOY® 5000, o
EPALLOY® 8240) y los polioles de poliéter mostrados en las Tablas 1 y 2. Para cada ejemplo, la relación en peso
entre el compuesto epoxi y la composición de poliol se mantiene en 1:1. El nivel de catalizador se ajusta para
conseguir un tiempo de gelificación de 3,5 a 4 minutos. Las propiedades de los elastómeros fundidos, los
revestimientos y los adhesivos resultantes se indican en las tablas. En los ejemplos inventivos se utilizan polioles
10 con valores medios de hidroxilo dentro del intervalo de 3,5 a 8,0. Para los ejemplos comparativos 3-5 y 15, se
utilizan polioles con funcionalidades hidroxilo promedio dentro del intervalo de 2,0 a 3,0 (PolyTHF® 2000, CARPOL®
PGP-2000, CARPOL® GP-3000 y MULTRANOL® 9158).

EJEMPLOS 16-32

15 El procedimiento del Ejemplo 1 se sigue generalmente utilizando una resina epoxi (EPON® 828, Tabla 3 o
EPALLOY® 8240, Tabla 4) y las mezclas de poliéter y polioles de poliéster indicadas en las Tablas 3 y 4. Las
proporciones molares de poliéster y poliéter son 50/50 o 75/25. En estos ejemplos, el catalizador es una mezcla de
trifluoruro de boro en un poliol de poliéster. Para cada ejemplo, la relación en peso entre el compuesto epoxi y la
composición de poliol se mantiene en 1:1. El nivel de catalizador se ajusta para conseguir un tiempo de gelificación
de 3,5 a 4 minutos. Las propiedades de los elastómeros fundidos, los revestimientos y los adhesivos resultantes se
20 indican en las tablas. En cada ejemplo, se utiliza un poliol de poliéter que tiene un valor medio de hidroxilo dentro del
intervalo de 3,5 a 8,0 en combinación con un poliol de poliéster.

Preparación de muestras de revestimiento y elastómeros

Cada uno de los productos de reacción descritos anteriormente se vierte en un molde o se extrae sobre una
superficie para proporcionar muestras de elastómero o de revestimiento, respectivamente, para su ensayo. Las
25 muestras de elastómero se producen vertiendo unos 100 g de mezcla de reacción en moldes de 7" x 7" x 0,1"
(condiciones ambientales, revestidos con desmoldante) unos 90 s después de iniciarse la mezcla. Se deja que el
material se extienda durante unos 30 s y luego se cubre. Los depresores de lengüeta se colocan en los bordes del
molde para proporcionar aproximadamente 0,07" de ventilación alrededor del perímetro. Las muestras en forma de
hueso de perro (5,5" x 0,5") se cortan y se acondicionan a 25°C y 50% de humedad relativa durante 12 horas antes
30 de las pruebas físicas. Las piezas moldeadas o los revestimientos producidos mediante el proceso catalizado por
ácido de Lewis a baja temperatura se dejan curar durante al menos 5 días a temperatura ambiente antes de las
pruebas.

Propiedades mecánicas

35 Se utiliza una máquina de ensayo universal (sistema MTS ReNew™) y el software TestWorks® 4.11 para el ensayo
y análisis de las muestras. La porción central de prueba de las muestras en forma de hueso de perro tiene 0,5" de
ancho y 1,65" de largo. Las muestras se colocan en pinzas separadas por 2,25". Se utiliza una célula de carga de
1000 libras para medir las propiedades a una velocidad de tracción de 2"/min hasta la rotura de la muestra. La
resistencia a la tracción, el módulo, el alargamiento a la rotura y la energía total absorbida se miden al menos por
duplicado y se promedian.

40 La energía total absorbida ("T.E.A.") se calcula mediante el software de la máquina de ensayo universal (Testworks
4.11) y se obtiene normalizando el área bajo la curva de tensión-deformación por el área de la superficie de la
porción central de ensayo (porción cónica) de la muestra de hueso de perro. El área bajo la curva tensión-
deformación se calcula a partir del producto de la fuerza total (libras) necesaria para producir la extensión de la
muestra hasta la rotura (pulgadas). Para cada muestra, la superficie es de 0,825 pulgadas². La energía total
45 absorbida es una medida que permite comparar la tenacidad relativa de cada muestra ensayada. Las unidades de
T.E.A. son libra-pulg./pulg.²

Dureza

La dureza de las muestras de polímero curado se determina utilizando un durómetro de tipo A (Pacific Transducer,
modelo 306L) según la norma ASTM 2240-85. Se utilizan las muestras en forma de hueso de perro descritas
50 anteriormente.

Las mediciones de las propiedades mecánicas y de la dureza se realizan a 23°C ± 1°C y a una humedad relativa del
50%.

Temperatura de transición vítrea

- 5 Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinan utilizando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Discovery Series y el software Trios (V3.2) de TA Instruments. Las muestras se preparan recortando un trozo de 10-20 mg de las muestras en forma de hueso de perro utilizadas para los ensayos de propiedades mecánicas. La muestra se pesa con precisión, se engarza en el platillo de prueba y se coloca en el soporte de muestras del instrumento junto con un platillo de referencia. La muestra se enfría a -50°C y luego se calienta de -50°C a 150°C a 5°C por minuto. Las muestras de polímero de poliéter-epóxido suelen presentar una fuerte señal de T_g con un punto medio dentro del intervalo de -40°C a 60°C o de -30°C a 35°C .

Pruebas de las propiedades del revestimiento

- 10 La prueba de abrasión Taber se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 4060 utilizando una máquina abrasiva 5139 de Taber Industries. Para determinadas muestras se realizan experimentos por separado utilizando las ruedas de ensayo de abrasión Calibrase® CS-17, más finas, y Calibrase® H-18, más gruesas (Taber Industries). Las ruedas se presionan contra la superficie con un peso de 1000 g. Se mide la pérdida de peso de las muestras después de 1000 ciclos.
- 15 Las pruebas de resistencia al impacto se realizan con revestimientos finos sobre acero tratado con cromato/fosfato (paneles de prueba ACT). Las muestras de 4" x 6" se revisten cuidadosamente con una barra de arrastre #200 (BYK Co.). Las muestras catalizadas con ácido de Lewis se colocan en una superficie plana durante al menos 5 días en condiciones ambientales para su curación. Tras el curado, las muestras revestidas se mantienen en condiciones ambientales durante una semana más antes de las pruebas.
- 20 La resistencia al impacto se determina utilizando un probador de impacto Gardner (de BYK). Utilizando el proyectil de 4 libras, las muestras de acero revestido se someten a fuerzas de impacto variables en función de la altura de liberación del proyectil. La resistencia al impacto (libras por pulgada) es la fuerza necesaria para causar daños visuales en el revestimiento. Las mediciones se realizan para el impacto directo (impacto en el lado del revestimiento) y el impacto indirecto (impacto en el lado opuesto del revestimiento).

Preparación y prueba del adhesivo

- 25 Generalmente se sigue el procedimiento de la norma ASTM D-1002. Las muestras de ensayo se preparan y curan a temperatura ambiente utilizando sustratos de ensayo Q-Panel® de acero laminado en frío (CRS) de 1 pulgada x 4 pulgadas x 0,063 pulgadas (Q-Lab Corp.) tal como se suministran. La composición polimérica de poliéter-epóxido (100 g) se agita en un vaso abierto durante 30 segundos. Después de aproximadamente 1 minuto, el material líquido que reacciona se aplica a una sección de una pulgada en el extremo de una de las muestras de prueba CRS. Se coloca una segunda muestra de prueba sobre la primera muestra para formar una sección de solapamiento de 1 pulgada² que intercala el adhesivo líquido reactivo. Se coloca una abrazadera de unión en la zona de solapamiento y se retira el exceso de adhesivo. El conjunto se cura en condiciones ambientales sobre una superficie plana durante al menos 5 días antes de la prueba de resistencia al cizallamiento por solapamiento.
- 35 La resistencia al cizallamiento por solapamiento se mide utilizando una máquina de ensayo universal Instron (sistema MTS ReNew™) y el software TestWorks® 4.11. Se retira el abrazadera de unión y los extremos no adheridos de las tiras de muestras de metal se fijan en las mordazas de prueba metálicas de 30 kN de Instron (modelo No. 2716-015) fijadas al aparato de ensayo. A continuación, se tira del conjunto en la dirección de tracción a 0,05 pulg./min. hasta que se produce el fallo de la unión por solapamiento. La tensión máxima en el momento del fallo se mide por duplicado y se promedia para cada sistema de polímero de poliéter-epóxido.

Tabla 1. Productos de polímeros de poliéter-epóxido									
Ejemplo	1	2	C3	C4	C5	6	7	8	9
Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido									
Poliol de poliéter ¹	Multranol 4034	Multranol 4030	PolyTHF 2000	Carpol PGP-2000	Carpol GP-3000	Multranol 4034	Multranol 4030	Multranol 4034	Multranol 4030
Valor de OH (mg KOH/g)	470	380	56	56	56	470	380	470	380
Compuesto epoxi ²	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 5000	EPALLOY® 5000
Relación de equivalentes de epoxi/OH	64	80	530	550	550	71	87	54	69
Leecure B-610 ³ (% en peso)	2,4	5,4	3,0	2,0	2,0	2,4	5,5	2,4	5,3
Apariencia	líquido transparente	líquido transparente	sólido	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente
Elastómeros fundidos									
Dureza Shore A	98	96	80	78	82	97	96	80	64
Resistencia a la tracción (psi)	4380	1080	190	190	230	3500	1160	230	133
Módulo (kpsi)	123	41	1,3	1,0	1,2	93	29	0,5	0,3
Alargamiento a la rotura (%)	6	64	16	21	21	12	65	84	46
TEA ⁴ (libra.pulg./ pulg. ²)	23	67	2	2	3	40	73	14	4
T _g (°C)	32	21	-30	-25	-20	31	20	10	-2
Adhesivos									
Cizallamiento por solapamiento CRS (psi)	1230	1050	130	216	307	660	930	470	160
Revestimientos									
Impacto D/I (libra/pulg.)	>160, 70	>160, >160	--	--	--	--	>160, >160	>160, >160	>160, >160
Abrasión Taber ⁵ , mg	14	14*	--	--	--	10	4	1	2*

¹ MULTRANOL® 4034 y MULTRANOL® 4030 son poliéters iniciados en sacarosa, productos de Covestro. CARPOL® 2000 (polipropileno diol 2K) y CARPOL® GP-3000 (triol 3K iniciado con glicerina) son productos de Carpenter Co. PolyTHF® 2000, producto de BASF. ² EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals; EPALLOY 8240 y EPALLOY 5000, productos de CVC Thermostat Specialties. ³ Catalizador a base de trifluoruro de boro LEECURE® B-610, producto de Leepoxy Plastics, Inc. ⁴ Energía total absorbida. ⁵ CS-17, 1000 ácidos, carga de 1 kg. * Aumento de peso en mg.

Tabla 2. Productos de polímeros de poliéter-epóxido						
Ejemplo	10	11	12	13	14	C15
Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido						
Poliol de poliéter ¹	Voranol 370	Voranol 280	Voranol 490	Voranol 280	Voranol 280	Multranol 9158
Valor de OH (mg KOH/g)	370	280	490	280	280	470
Funcionalidad OH	7,0	7,0	4,3	7,0	7,0	3,0
Compuesto epoxi ²	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 5000	EPON® 828
Relación de equivalentes de epoxi/OH	81	106	61	115	91	63
LEECURE B-6103 (% en peso)	5,4	4,2	3,6	4,4	4,0	2,6
Apariencia	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente
Elastómeros fundidos						
Dureza Shore A	97	88	90	89	70	32
Resistencia a la tracción (psi)	1470	420	406	470	129	47
Módulo (kpsi)	53,0	1,7	4,6	2,2	0,58	0,04
Alargamiento a la rotura (%)	87	42	90	39	23	192
TEA4 (libra.pulg./ pulg. ²)	139	11	33	14	2	6
T _g (°C)	18	12	9	11	-9	-11
Adhesivos						
Cizallamiento por solapamiento CRS (psi)	410	613	843	846	139	162
Revestimientos						
Impacto D/I (libra/pulg.)	>160, >160	>160, >160	>160, 60	--	120, 80	--
Abrasión Taber ⁵ , mg	8	2	7*	5*	2	--
¹ MULTRANOL® 9158, un poliéter triol iniciado con glicerina, producto de Covestro. VORANOL® 370, VORANOL® 280 y VORANOL® 490 son polioles de sacarosa/glicerina, productos de Dow. ² EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals; EPALLOY 8240 y EPALLOY 5000, productos de CVC Thermoset Specialties. ³ Catalizador a base de trifluoruro de boro LEECURE® B-610, producto de Leepoxy Plastics, Inc. ⁴ Energía total absorbida. ⁵ CS-17, 1000 ciclos, carga de 1 kg. * Aumento de peso en mg.						

Tabla 3. Productos de Polímeros de Poliéter/Poliéster-Epóxido: Sistemas EPON 828

Ejemplo	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido									
Poliol de poliéster ¹	1028-210	1028-210	1028-210	1028-210	IPA/DEG	IPA/DEG	IPA/DEG	IPA/DEG	IPA/DEG
Poliol de poliéter ²	Voranol 370	Voranol 370	Voranol 280	Voranol 280	Voranol 370	Voranol 370	Voranol 280	Voranol 280	Multranol 4030
Relación éster/éter mol	50/50	75/25	50/50	75/25	50/50	75/25	50/50	75/25	50/50
Compuesto epoxi ³	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828
Relación de equivalentes de epoxi/OH	102	114	114	121	98	109	110	115	97
Catalizador de BF ₃ /poliol (en peso)	4,5	4,5	3,8	3,4	2,8	2,0	2,8	2,0	3,5
Apariencia	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente
Elastómeros fundidos									
Dureza Shore A	96	96	93	95	97	97	95	96	97
Resistencia a la tracción (psi)	1230	1240	860	1030	2900	3110	1040	1500	2250
Módulo (kpsi)	16,5	36,7	12,5	17,9	78,7	92,9	25,0	56,2	79,2
Alargamiento a la rotura (%)	164	106	88	103	16	13	91	113	62
TEA4 (libra.pulg./pulg. ²)	137	114	65	64	56	45	89	196	152
T _g (°C)	15	18	16	18	19	21	18	19	19
Adhesivos									
Cizallamiento pro solapamiento CRS (psi)	1400	1440	1300	1600	1200	960	1140	1080	1700
Revestimientos									
Impacto D/I (libra/pulg.)	120, <20	>160, >160	>160, >160	>160, >160	>160, >160	>160, >160	--	--	>160, >160
Abrasión Taber ⁵ , mg	4	2	4*	1	7	10	--	--	3

¹ STEPANPOL® PC 1028-210, un poliéster aromático, producto de Stepan. IPA/DEG, un poliéster aromático. ² MULTRANOL® 4030, un poliéter de poliéter iniciado con sacarosa, producto de Covestro. VORANOL® 370 y VORANOL® 280 son polioles de sacarosa/glicerina, productos de Dow. ³ EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals. ⁴ Energía total absorbida. ⁵ CS-17, 1000 ciclos, carga de 1 kg. * Aumento de peso en mg.

Tabla 4. Productos de Polímeros de Poliéter/Poliéster-Epóxido: Sistemas EPALLOY 8240

Ejemplo	25	26	27	28	29	30	31	32
Composiciones poliméricas de poliéter-epóxido								
Poliol de poliéster ¹	IPA/DEG Voranol 370	IPA/DEG Voranol 370	IPA/DEG Voranol 280	IPA/DEG Voranol 280	1028-210 Voranol 280	1028-210 Voranol 280	1028-210 Voranol 370	IPA/DEG Multranol 4030
Poliol de poliéster ²	50/50	75/25	50/50	75/25	50/50	75/25	75/25	50/50
Relación en moles de éster/éter	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240	EPALLOY® 8240
Relación de equivalentes de epoxi/OH	107	118	119	126	123	132	126	105
Catalizador BF ₃ /poliol (en peso)	2,8	2,0	3,2	2,4	4,0	3,6	3,4	3,3
Apariencia	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente	líquido transparente
Elastómeros fundidos								
Dureza Shore A	97	98	91	96	94	93	95	95
Resistencia a la tracción (psi)	3260	3190	1080	1890	890	1090	1540	1160
Módulo (kpsi)	94,2	90,9	25,5	68,4	5,1	8,1	31,1	40,1
Alargamiento a la rotura (%)	13	18	86	26	81	107	110	87
TEA ⁴ (libra.pulg./pulg. ²)	44	66	90	42	56	90	153	92
T _g (°C)	22	21	17	21	16	17	20	19
Adhesivos								
Cizallamiento por solapamiento CRS (psi)	1720	1970	470	1630	1360	1310	1320	910
Revestimientos								
Impacto D/I (lb/in)	>160, >160	>160, >160	--	>160, >160	>160, >160	>160, >160	--	--
Abrasión Taber ⁵ , mg	7	8	--	--	2	1	--	--

¹ STEPANPOL® PC 1028-210, un poliéter aromático, producto de Stepan. IPA/DEG, un poliéster aromático. ² MULTRANOL® 4030, un poliol de poliéter iniciado con sacarosa, producto de Covestro. VORANOL® 370 y VORANOL® 280 son polioles de sacarosa/glicerina, productos de Dow. ³ EPALLOY 8240, producto de CVC Thermostat Specialties. ⁴ Energía total absorbida. ⁵ CS-17, 1000 ciclos, carga de 1 kg. * Aumento de peso en mg.

Los ejemplos anteriores son sólo ilustrativos; las siguientes reivindicaciones definen el objeto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica de poliéter-epóxido que comprende un producto de reacción de:
 - a) un compuesto de poliepóxido con un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/equivalente.
 - b) una composición de poliol que comprende un poliol de poliéter, en la que el poliol de poliéter tiene un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 800 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0; y

en el que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol se encuentra dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1, y la composición polimérica de poliéter-epóxido tiene una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido como se indica en la parte experimental de la descripción, dentro del intervalo de -40°C a 60°C.
2. La composición polimérica de poliéter-epóxido de la reivindicación 1, en la que la composición de poliol comprende además un poliol de poliéster,

en la que la cantidad de poliol de poliéster está dentro del intervalo de 10 a 90 % en moles en base a la cantidad de la composición de poliol.
3. La composición polimérica de poliéter-epóxido de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en la que el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático,

en la que el poliepóxido aromático es preferentemente un producto de reacción de un bisfenol y epíclorhidrina que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 170 a 200 g/equivalente.
4. La composición polimérica de poliéter-epóxido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de poliol comprende un poliol de poliéter producido al menos en parte a partir de un iniciador de sacarosa.
5. La composición polimérica de poliéter-epóxido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poliol de poliéter tiene un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 150 a 550 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 4,0 a 8,0.
6. La composición polimérica de poliéter-epóxido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de -30°C a 35°C.
7. La composición polimérica de poliéter-epóxido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido con respecto a los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,8:1 a 2:1.
8. Un revestimiento, un elastómero, un elastómero microcelular, un adhesivo o un sellador que comprende la composición polimérica de poliéter-epóxido de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Un proceso que comprende hacer reaccionar a una temperatura dentro del intervalo de 0°C a 40°C, en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto de poliepóxido con un peso equivalente dentro del intervalo de 125 y 250 g/equivalente. y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéter, en la que el poliol de poliéter tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 150 y 800 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0, en la que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1 para producir una composición polimérica de poliéter-epóxido que tiene una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido como se indica en la parte experimental de la descripción, dentro del intervalo de -40°C a 60°C.
10. El proceso de la reivindicación 9, en el que la composición de poliol comprende además un poliol de poliéster, en el que la cantidad de poliol de poliéster está preferentemente dentro del intervalo de 10 a 90 % en moles en base a la cantidad de composición de poliol.
11. El proceso de la reivindicación 9 o de la reivindicación 10, en el que la reacción se ejecuta a temperatura ambiente,

en el que el catalizador comprende preferentemente un compuesto de ácido de Lewis, o en el que el catalizador comprende preferentemente un complejo de trifluoruro de boro con una amina, un éter, un alcohol, un poliol, o una combinación de los mismos.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la composición polimérica de poliéter-epóxido es un revestimiento, adhesivo, sellador o elastómero.

- 5
13. Un proceso que comprende calentar, a una temperatura dentro del intervalo de 40°C a 100°C, opcionalmente en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto de poliepóxido con un peso equivalente dentro del intervalo de 125 y 250 g/equivalente y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéter, en la que el poliol de poliéter tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 150 y 800 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 3,5 a 8,0, en la que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0,5:1 a 3:1 para producir una composición polimérica de poliéter-epóxido que tiene una temperatura de transición vítrea, medida por calorimetría diferencial de barrido como se indica en la parte experimental de la descripción, dentro del intervalo de -40°C a 60°C.
- 10
14. El proceso de la reivindicación 13, en el que la composición de poliol comprende además un poliol de poliéster, en el que la cantidad de poliol de poliéster está preferentemente dentro del intervalo de 10 a 90 % en moles en base a la cantidad de composición de poliol.
15. El proceso de la reivindicación 13 o de la reivindicación 14, en el que la composición polimérica de poliéter-epóxido es un revestimiento, un adhesivo, un sellador o un elastómero.

15