



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 338 680**

(51) Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05818334 .4**

(96) Fecha de presentación : **02.11.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1812513**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.08.2007**

(54) Título: **Resinas epoxídicas endurecidas con copolímeros anfifílicos de bloques y recubrimientos en polvo obtenidos a partir de ellas.**

(30) Prioridad: **10.11.2004 US 626612 P**

(73) Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES Inc.**
Washington Street - 1790 Building
Midland, Michigan 48674, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2010

(72) Inventor/es: **Verghese, Kandathil, E. y**
Franca, Marcos

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2010

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Resinas epoxídicas endurecidas con copolímeros anfifílicos de bloques y recubrimientos en polvo obtenidos a partir de ellas.

5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo compuestas de resinas epoxídicas modificadas con copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter para aumentar la resistencia a la fractura o tenacidad de la composición curada de recubrimiento en polvo.

10 Las resinas epoxídicas se curan típicamente con endurecedores o agentes de curado y, una vez curadas, las resinas son conocidas por su resistencia térmica y química. Las resinas epoxídicas curadas también muestran buenas propiedades mecánicas pero carecen de tenacidad y tienden a ser muy quebradizas tras el curado. La falta de tenacidad de las resinas es especialmente cierta según aumenta la densidad de reticulación o la temperatura de transición vítreo (T_g) de las resinas.

15 Recientemente, ha habido varios estudios relacionados con el aumento de la resistencia a la fractura o tenacidad de las resinas epoxídicas añadiendo a la resina epoxídica diversos copolímeros de bloques. Gran parte del trabajo anterior se ha centrado en el uso de copolímeros anfifílicos de dibloques que tienen un bloque miscible con la resina epoxídica y un bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el bloque miscible con la resina epoxídica es polí(óxido de etileno) (PEO) y el bloque inmiscible es un hidrocarburo polimérico saturado. Aunque eficaces en proporcionar resinas epoxídicas modeladas, con conjuntos atractivos de propiedades, los copolímeros de bloques conocidos son demasiado costosos para ser usados en algunas aplicaciones.

20 Por ejemplo, Journal of Polymer Science, parte B: Polymer Physics, 2001, 39 (23), 2.996-3.010, describe el uso de un copolímero de dibloques de polí(óxido de etileno)-b-polí(etileno-alt-propileno) (PEO-PEP) para proporcionar estructuras micelares en sistemas epoxídicos curados y que copolímeros de bloques autoensamblados en vesículas y 25 micelas esféricas pueden aumentar significativamente la resistencia a la fractura de resinas epoxídicas de bisfenol A modeladas y curadas con un agente de curado del tipo de amina aromática tetrafuncional. Y Journal of the American Chemical Society, 1997, 119 (11), 2.749-2.750, describe sistemas epoxídicos con microestructuras formuladas usando 30 copolímeros anfifílicos de dibloques de PEO-PEP y de polí(óxido de etileno)-b-polí(etiletileno) (PEO-PEE). Estos sistemas que contienen copolímeros de bloques muestran características de autoensamblaje.

35 Se han usado como modificadores de resinas epoxídicas otros copolímeros de bloques que incorporan en un blo- que una funcionalidad reactiva con epoxi, para conseguir resinas epoxídicas termoendurecibles nanoestructuradas. Por ejemplo, Macromolecules, 2000, 33 (26), 9.522-9.534, describe el uso de copolímeros de dibloques de polí(epoxiisopreno)-b-polibutadieno (BIXn) y polí(acrilato de metilo-co-metacrilato de glicidilo)-b-polisopreno (mG-I), que son de naturaleza anfifílica y están diseñados de tal modo que uno de los bloques puede reaccionar en la matriz epoxídica cuando se cura la resina. También, Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54, 815, describe sistemas epoxídicos 40 que tienen dispersiones a escala submicrométrica de copolímeros de tribloques de poli(caprolactona)-b-polí(dimetilsiloxano)-b-polí(caprolactona).

Aunque algunos de los copolímeros de dibloques y tribloques previamente conocidos antes mencionados son útiles para mejorar la tenacidad de las resinas epoxídicas, la preparación de tales copolímeros de bloques previamente conocidos es complicada. Los copolímeros de bloques previamente conocidos requieren varias etapas para su síntesis 45 y, por lo tanto, son menos atractivos económico-mente desde un punto de vista comercial.

Se conocen también otros copolímeros anfifílicos de bloques, autoensamblados, para modificar resinas epoxídicas termoendurecibles y formar resinas epoxídicas termoendurecidas nanoestructuradas. Por ejemplo, Macromolecules, 2000, 33, 5.235-5.244, y Macromolecules, 2002, 35, 3.133-3.144, describen la adición de un copolímero de un dibloque de polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de propileno) (PEO-PPO) y de un tribloque de polí(óxido de etileno)-b-polí(óxido de propileno)-b-polí(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) a una resina epoxídica curada con metilenodiamina, en la que el tamaño medio de la fase dispersa en las mezclas que contienen el dibloque es del orden de 10-30 nm. Y también se conoce un copolímero de bloques de poliéter, como un tribloque de PEO-PPO-PEO, para ser usado con una resina epoxídica, como se describe en la publicación de la solicitud de patente japonesa número H9-324110.

55 La publicación de la solicitud de patente japonesa número 56-28253 describe el posible uso de un copolímero de bloques de óxido de etileno y óxido de propileno para un sistema de recubrimiento en polvo de epoxi/anhídrido, pero no describe el uso de un copolímero anfifílico de bloques de poliéter ni sus beneficios.

Una composición de resina epoxídica, como una resina epoxídica sólida (SER) suministrada a la industria de recubrimientos en polvo compuestos por resinas epoxídicas unidas por fusión (FBE), es excelente para proporcionar protección contra la corrosión a artículos como tuberías metálicas. Sin embargo, inconvenientes clave inherentes a los sistemas epoxídicos son su falta de flexibilidad y de resistencia a la abrasión. Por lo tanto, todavía hay necesidad de aumentar la tenacidad de las resinas epoxídicas usadas en aplicaciones de recubrimiento en polvo manteniendo todas las otras 60 propiedades cruciales del recubrimiento en polvo resultante, como el módulo y la temperatura de transición vítreo.

Por lo tanto, es deseable proporcionar un copolímero anfifílico alternativo de bloques (preferiblemente uno que tenga como uno de sus componentes un polímero elastómero) que se autoensamble en la resina epoxídica huésped a

ES 2 338 680 T3

escala nanométrica y sea útil para mejorar la tenacidad de las resinas epoxídicas sin ninguno de los inconvenientes de los copolímeros de bloques previamente conocidos.

5 También es deseable proporcionar una composición de resina epoxídica termoendurecible para uso como composición de recubrimiento en polvo y que proporcione un recubrimiento más flexible manteniendo sus otras propiedades beneficiosas.

10 Es también un objetivo de la presente invención proporcionar una resina epoxídica sólida modificada para uso en aplicaciones de recubrimiento en polvo.

15 Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de resina sólida curable para uso en composiciones de recubrimiento en polvo y que comprende:

15 (a) una resina epoxídica y

20 (b) un copolímero anfifílico de bloques que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el segmento del bloque inmiscible comprende por lo menos una estructura de poliéter con la condición de que la estructura de poliéter de dicho segmento de bloque inmiscible contenga por lo menos una o más unidades monómeras de óxido de alqueno

25 que tengan por lo menos cuatro átomos de carbono, de tal modo que cuando la composición de resina epoxídica se cura, aumenta la tenacidad de la composición de resina epoxídica curada resultante, y en la que la composición de resina final está en forma sólida.

Una realización de la presente invención se refiere a una resina epoxídica modificada con un copolímero anfifílico de bloques de poliéter que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que tanto el segmento de bloque miscible como el segmento de bloque inmiscible comprenden por lo menos una estructura de poliéter.

30 Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición curable de recubrimiento en polvo, que comprende la resina epoxídica y el copolímero anfifílico de bloques antes citados y que incluye además el siguiente componente: (c) por lo menos un agente de curado, y en la que la composición final de recubrimiento está en forma sólida. El agente de curado es capaz de reticular la resina epoxídica en un tiempo predeterminado y a una temperatura predeterminada formando la composición sólida de recubrimiento.

35 Como ilustración de la presente invención, se añade un copolímero anfifílico de bloques a una resina epoxídica. Por la adición de una pequeña cantidad (por ejemplo, entre 1 por ciento en peso y 10 por ciento en peso) de un copolímero anfifílico de bloques a una resina epoxídica, se crea en la resina epoxídica una segunda morfología de fases, que es nanoescalar (15-25 nanómetros) y confiere mejoras muy importantes en tenacidad y ductilidad a las resinas epoxídicas sin afectar negativamente a otras propiedades, como temperatura de transición vítreo, módulo y viscosidad.

40 Además, el material de recubrimiento en polvo de resina epoxídica conserva su apariencia, que es importante en ciertas aplicaciones. Estas características son útiles en aplicaciones de recubrimiento en polvo en las que las resinas epoxídicas están en entredicho en cuanto a su flexibilidad y duración a temperaturas bajas.

45 Algunos de los rasgos beneficiosos de usar el copolímero anfifílico de bloques de poliéter de la presente invención para endurecer resinas incluyen, por ejemplo: (1) las características de autoensamblaje del copolímero anfifílico de bloques, (2) la capacidad del copolímero de bloques de ensamblarse a escala nanométrica, (3) la capacidad del copolímero de bloques de crear una dispersión muy uniforme por toda la matriz monómera de la resina y (4) la capacidad de usar niveles bajos de carga del agente endurecedor del copolímero de bloques para conseguir resultados de endurecimiento.

50 Algunas de las ventajas de usar el copolímero anfifílico de bloques de poliéter de la presente invención incluyen, por ejemplo: (1) la capacidad del copolímero de bloques de mejorar la tenacidad de la resina huésped sin afectar negativamente a otras propiedades clave, como temperatura de transición vítreo, módulo y viscosidad de la resina huésped, (2) la capacidad de la resina de conservar ciertas cualidades estéticas, como la apariencia, que es crucial en ciertas aplicaciones y (3) la capacidad de crear de forma consistente y reproducible la morfología antes o durante el curado de la propia resina.

La figura 1 es una fotografía que muestra cinco barras de acero recubiertas con una composición de recubrimiento en polvo de la presente invención que ha sido endurecida con un agente endurecedor de la presente invención.

60 La figura A (técnica anterior) es una fotografía que muestra cinco barras de acero recubiertas con una composición de recubrimiento en polvo que no ha sido recubierta con un agente endurecedor.

65 La presente invención incluye una composición de recubrimiento en polvo, con tenacidad mejorada, que comprende un sistema monómero de resina epoxídica modificada con un copolímero anfifílico de bloques, como un copolímero de bloques de poliéter, como agente endurecedor del sistema de resina. Estas resinas epoxídicas modificadas, una vez curadas, muestran mejoras impresionantes de la resistencia a la fractura (definida por K_{Ic}), con sólo pequeños cambios en el comportamiento del módulo y la temperatura de transición vítreo (T_g).

ES 2 338 680 T3

Los polímeros epoxídicos termoendurecidos modelados, con morfologías autoensambladas a escala nanométrica, exhiben una combinación atractiva de tenacidad mejorada y retención de propiedades del material, como el módulo y la Tg.

5 Los polímeros epoxídicos termoendurecidos se pueden preparar, por ejemplo, dispersando un copolímero anfifílico de bloques en una matriz oligomérica de resina, en la que el copolímero puede experimentar autoensamblaje, y curando después la resina. Las resinas autoensambladas que exhiben morfologías similares a tensioactivos proporcionan mejor tenacidad a la fractura a cargas muy bajas (por ejemplo, de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso) del copolímero de bloques. Los copolímeros anfifílicos de bloques que son capaces de autoensamblarse cuando se mezclan con el oligómero de resina deben tener por lo menos un bloque miscible con la mezcla de resina/agente de curado antes del curado y por lo menos un bloque inmiscible con la mezcla de resina/agente de curado antes del curado.

10 Una realización de la presente invención tiene como objetivo preparar un copolímero de bloques de poliéter, por ejemplo, un copolímero de dibloques, como los basados en poli(óxido de etileno)-b-(óxido de butileno) (PEO-PBO), que se autoensamble en sistemas de resinas epoxídicas. A longitudes del bloque de óxido de butileno suficientemente grandes (por ejemplo, Mn = 1.000 o mayor) se encuentra que estas estructuras de bloques son eficaces para modelar 15 el monómero de la resina en estructuras micelares, como micelas esféricas.

20 El copolímero de bloques de poliéter útil en la presente invención incluye uno o más copolímeros de bloques de poliéter que comprenden por lo menos un segmento de bloque de poliéter miscible con la resina epoxídica derivado de un óxido de alquíleno, como óxido de etileno (EO), y por lo menos un segmento de bloque de poliéter inmiscible con la 25 resina epoxídica derivado de un óxido de alquíleno con por lo menos más de 3 átomos de carbono, por ejemplo 1,2-epoxibutano, conocido comúnmente como óxido de butileno (BO). El segmento del bloque inmiscible también puede estar formado por mezclas de monómeros análogos de 4 o más átomos de carbono que se copolimerizan para proporcionar el segmento del bloque inmiscible. El bloque inmiscible también puede contener comonomeros de peso molecular más bajo, como EO. El copolímero de bloques de poliéter contiene por lo menos un segmento de bloque de poliéter miscible 30 con la resina epoxídica, E, y por lo menos un segmento de bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxídica, M.

35 El copolímero de bloques de poliéter de la presente invención puede contener por lo menos dos o más segmentos copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter. Ejemplos de copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter se pueden seleccionar del grupo que consiste en un dibloque (EM), un tribloque lineal (EME o EME), un tetrablocko lineal (EMEM), una estructura multibloques de orden superior [(EMEM)_xE o (MEME)_xM, en las que x es un número entero que varía entre 1 y 3], una estructura de bloques ramificada o una estructura de bloques en forma de estrella y cualquier combinación estas estructuras. El copolímero anfifílico de bloques de poliéter que consiste en estructuras de bloques ramificadas o en estructuras de bloques en forma de estrella contiene por lo menos un bloque miscible con el monómero epoxídico y por lo menos un bloque inmiscible con el monómero epoxídico.

40 Ejemplos de segmento de bloque de poliéter miscible con la resina epoxídica, E, incluyen un bloque de poli(óxido de etileno), un bloque de poli(óxido de propileno), un bloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), un bloque de poli(óxido de etileno-ran-óxido de propileno) y sus mezclas. Preferiblemente, el segmento del bloque de poliéter miscible con la resina epoxídica útil en la presente invención es un bloque de poli(óxido de etileno).

45 En general, el segmento del bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxídica, M, útil en la presente invención es una α -olefina epoxidada que tiene 4 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de segmento de bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxídica, M, incluyen un bloque de poli(óxido de butileno), un bloque de poli(óxido de hexileno) derivado de 1,2-epoxihexano, un bloque de poli(óxido de dodecileno) derivado de 1,2-epoxidodecano y sus mezclas. Preferiblemente, el segmento del bloque de poliéter inmiscible con la resina epoxídica útil en la presente invención es 50 un bloque de poli(óxido de butileno).

55 En otra realización de la presente invención, cuando el copolímero de bloques de poliéter tiene una estructura copolímera de multibloques, en el copolímero de bloques pueden estar presentes otros segmentos de bloques además de E y M. Ejemplos de otros segmentos miscibles del copolímero de bloques incluyen poli(óxido de etileno), poli(acrilato de metilo) y mezclas de los mismos. Ejemplos de otros segmentos inmiscibles del copolímero de bloques incluyen polietileno-propileno (PEP), polibutadieno, polisopreno, polidimetilsiloxano, poli(óxido de butileno), poli(óxido de hexileno), poli(metacrilato de alquilalquilo) como poli(metacrilato de etilhexilo), y mezclas de los mismos.

60 55 Los copolímeros anfifílicos de bloques de poliéter que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen por ejemplo, pero sin carácter limitativo, un copolímero de dibloques, un tribloque lineal, un tetrablocko lineal, una estructura multibloques de orden superior, una estructura de bloques ramificada o una estructura de bloques en forma de estrella. Por ejemplo, el copolímero de bloques de poliéter puede contener un bloque de poli(óxido de etileno), un bloque de poli(óxido de propileno), un bloque de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) o un bloque de un óxido de alquíleno basado en un bloque análogo de 4 o más átomos de carbono como, por ejemplo, un bloque de 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano o 1,2-epoxihexadecano. Otros ejemplos de bloques de óxido de alquíleno pueden incluir las α -olefinas epoxidadas Vikolox®, que incluyen olefinas C₁₀-C₃₀₊, disponibles comercialmente de Atofina.

65 60 Ejemplos preferidos de copolímeros de bloques adecuados útiles en la presente invención incluyen copolímeros anfifílicos de dibloques de poliéter como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno) (PEO-PBO) o copolímeros anfifílicos de tribloques de poliéter como, por ejemplo, poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno)-b-poli(óxido de etileno) (PEO-PBO-PEO).

ES 2 338 680 T3

El copolímero anfíflico de bloques de poliéter usado en la presente invención puede tener un peso molecular medio numérico (M_n) de 1.000 a 30.000, para la combinación de ambas longitudes de bloques. Lo más preferiblemente, el peso molecular del copolímero de bloques de poliéter es de 3.000 a 20.000. Los materiales de la técnica anterior derivados de copolímeros de bloques en los que el bloque inmisible tiene una microfase con un parámetro de solubilidad muy bajo (hidrocarburos poliméricos) se separan antes del curado. Por otra parte, las estructuras de bloques que

- 5 contienen poliéter de la presente invención pueden ser microfases separadas antes del curado a los pesos moleculares preferidos o formar micelas mientras se está realizando el proceso de curado.

10 La composición del copolímero de bloques puede variar desde 90 por ciento en peso de bloque de polí(óxido de alquíleno) miscible con la resina epoxídica y 90 por ciento en peso de bloque de polí(óxido de alquíleno) inmiscible con la resina epoxídica hasta 10 por ciento en peso de bloque de polí(óxido de alquíleno) miscible con la resina epoxídica y 90 por ciento en peso de bloque de polí(óxido de alquíleno) inmiscible con la resina epoxídica.

15 En el copolímero anfíflico final de bloques de poliéter de la presente invención pueden estar presentes pequeñas cantidades de homopolímeros de cada uno de los respectivos segmentos de bloques. Por ejemplo, a la composición de la presente invención que comprende un sistema de monómero epoxídico y un copolímero anfíflico de bloques de poliéter se puede añadir de 1 por ciento en peso a 50 por ciento en peso, preferiblemente de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, de un homopolímero cuya estructura es similar o idéntica a la del bloque miscible o inmiscible.

20 La cantidad de copolímeros anfíflicos de bloques de poliéter empleados en la composición de resina epoxídica de la presente invención depende de diversos factores, incluido el peso equivalente de los polímeros, así como de las propiedades deseadas de los productos preparados a partir de la composición. En general, la cantidad de copolímeros anfíflicos de bloques de poliéter empleados en la presente invención puede ser de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, preferiblemente de 0,5 por ciento en peso a 15 por ciento en peso y lo más preferiblemente de 2 por ciento en peso a 8 por ciento en peso, basado en el peso de la composición de resina.

25 Preferiblemente los copolímeros anfíflicos de bloques de poliéter de la presente invención aumentan la tenacidad o resistencia a la fractura de la resina epoxídica, preferiblemente a cargas bajas (por ejemplo, menos de 10 por ciento en peso) del copolímero de bloques en la composición de resina epoxídica. En general, la adición de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso de un copolímero de bloques de poliéter a la composición de resina epoxídica aumenta la tenacidad de la composición de resina en un factor de 1,5 veces a 2,5 veces la de un control.

30 La composición de resina epoxídica de la presente invención puede contener por lo menos uno o más copolímeros anfíflicos de bloques de poliéter mezclados con la resina epoxídica. Además, se pueden mezclar entre sí dos o más copolímeros anfíflicos diferentes de bloques para constituir el componente copolímero de bloques de la presente invención, siempre y cuando uno de los copolímeros de bloques sea un copolímero de bloques de poliéter. Se puede combinar más de un copolímero de bloques para ganar control adicional de la nanoestructura, esto es, forma y dimensión.

40 En la composición de resina de la presente invención se pueden usar, además del copolímero de bloques de poliéter de la presente invención, otros copolímeros anfíflicos de bloques como copolímeros secundarios de bloques. Ejemplos de copolímeros anfíflicos adicionales de bloques, distintos de los copolímeros de bloques de poliéter de la presente invención y que se pueden emplear en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin carácter limitativo, polí(óxido de etileno)-*b*-polí(etileno-*alt*-propileno) (PEO-PEP), copolímeros de bloques de polí(isopreno-óxido de etileno) (PI-*b*-PEO), copolímeros de bloques de polí(propileno-*b*-óxido de etileno) (PEP-*b*-PEO), copolímeros de bloques de polí(butadieno-*b*-óxido de etileno) (PB-*b*-PEO), copolímeros de bloques de polí(isopreno-*b*-óxido de etileno-*b*-isopreno) (PI-*b*-PEO-PI), copolímeros de bloques de polí(isopreno-*b*-óxido de etileno-*b*-metacrilato de metilo) (PI-*b*-PEO-*b*-PMMA) y mezclas de los mismos. En general, la cantidad de copolímero anfíflico secundario de bloques usado en la composición de resina puede ser de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso.

50 Los copolímeros de bloques de poliéter de la presente invención proporcionan estructuras de tamaño nanométrico uniformemente dispersadas y uniformemente escaladas, que preferiblemente se forman (modelan) en la matriz de resina líquida debido a la micelización causada por el equilibrio de la inmiscibilidad de un segmento de bloque y la miscibilidad del otro segmento de bloque. Las estructuras micelares se conservan en la resina epoxídica termoendurecida curada o se forman durante el proceso de curado, produciendo materiales termoendurecidos epoxídicos que exhiben una tenacidad mejorada, una resistencia a la fractura mejorada y una resistencia al impacto mejorada, a la vez que mantienen la temperatura de transición vítrea, el módulo y otras propiedades al mismo nivel que la resina epoxídica termoendurecida no modificada. La morfología micelar de la resina modelada a escala nanométrica puede ser, por ejemplo, esférica, vermiciforme y en vesículas. Ventajosamente, las morfologías micelares se obtienen a concentraciones bajas (por ejemplo, menos de 5 por ciento en peso) de copolímeros de bloques; esto es, los rasgos morfológicos no están asociados unos con otros ni empaquetados en un retículo tridimensional. A concentraciones más altas las estructuras autoensambladas pueden formar rasgos morfológicos esféricos, cilíndricos o lamelares que están asociados unos con otros por interacciones del retículo, también a escala de tamaños nanométricos.

65 Se cree que el aumento de la resistencia a la fractura se produce cuando los copolímeros de bloques se autoensamblan en una morfología de escala nanométrica, como una morfología micelar vermiciforme, en vesículas o esférica. Aunque no se sabe bien cómo predecir qué morfología se producirá, si es que se produce alguna, se cree que algunos de los factores que determinan la morfología autoensamblada pueden incluir, por ejemplo, (i) la elección de los

ES 2 338 680 T3

monómeros del copolímero de bloques, (ii) el grado de asimetría del copolímero de bloques, (iii) el peso molecular del copolímero de bloques, (iv) la composición de la resina termoendurecible y (v) la elección del agente de curado. Aparentemente, una morfología de escala nanométrica juega un papel importante en la creación de tenacidad en un producto de resina epoxídica de la presente invención.

Como ilustración de una realización de la presente invención, se puede mezclar una resina termoendurecible, como una resina epoxídica, con un copolímero de bloques de poliéster, por ejemplo, un copolímero de dibloques de poli(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno) (PEO-PBO) en el que PBO es el componente blando hidrófobo del copolímero de dibloques inmiscible con la resina epoxídica y PEO es el componente del copolímero de dibloques miscible con la resina epoxídica. La composición de resina epoxídica curable que incluye el copolímero de dibloques PEO-PBO aumenta la resistencia al impacto del cuerpo de la resina epoxídica curada.

El copolímero de dibloques de PEO-PBO se puede representar, en general, por la fórmula química $(PEO)_x(PBO)_y$, en la que los subíndices x e y son, respectivamente, el número de unidades monoméricas de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de butileno) en cada bloque y son números positivos. En general, x debe ser de 15 a 85 y el peso molecular de la parte estructural $(PEO)_x$ debe ser de 750 a 100.000. El subíndice y debe ser de 15 a 85 y el peso molecular representado por la parte estructural $(PBO)_y$ debe ser de 1.000 a 30.000. También, se puede usar un único copolímero de dibloques de PEO-PBO o se pueden usar combinados más de un copolímero de dibloques de PEO-PBO.

En una realización de la presente invención, se usa un copolímero de dibloques de PEO-PBO, en el que el copolímero de dibloques tiene desde 20 por ciento de PEO y 80 por ciento de PBO hasta 80 por ciento de PEO y 20 por ciento de PBO, tiene tamaños de bloques con pesos moleculares (M_n) de PBO de 2.000 o superiores y de PEO de 750 o superiores y proporciona diversas morfologías autoensambladas. Por ejemplo, la presente invención incluye un dibloque con una longitud del bloque de PBO con un peso molecular de 2.500 a 3.900 que proporciona micelas esféricas. Otro ejemplo de la presente invención incluye un dibloque con un segmento PBO de 6.400 que proporciona micelas vermiciformes. También otro ejemplo de la presente invención es un dibloque con un segmento corto del bloque de PEO ($M_n = 750$), que proporciona una morfología de vesículas aglomeradas. También otro ejemplo de la presente invención incluye una mezcla de un dibloque de PEO-PBO con un homopolímero de PBO de peso molecular bajo, que proporciona micelas esféricas, en la que el homopolímero de PBO está secuestrado en las micelas sin formar una macrofase separada; la macrofase del homopolímero de PBO se separa cuando se añade sin el dibloque presente.

En general, los copolímeros anfifílicos de bloques usados en la presente invención se pueden preparar en un único proceso de polimerización de síntesis secuencial, en el que un monómero se polimeriza para preparar un bloque inicial, seguido de la simple introducción del segundo tipo de monómero que se polimeriza sobre el término del primer copolímero de bloques hasta que se completa el proceso de polimerización. También es posible preparar los bloques por separado, preparando el primer bloque y polimerizando después el segundo bloque sobre el término del primer bloque en una segunda etapa de síntesis. La diferencia en solubilidad de los dos fragmentos de bloques es suficiente para que el copolímero de bloques se pueda usar para modificar diversos materiales epoxídicos. Los copolímeros de bloques se pueden preparar por polimerización aniónica moderada con metales del Grupo I, como sodio, potasio o cesio. La polimerización se puede realizar con los monómeros puros o usando un disolvente. La temperatura de la reacción de polimerización puede ser, por ejemplo, de 100 a 140°C a presión atmosférica o ligeramente superior a la atmosférica. La síntesis del copolímero de bloques se puede realizar, por ejemplo, como describe Whitmarsh R.H. en Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers, Nace, V.M., Ed.; Surfactant Science Series; Volumen 60; Marcel Dekker, N.Y., 1996; Capítulo 1.

En una realización preferida, los segmentos de bloques de los copolímeros de bloques se preparan mediante polimerización con apertura de anillo de 1,2-epoxialquenos.

Se define material endurecible como un material formado por cadenas poliméricas de longitud variable unidas entre sí por enlaces covalentes formando una red tridimensional. Se pueden obtener materiales epoxídicos termoendurecidos, por ejemplo, por reacción de una resina epoxídica termoendurecible con un endurecedor, como uno del tipo amina.

Las resinas epoxídicas útiles en la presente invención incluyen una amplia variedad de compuestos epoxídicos. Típicamente los compuestos epoxídicos son resinas epoxídicas, denominadas también poliepoxídos. Los poliepoxídos útiles en la presente invención pueden ser monoméricos (por ejemplo, el diglicidil éter de bisfenol A), resinas epoxídicas basadas en novolacas, resinas tris-epoxídicas, resinas maduradas de peso molecular más alto (por ejemplo, el diglicidil éter de bisfenol A madurado con bisfenol A) u homopolímeros o copolímeros de monoepoxídos insaturados polimerizados (por ejemplo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, alil glicidil éter, etc.). Lo más deseablemente, los compuestos epoxídicos contienen, por término medio, por lo menos un grupo 1,2-epoxi colgante o terminal (esto es, grupo epoxi vecinal) por molécula.

Ejemplos de poliepoxídos útiles incluyen poli(glicidil éteres) tanto de alcoholes polihidroxilados como de fenoles polihidroxilados, poliglicidilaminas, poliglicidilamidas, poliglicidilimidas, poliglicidilhidantoínas, poli(glicidil tioéteres), ácidos grasos o aceites secantes epoxidados, poliolefinas epoxidadas, ésteres de ácidos grasos diinsaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados y mezclas de los mismos. También se pueden fabricar poliepoxídos por reacción de diglicidil éteres con isocianatos para obtener un oligómero terminado en epoxi que contiene una estructura de oxazolidona, por ejemplo, los productos de la reacción de diglicidil éter de bisfenol A con MDI.

ES 2 338 680 T3

Numerosos poliepóxidos preparados a partir de fenoles polihidroxilados incluyen los que se describen, por ejemplo, en la patente de EE.UU. número 4.431.782. Se pueden preparar poliepóxidos a partir de fenoles mono-, di- y trihidroxilados y pueden incluir las resinas novolacas. Los poliepóxidos pueden incluir cicloolefinas epoxidadas así como también poliepóxidos poliméricos que son polímeros y copolímeros de acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y alil glicidil éter. Se describen poliepóxidos adecuados en las patentes de EE.UU. números 3.804.735, 3.892.819, 5 3.948.698, 4.014.771 y 4.119.609 y en Lee y Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, Capítulo 2, McGraw Hill, N.Y. (1967).

Aunque la presente invención es aplicable a poliepóxidos en general, los poliepóxidos preferidos son poli(glicidil éteres) de alcoholes polihidroxilados o de fenoles polihidroxilados que tienen un peso equivalente de epóxido (PEE) de 10 150 a 3.000, preferiblemente de 170 a 2.000. Estos poliepóxidos se preparan habitualmente haciendo reaccionar por lo menos dos moles de una epihalohidrina o dihalohidrina de glicerol con un mol del alcohol polihidroxilado o del fenol polihidroxilado y una cantidad suficiente de un álcali cáustico para combinar con la halohidrina. Los productos se caracterizan por la presencia de más de un grupo epóxido, esto es, tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno.

15 El poliepóxido útil en la presente invención también puede ser un epóxido derivado de un dieno cicloalifático. Estos poliepóxidos se pueden curar térmicamente, catiónicamente o por fotoiniciación (por ejemplo curado iniciado por radiación ultravioleta). Hay varios epóxidos cicloalifáticos preparados y comercializados por The Dow Chemical Company, como el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexilo, 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano, éster 20 del ácido bis(7-oxabiciclo[4.1.0]hept-3-ilmetil)hexanodioico, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de metilo y mezclas de los mismos.

En general, la cantidad de poliepóxido empleado en la presente invención puede estar dentro del intervalo de 30 25 por ciento en peso a 95 por ciento en peso.

El agente de curado (denominado también endurecedor o agente de reticulación) útil en la presente invención puede ser cualquier compuesto que tenga un grupo activo que reaccione con el grupo epoxi de la resina epoxídica. La química de tales agentes de curado se describe en los libros previamente referenciados sobre las resinas epoxídicas. El agente de curado útil en la presente invención incluye compuestos nitrogenados, como aminas y sus derivados; compuestos oxigenados, como poliésteres terminados en ácidos carboxílicos, anhídridos, resinas de fenol-formaldehído, resinas de amino-formaldehído, novolacas de fenol, bisfenol A y cresol y resinas epoxídicas terminadas en grupos fenólicos; y agentes de curado catalíticos, como aminas terciarias, ácidos de Lewis, bases de Lewis y combinaciones de dos o más de los agentes de curado antes citados.

35 Los agentes de curado adecuados preferidos comprenden, pero sin carácter limitativo, dicianodiamida (DICY) y sus derivados y aductos, como o-tolilguanidina (OTB), compuestos que contienen grupos amino, imidazoles y aductos de imidazoles y resinas fenólicas, como resinas basadas en bisfenol A, resinas de fenol-novolaca o resinas de cresol-novolaca; resinas con funciones carboxilo, como resinas acrílicas y de poliéster, isocianatos bloqueados, anhídridos y otros compuestos.

40 En la práctica, en la presente invención se pueden usar, por ejemplo, poliaminas, dicianodiamida, dianodifenilsulfona y sus isómeros, aminobenzoatos, varios anhídridos de ácido, resinas de fenol-novolaca y resinas de cresol-novolaca, pero la presente invención no está restringida al uso de estos compuestos.

45 En general, la cantidad de agente de curado usado en la presente invención puede variar en el intervalo de 1 por ciento en peso a 70 por ciento en peso.

Un componente opcional útil en la presente invención es un catalizador del curado, que se puede añadir a la composición de resina epoxídica. Ejemplos de catalizadores del curado incluyen derivados de imidazoles, aminas terciarias y sales orgánicas metálicas. Preferiblemente el catalizador del curado se usa en una cantidad de 0 a 6 partes en peso, basado en el peso total de la composición curable.

55 La composición curable de resina epoxídica de acuerdo con la presente invención también puede contener aditivos, como cargas, colorantes, pigmentos, agentes tixotrópicos, fotoiniciadores, catalizadores latentes, inhibidores, aditivos modificadores de propiedades específicas del procesamiento o recubrimiento, como modificadores de la fluidez, aceleradores, aditivos secantes, tensioactivos, promotores de la adherencia, tensioactivos, flexibilizadores, ignífugos y cualesquiera otras sustancias requeridas para la fabricación, aplicación o comportamiento apropiado del recubrimiento en polvo. En general, la cantidad de aditivos opcionales empleados en la composición de resina epoxídica puede ser de 0 por ciento en peso a 70 por ciento en peso, dependiendo de la formulación final.

60 Las cargas que se pueden usar en la presente invención pueden incluir, por ejemplo, wollastonita, baritas, mica, feldespato, talco, carbonato cálcico y pigmentos, como dióxido de titanio, negro de carbono, óxidos de hierro, óxido de cromo, pigmentos orgánicos y colorantes.

65 En la preparación de la mezcla o composición de la presente invención, los componentes se mezclan por medios conocidos en la técnica y en condiciones para formar una composición curable. La composición de resina epoxídica curable de la presente invención se puede producir mezclando todos los componentes de la composición en cualquier orden.

ES 2 338 680 T3

Alternativamente, la composición de resina curable de la presente invención se puede producir preparando una primera composición que comprende la resina epoxídica y el copolímero de bloques y una segunda composición que comprende el agente de curado.

- 5 En otra realización, la composición de resina curable de la presente invención se puede producir preparando una primera composición que comprende la resina epoxídica y una segunda composición que comprende el copolímero de bloques y el agente de curado. Todos los demás componentes útiles en la preparación de la composición de resina pueden estar presentes en la misma composición, o algunos pueden estar presentes en la primera composición y otros en la segunda composición. Después la primera composición se mezcla con la segunda composición para formar 10 la composición de resina curable. Después la mezcla de la composición de resina curable se cura para producir un material termoendurecido de resina epoxídica.

Un método alternativo para preparar la resina endurecida de la presente invención incluye incorporar, durante 15 la etapa de preparación de la resina, el agente endurecedor directamente en el reactor de maduración de la resina epoxídica. En esta realización, la composición de la presente invención incluye, por ejemplo, una resina epoxídica líquida, como un diglicidil éter de bisfenol A, un alcohol polihidroxilado, como bisfenol A, y un copolímero de bloques, como un copolímero de bloques de EO/BO.

Si el procesamiento de la resina epoxídica incluye una etapa de maduración, el agente endurecedor (copolímeros) 20 se puede añadir con los reaccionantes antes de la reacción de maduración. El copolímero se puede añadir al comienzo del proceso, especialmente cuando la resina es líquida, y se puede mantener durante todo el proceso de maduración para preparar una resina epoxídica sólida. Esta resina epoxídica sólida modificada se puede usar combinada con otros materiales de recubrimiento en polvo.

25 También otro método alternativo de preparación de la resina endurecida de la presente invención incluye incorporar el agente endurecedor en el agente de curado usado para curar la resina epoxídica.

El agente endurecedor se puede usar en concentraciones de 0,5 por ciento en peso a 10 por ciento en peso, basado 30 en el contenido formulado de sólidos del sistema epoxídico curado usado en la aplicación de recubrimiento en polvo, preferiblemente entre 2 por ciento en peso y 6 por ciento en peso. La concentración del agente endurecedor en la resina se puede ajustar para proporcionar la concentración deseada en la formulación final o se puede mantener a una concentración más alta (mezcla madre) y bajarla después hasta la concentración final deseada con resina no modificada.

35 La presente invención consiste en mezclas de una resina epoxídica sólida adecuada para preparar recubrimientos en polvo con un agente endurecedor que puede ser, por ejemplo, un copolímero de bloques de EO/BO o cualquier otro copolímero de estructura similar. La resina epoxídica se funde, se mezcla con el aditivo endurecedor, se vuelve a solidificar y se tritura antes de incorporarla en la fabricación del recubrimiento en polvo.

40 La composición de resina epoxídica curable que contiene los copolímeros de bloques de poliéster de la presente invención se usa para preparar una composición de recubrimiento en polvo. La composición de recubrimiento en polvo se usa después para proporcionar un recubrimiento sobre diversos sustratos.

45 La composición de recubrimiento en polvo puede ser aplicada a un sustrato por métodos bien conocidos, como pulverización electrostática, lecho fluidizado, cepillo electromagnético, nube de polvo o pulverizando polvo con equipo convencional de pulverización de polvo sobre el sustrato precalentado, con o sin cargar electromagnéticamente el polvo (este método es conocido también como proceso de unión por fusión).

50 La mezcla de resina epoxídica, agente de curado, copolímero de bloques y cualesquiera otros modificadores presentes en la composición se puede curar de acuerdo con procesos típicos practicados en la industria. La temperatura de curado puede variar, en general, de 10°C a 200°C. Estos procesos incluyen curado a temperatura ambiente (por ejemplo, 20°C) y curado a temperatura elevada (por ejemplo, de 100°C a 200°C) usando calor, radiación o una combinación de fuentes de energía.

55 Como es bien sabido, el tiempo de curado puede variar en general desde segundos hasta varias horas, dependiendo del agente de curado y de los componentes de la composición de resina. Típicamente, el tiempo de curado puede ser, por ejemplo, de 1 minuto a 30 minutos.

60 La composición curable se puede curar en una etapa o en varias etapas, o la composición curable se puede poscular usando una temperatura o fuente de energía diferente después de un ciclo de curado inicial.

Los siguientes ejemplos de trabajo se proporcionan para ilustrar la invención y no se deben interpretar como limitativos de su alcance. Salvo que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes son en peso.

65 Algunas de las materias primas usadas en los ejemplos fueron las siguientes:

“Resina modificada” es una resina epoxídica sólida modificada con un copolímero de bloques (agente endurecedor) de la presente invención.

ES 2 338 680 T3

D.E.R.[®] 662E es una resina epoxídica sólida que tiene un PEE de 550, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

5 D.E.R.[®] 664UE es una resina epoxídica sólida que tiene un PEE de 900, disponible comercialmente de The Dow Chemical Company.

“DICY” significa dicianodiamida y se usa como agente de curado.

10 Amicure[®] CG 1200 es una dicianodiamida (agente de curado) disponible comercialmente de Air Products.

EPICURE[®] 101 es un aducto de imidazol, disponible comercialmente de Resolution Performance Polymers, y se usa como acelerador.

15 Resinflow[®] P67 es un agente de fluidez acrílico, disponible comercialmente de Estron.

NYAD[®] 325 es wollastonita 325 (carga), disponible comercialmente de NYCO.

Cab-O-Sil[®] es sílice de pirólisis, disponible comercialmente de Cabot, y se usa como agente fluidizante.

20 “PEO-PBO” significa copolímero de dibloques de poli(óxido de etileno)-b-polí(óxido de butileno).

“PEO-PBO-PEO” significa copolímero de tribloques de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno).

25 Ejemplo preparatorio A

Preparación del copolímero de tribloques de PEO-PBO-PEO

30 El procedimiento básico usado en la preparación del copolímero de tribloques de PEO-PBO-PEO se basa en el ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos número 5.600.019. Las modificaciones a este procedimiento se relacionan a continuación. El producto final de tribloques de PEO-PBO-PEO contenía la siguiente relación molar de iniciador/monómeros:

35 1 mol de propilenglicol/56 moles de óxido de butileno/62 moles de óxido de etileno

Parte A

Preparación del iniciador catalizado

40 Se usó propilenglicol en lugar de Dowanol DM. Además, se usó una solución acuosa de KOH (46 por ciento en peso de sólidos). La solución acuosa de KOH se añadió en la cantidad necesaria para dar una concentración final de catalizador de 9 por ciento en peso. El agua no se separó del producto de la reacción.

45 Parte B

Preparación del polímero de óxido de butileno

50 El óxido de butileno se añadió en dos cargas. La cantidad de BO se ajustó para que el bloque intermedio de óxido de butileno tuviera un peso molecular medio numérico (Mn) de aproximadamente 1.000. Cuando se completó la digestión, se añadió al reactor más solución acuosa de KOH (46 por ciento en peso) para que la concentración final de catalizador fuera uno por ciento en peso. Se separó el agua en vacío y después se añadió más óxido de butileno para dar el polímero final de óxido de butileno. El polímero final de óxido de butileno tenía un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3.500.

55 Parte C

Preparación del copolímero final de tribloques de PEO-PBO-PEO

60 Para obtener un producto líquido, se añadió al óxido de butileno preparado en la parte B anterior una mezcla de óxido de etileno y óxido de butileno (80/20 por ciento en peso). La incorporación de una pequeña cantidad de óxido de butileno en esta etapa ayuda a romper la tendencia del PEO a cristalizar y formar un sólido. La cantidad de mezcla añadida se ajustó para que el tribloque final tuviera un peso molecular medio numérico de aproximadamente 6.800 g/mol. La mezcla de reacción final se enfrió a 60°C a través de un lecho de silicato magnésico para dar el copolímero final de tribloques de PEO-PBO-PEO.

ES 2 338 680 T3

Ejemplo 1 y ejemplo comparativo A

Parte A

5 *Preparación de la resina endurecida*

Se añadió una muestra de 930 gramos (g) de D.E.R. 664UE en escamas a un reactor de 2 litros y se calentó a 180°C hasta fundir completamente la resina epoxídica sólida.

10 Se añadió a la resina fundida 70,2 g del copolímero de tribloques de PEO-PBO-PEO preparado en el proceso del ejemplo preparatorio A y se agitó durante 15 minutos.

15 El material fundido resultante se vertió en un recipiente de aluminio y se dejó enfriar a temperatura ambiente (25°C). El material fundido solidificó a temperatura ambiente. Después, el material sólido se trituró a escamas de 6 mm con un molino y las partículas trituradas se añadieron a los otros ingredientes de la formulación descritos en la tabla 1.

20

TABLA 1

| 25 Composición del recubrimiento en polvo | Ejemplo 1 (Sistema endurecido) (g) | Ejemplo comparativo A (Control) (g) |
|--|--|--|
| Componentes | | |
| Resina modificada | 804,5 | 0 |
| Resina epoxídica D.E.R. 662E | 132,1 | 152,2 |
| Resina epoxídica D.E.R. 664UE | 0 | 862,5 |
| DICY Amicure CG 1200 | 12,9 | 15,7 |
| EPICURE P101 | 10,4 | 12,0 |
| Resinflow P67 | 6,5 | 7,5 |
| NYAD 325 | 390,1 | 450,2 |
| Cab-O-Sil M5 ⁽¹⁾ | 6,5 | 6,5 |

55

| Propiedades | | |
|------------------------------|-----------|------------|
| Fisuras por barra recubierta | 0 fisuras | 15 fisuras |
| Tg (°C) | 117,24 | 116,61 |

65

(1) Añadida después a los recubrimientos en polvo

ES 2 338 680 T3

Parte B

Preparación del recubrimiento en polvo

5 Las formulaciones descritas en la tabla 1 se pesaron en una balanza semianalítica y se premezclaron en una mezcladora de alta intensidad PRIZM PILOT 3 durante 30 segundos a 2.300 rpm.

El material premezclado se extrudió después a través de una extrusora PRIZM de 24 mm usando 35°C en la zona de alimentación de la extrusora, 70°C en la zona media de la extrusora y 90°C en la cabeza de la extrusora a 400 rpm.
10 El material extrudido se alimentó a un rodillo enfriador y después se pasó por una trituradora que redujo a escamas el material enfriado. Las escamas se alimentaron después a un molino Hosokawa Micropul ACM-2 que las redujo a un polvo con un tamaño medio de partículas de aproximadamente 43 micrómetros.

Parte C

15 *Aplicación del recubrimiento en polvo*

Se prepararon barras de acero laminadas en frío de 2,5 x 15,0 x 1,6 cm mediante chorreo con granalla de acero para dar un acabado metálico blanco con un perfil de rugosidad de entre 0,06 y 0,01 mm.

20 Las barras se precalentaron a 250°C durante 30 minutos en un horno de convección. Después las barras se sacaron del horno y se pasaron inmediatamente a través de lecho fluidizado que contenía el recubrimiento en polvo preparado en la parte B. El tiempo de paso se controló para proporcionar sobre las barras un recubrimiento con un espesor entre 0,036 mm y 0,04 mm. Después las barras recubiertas se introdujeron de nuevo en el horno a 250°C. Después de 2
25 minutos en el horno, las barras se sacaron, se enfriaron fuera del horno a temperatura ambiente durante 2 minutos y se sumergieron en agua corriente, también a temperatura ambiente, hasta enfriarlas.

Parte D

30 *Procedimiento de ensayo y resultados*

La tenacidad de los recubrimientos preparados en la parte C se determinó usando el aparato de flexión de cuatro puntos descrito en la norma NACE RP0394-2002, sección H4.3. Sin embargo, el método de ensayo descrito en la norma NACE RP0394-2002, sección H4.3, se modificó ligeramente en el sentido de curvar las barras a una deformación fija de 2,81 cm y contar el número de fisuras en cada barra en lugar de curvar las barras hasta la aparición de la primera fisura y medir el ángulo de flexión. También, el ensayo se realizó a 38°C en lugar de a 30°C para recalcar la diferencia de comportamiento entre el material endurecido y el material de control.

Como se describe en la tabla 1, la formulación de recubrimiento endurecido de la barra (Ejemplo 1; presente invención) presentó cero fisuras por barra mientras que la formulación de recubrimiento no endurecido de la barra (ejemplo comparativo A; control) presentó una media de 15 fisuras por barra y desestratificación severa.

40 Se midieron con un instrumento DSC Q100 las temperaturas de transición vítreas. Se realizó una subida de la temperatura de 30°C a 150°C a una velocidad de 10°C/minuto y se midió la Tg considerando el punto de inflexión de la curva de la temperatura de transición vítreas. El recubrimiento endurecido (Ejemplo 1) tenía una Tg de 117,24°C y el recubrimiento de control (Ejemplo comparativo A) tenía una Tg de 116,61°C, como se indica en la tabla 1.

45 Una flexibilidad mayor, junto con un valor prácticamente inalterado de la temperatura de transición vítreas, como se indica por los ejemplos de la tabla 1, demuestra que la resina de la presente invención (Ejemplo 1) está realmente endurecida y no simplemente plastificada.

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina sólida curable para uso en composiciones de recubrimiento en polvo y que comprende:
5 de:

(a) una resina epoxídica y

(b) un copolímero anfíflico de bloques que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el segmento del bloque inmiscible comprende por lo menos una estructura de poliéter, con la condición de que la estructura de poliéter de dicho segmento de bloque inmiscible contenga por lo menos una o más unidades monómeras de óxido de alqueno que tengan por lo menos cuatro átomos de carbono, de tal modo que cuando la composición de resina epoxídica se cura, aumenta la tenacidad de la composición de resina epoxídica curada resultante, y en la que la composición de resina final está en forma sólida.
10
15

2. La composición de acuerdo la reivindicación 1, en la que el copolímero anfíflico de bloques es un copolímero anfíflico de bloques de poliéter que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el segmento del bloque miscible comprende por lo menos una estructura de poliéter.
20

3. Una composición curable de recubrimiento en polvo que comprende:

una composición de resina sólida curable de acuerdo con la reivindicación 1 y por lo menos un agente de curado, en la que la composición final de recubrimiento está en forma sólida.
25

4. La composición de acuerdo la reivindicación 3, en la que el copolímero anfíflico de bloques es un copolímero anfíflico de bloques de poliéter que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el segmento de bloque miscible comprende por lo menos una estructura de poliéter.
30

5. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el agente de curado es un compuesto nitrogenado.

6. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el compuesto nitrogenado se selecciona del grupo que consiste en dicianodiamida (DICY) y sus derivados y aductos, como o-tolilguanidina (OTB); compuestos que contienen grupos amino, imidazoles y aductos de imidazoles, resinas de fenol-formaldehído, resinas de amino-formaldehído, novolacas de fenol, bisfenol A y cresol y resinas epoxídicas terminadas en grupos fenólicos; ácidos policarboxílicos, como ácido dodecanodioico, resinas con funciones carboxilo, como resinas acrílicas y de poliéster, isocianatos bloqueados, anhídridos y agentes de curado catalíticos, como aminas terciarias, ácidos de Lewis, bases de Lewis, y combinaciones de estos compuestos.
35
40

7. La composición de acuerdo con la reivindicación 5, que incluye un catalizador del curado.

8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el copolímero anfíflico de bloques se selecciona del grupo que consiste en un dibloque, un tribloque lineal, un tetrablock lineal, una estructura multibloques de orden superior, una estructura de bloques ramificada o una estructura de bloques en forma de estrella.
45

9. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el segmento del bloque miscible contiene un bloque de polí(óxido de etileno), un bloque de polí(óxido de propileno) o un bloque de polí(óxido de etileno-co-óxido de propileno) y el segmento del bloque inmiscible contiene un bloque de polí(óxido de butileno), un bloque de polí(óxido de hexileno) o un bloque de polí(óxido de dodecilenio).
50

10. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el por lo menos uno de los segmentos miscibles del copolímero anfíflico de bloques es un polí(óxido de etileno) y el por lo menos uno de los segmentos inmiscibles del copolímero anfíflico de bloques es un polí(óxido de butileno).
55

11. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el copolímero anfíflico de bloques es polí(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno) o poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno).
60

12. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el copolímero anfíflico de bloques tiene un peso molecular de 1.000 a 50.000.

13. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la relación de los segmentos miscibles del copolímero anfíflico de bloques a los segmentos inmiscibles del copolímero anfíflico de bloques es de 10:1 a 1:10.
65

ES 2 338 680 T3

14. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que el copolímero anfíflico de bloques está presente en una cantidad de 0,1 por ciento en peso a 30 por ciento en peso, basado en el peso de la composición.

5 15. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la resina epoxídica se selecciona del grupo que consiste en poli(glicidil éteres) de alcoholes polihidroxilados, poli(glicidil éteres) de fenoles polihidroxilados, poliglicidilaminas, poliglicidilamidas, poliglicidilhidantoínas, poli(glicidil tioéteres), ácidos grasos o aceites secantes epoxidados, poliolefinas epoxidadas, ésteres de ácidos diinsaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados, resinas de epoxicianatos que contienen grupos oxazolidona y mezclas de los mismos.

10 16. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la resina epoxídica es un poli(glicidil éter) de un alcohol polihidroxilado o un poli(glicidil éter) de un fenol polihidroxilado.

15 17. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la resina epoxídica se selecciona del grupo que consiste en carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmethyl-3,4-epoxiciclohexilo, 1,2-epoxi-4-vinilciclohexano, éster del ácido bis(7-oxabicielo[4.1.0]hept-3-ilmetil)hexanediico, 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de metilo, y mezclas de los mismos.

20 18. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, que incluye un homopolímero de composición idéntica a la del segmento del bloque inmiscible con la resina epoxídica.

19. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, que incluye un homopolímero de composición idéntica a la del segmento del bloque miscible con la resina epoxídica.

25 20. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la resina epoxídica tiene un peso equivalente de epóxido de 150 a 3.000.

21. La composición de acuerdo con la reivindicación 3, que incluye un catalizador del curado.

30 22. La composición de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el catalizador del curado se selecciona del grupo que consiste en derivados de imidazoles, aminas terciarias, fosfina o compuestos de fosfonio, compuestos de iminio, sales orgánicas metálicas y mezclas de los mismos.

35 23. Un proceso para preparar una composición de resina sólida curable para uso en composiciones de recubrimiento en polvo de acuerdo con la reivindicación 1, proceso que comprende mezclar:

(a) la resina epoxídica y

(b) el copolímero anfíflico de bloques.

40

24. Un proceso para preparar una composición de recubrimiento en polvo curable de acuerdo con la reivindicación 3, proceso que comprende mezclar:

45 (a) la resina epoxídica

(b) el copolímero anfíflico de bloques y

(c) el por lo menos un agente de curado.

50

25. Un proceso para preparar un sustrato recubierto que comprende:

(I) poner en contacto el sustrato con una composición de recubrimiento en polvo que comprende:

55

(a) una resina epoxídica;

60

(b) un copolímero anfíflico de bloques que contiene por lo menos un segmento de bloque miscible con la resina epoxídica y por lo menos un segmento de bloque inmiscible con la resina epoxídica, en el que el segmento del bloque inmiscible comprende por lo menos una estructura de poliéter, con la condición de que la estructura de poliéter de dicho segmento de bloque inmiscible contenga por lo menos una o más unidades monoméricas de óxido de alqueno que tengan por lo menos cuatro átomos de carbono, de tal modo que cuando la composición de resina epoxídica se cura, aumenta la tenacidad de la composición de resina epoxídica curada resultante, y

65

(c) por lo menos un agente de curado, y

(II) calentar la composición de recubrimiento en polvo a una temperatura suficiente para curar la composición.

ES 2 338 680 T3

26. Un artículo recubierto obtenido por el proceso de acuerdo con la reivindicación 25.

27. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 3, en la que la resina epoxídica es una resina epoxídica sólida.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 338 680 T3



FIGURA 1



FIGURA A (Técnica Anterior)