

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 940 660**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2017 PCT/US2017/045865**
87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2018 WO18160217**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2017 E 17754568 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.01.2023 EP 3589669**

54 Título: **Composiciones poliméricas de poliéster-epóxido modificado con isocianato**

30 Prioridad:

02.03.2017 US 201762466034 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.05.2023

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 2 940 660 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 poliéster-epóxido modificado con isocianato

5 Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones poliméricas de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) y su uso en recubrimientos, elastómeros, adhesivos y otras aplicaciones.

10 Antecedentes de la invención

15 Las composiciones con funcionalidad epoxi se conocen desde hace mucho tiempo como bloques de construcción para la fabricación de resinas epoxi. Los productos de reacción de los bisfenoles y la epíclorhidrina, por ejemplo, son los pilares de la industria de las resinas epoxi y se han vendido durante años como resinas EPON® (Hexion Specialty Chemicals). Las resinas epoxi reaccionan con "endurecedores" u otros reticulantes, usualmente poliaminas, ácidos policarboxílicos, o polioles, para dar polímeros curados de alta calidad para adhesivos y otras aplicaciones de uso final.

20 Las resinas epoxi también reaccionan comúnmente con ácidos acrílico o metacrílico para producir resinas de "éster de vinilo". Los ésteres de vinilo tienen funcionalidad hidroxilo y acrílico y se observan una variedad de resina de poliéster insaturada de "gama alta". Similar a las resinas de poliéster insaturadas, las resinas de éster de vinilo se curan con estireno y un iniciador de radicales libres, pero pueden dar plásticos con propiedades que no pueden lograrse fácilmente con resinas de poliéster insaturadas de uso general.

25 Los polioles de poliéster terminados en hidroxilo ocupan otro ámbito distinto. Estos son intermediarios alifáticos o aromáticos que reaccionan con poliisocianatos para dar poliuretanos. Los polioles de poliéster aromáticos se usan a menudo para fabricar espumas de poliuretano rígidas para productos de construcción, mientras que los polioles de poliéster alifáticos se encuentran más comúnmente en recubrimientos de poliuretano o aplicaciones de elastómeros, tales como suelas de zapatos.

30 Aunque los materiales con funcionalidades hidroxilo pueden usarse, al menos en teoría, para curar resinas epoxi, la práctica convencional sugiere que las poliaminas, las cuales reaccionarán mucho más rápidamente con los grupos epóxido, son más adecuadas para este propósito. Entre los poliésteres que han reaccionado con resinas epoxi, la gran mayoría terminan con grupos de ácido carboxílico.

35 Consecuentemente, a pesar de la disponibilidad de larga data de resinas epoxi y polioles de poliéster con funcionalidades hidroxilo, se ha informado relativamente poco sobre los posibles beneficios de estos productos de reacción. En algunos casos, cuando los polioles de poliéster han reaccionado con resinas epoxi, los polioles tienen una funcionalidad hidroxilo excepcionalmente alta (> 4) o un número de hidroxilo (> 500 mg KOH/g), como en el caso de los polioles de poliéster dendrímicos o hiperramificados. En otras variaciones, la relación molar de grupos reactivos con epóxido a grupos reactivos con hidroxilo excede aproximadamente 4:1.

45 Uno de los retos de la mayoría de los productos a base de epoxi es fabricar productos que tengan la flexibilidad conveniente a bajo costo mientras se conservan otras propiedades importantes. La mayoría de los productos a base de epoxi tienen temperaturas de transición vítrea relativamente altas ($T_g > 50 \text{ }^\circ\text{C}$) y elongaciones a la ruptura bajas (< 10 %).

50 Hay algunos informes de productos fabricados en los cuales se usan como reactivos un poliol, un poliisocianato y un poliepóxido. En algunos casos, el poliol no es un poliol de poliéster (ver, por ejemplo, el documento WO 2014/072515). En otros casos, se fabrica un intermediario que debe reaccionar adicionalmente con un agente de reticulación u otros materiales para fabricar el recubrimiento final u otro producto terminado (ver, por ejemplo, los documentos CN 104745138, CN 104212405, JP 03064529, y KR 726684). Algunas referencias enseñan a reaccionar el poliol de poliéster, poliisocianato y poliepóxido en múltiples etapas en lugar de en una sola etapa (ver, por ejemplo, los documentos RU 2457220 y CN 101358122, reacción de poliol con resina epoxi, seguida de reacción con un poliisocianato; y los documentos JP 01048928 y KR 726684, reacción de poliol con un poliisocianato, seguida de reacción con una resina epoxi). En algunos casos, también se emplean condiciones de temperatura elevada (ver, por ejemplo, los documentos RU 2457220 y CN 101358122).

60 El documento US 2011/0288204 A1 describe dispersiones acuosas de poliuretano urea que tienen grupos funcionales integrales y agentes de recubrimientos fabricados a partir de las dispersiones. Las composiciones incluyen uno o más agentes hidrofílicos no iónicos reactivos con isocianato y uno o más agentes hidrofílicos potencialmente iónicos reactivos con isocianato que están diseñados para facilitar la dispersión de los poliuretanos en agua.

65 El documento EP 1 512 705 A1 describe dispersiones acuosas de una resina de poliuretano aniónico que pueden usarse como adhesivos, particularmente en el sector alimentario, o para la adhesión de artículos destinados a estar

en contacto con productos alimentarios. Para fabricar la resina de poliuretano aniónico hidrosoluble, puede usarse un aditivo como el ácido dimetilolpropiónico en la reacción de policondensación para obtener la resina.

Previamente, preparamos composiciones poliméricas de poliéster-epóxido ("PEEP") que son productos de reacción de un compuesto de poliepóxido y una composición de polioles. Descubrimos que los bloques de construcción bien conocidos que se extraen de diferentes tecnologías de polímeros (uretano, epoxi, UPR) pueden ensamblarse para dar una nueva clase de polímeros que son útiles para recubrimientos, elastómeros, adhesivos, selladores y otros productos valiosos. Las composiciones de PEEP retienen muchos de los beneficios de los productos poliméricos de epóxido tradicionales, pero tienen una elongación elevada y una menor T_g .

La industria se beneficiaría de la disponibilidad de productos a base de epoxi adicionales que tengan una elongación elevada, menores valores de T_g y un equilibrio general favorable de propiedades en, recubrimientos, elastómeros, y otros productos similares. Convenientemente, los productos podrían fabricarse mediante el uso de materiales iniciales disponibles comercialmente o fabricados fácilmente, equipamiento convencional 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 recubrimientos, adhesivos, selladores y elastómeros. Idealmente, los productos con excelentes propiedades físicas y mecánicas podrían fabricarse sin usar curativos de poliamina, los cuales plantean retos ambientales y de otro tipo.

Resumen de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato ("i-PEEP") de acuerdo con la reivindicación 1. La composición de i-PEEP comprende un producto de reacción de un compuesto de poliepóxido, un poliisocianato y una composición de polioles. El compuesto de poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq. El poliisocianato tiene una funcionalidad NCO promedio dentro del intervalo de 2,0 a 3,0. La composición de polioles comprende un poliol de poliéster que tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0 y un índice de acidez menor que 5 mg KOH/g. El compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático. La relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2. El índice de i-PEEP (que se define más abajo en la presente descripción) está dentro del intervalo de 100 a 200. La composición de i-PEEP tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

La invención incluye procesos para fabricar las composiciones de i-PEEP que se describieron anteriormente. Uno de tales procesos ("proceso a baja temperatura") de acuerdo con la reivindicación 11 para fabricar las composiciones de i-PEEP 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, el poliisocianato y la composición de polioles que comprende un poliol de poliéster, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático. La relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2, el índice de i-PEEP está dentro del intervalo de 100 a 200, y la composición de i-PEEP resultante tiene una T_g dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C. El catalizador para este proceso comprende preferentemente un compuesto ácido de Lewis. En un aspecto preferido, la reacción se realiza a temperatura ambiente.

Un proceso alternativo ("proceso a temperatura elevada") de acuerdo con la reivindicación 14 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, el poliisocianato y la composición de polioles que comprende un poliol de poliéster como se describió anteriormente, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático. La relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2, el índice de i-PEEP está dentro del intervalo de 100 a 200, y la composición de PEEP tiene una T_g dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C. En algunos aspectos, el calentamiento se realiza en presencia de un catalizador base o ácido de Lewis.

Cualquiera de los procesos que se describieron anteriormente puede ir seguido de un poscurado. Cuando se usa un ácido de Lewis, el poscurado puede ser a temperatura ambiente o temperatura elevada (de 50 °C a 150 °C). Cuando se usa un catalizador base, es conveniente un poscurado a temperatura elevada.

Los bloques de construcción bien conocidos que se extraen de diferentes tecnologías de polímeros (uretano, epoxi, UPR) pueden ensamblarse para dar una nueva clase de polímeros ("i-PEEP" o "polímeros de poliéster-epóxido modificado con isocianato") que son útiles para recubrimientos, elastómeros, adhesivos, selladores y otros productos valiosos. Sorprendentemente, estos productos de i-PEEP satisfacen las necesidades de la industria sin depender de las poliaminas, las cuales son los endurecedores de epóxido más ampliamente usados. Las composiciones de i-PEEP retienen muchos de los beneficios de los productos poliméricos de epóxido tradicionales, pero pueden tener una elongación elevada, una resistencia al impacto mejorada y una T_g variable o menor. Pueden fabricarse excelentes productos a partir de materiales disponibles comercialmente o de fácil síntesis; no hay necesidad de recurrir a polioles especiales tales como los dendrímeros, usar relaciones altas de epoxi a hidroxilo, o depender de otros medios

esotéricos para lograr buenos resultados. Las composiciones de i-PEEP son convenientes para preparar en un proceso de una sola etapa, y los enfoques graduales similares no logran suministrar un producto aceptable. En general, la invención crea una nueva clase de polímeros e invita a los formuladores a explorar adicionalmente este enfoque simple pero innovador para sintetizar polímeros termoestables.

5 Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que comprende un producto de reacción de un compuesto de poliepóxido, un poliisocianato y una composición de polioles que comprende un poliol de poliéster.

El compuesto de poliepóxido

15 Los compuestos de poliepóxido adecuados tienen dos o más grupos epóxido por molécula y un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq., o en algunos aspectos de 150 a 240 g/eq. o 190 a 235 g/eq.

En aspectos preferidos, 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 aproximadamente 2.

20 Algunos compuestos de poliepóxido adecuados están disponibles comercialmente, mientras que otros se sintetizan fácilmente a partir de la reacción de epiclorhidrina y un precursor de poliol o poliamina adecuado, preferentemente a partir de epiclorhidrina y un poliol o poliamina aromático.

25 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 epiclorhidrina. En otras palabras, en algunos casos el compuesto de poliepóxido es un "éter diglicidílico" del bisfenol. Muchos de estos materiales están disponibles comercialmente. Por ejemplo, los compuestos de poliepóxido adecuados incluyen las resinas epoxi de las series EPON[®] 800 (productos de Hexion Specialty Chemicals), principalmente de bisfenol A o bisfenol F, tales como resinas EPON[®] 825, 826, 828, 830, 834, 862 y similares. Las resinas en base a bisfenol F adecuadas también incluyen EPALLOY[®] 8220, EPALLOY[®] 8230 y EPALLOY[®] 8240, productos de CVC Thermoset Specialties.

35 Los compuestos de poliepóxido adecuados incluyen poliepóxidos aromáticos di-, tri- o tetrafuncionales tales como éter diglicidílico de resorcinol (disponible como ERISYS[™] RDGE de CVC Thermoset Specialties), el éter triglicidílico de tris(hidroxifenil)etano (disponible, por ejemplo, como EPALLOY[®] 9000) y el éter tetraglicidílico de m-xilendiamina (disponible como ERISYS[™] GA 240). Los compuestos de poliepóxido adecuados también incluyen ésteres glicidílicos aromáticos, tales como el éter diglicidílico de ácido isoftálico, ácido ftálico o ácido tereftálico.

40 El compuesto de poliepóxido se usa en una cantidad tal que la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles que comprende un poliol de poliéster está dentro del intervalo de 0,2 a 2. En otros aspectos, la relación de los equivalentes de epoxi a hidroxilo variará de 0,4 a 1,8, de 0,5 a 1,5 o de 0,8 a 1,2.

45 La cantidad de compuesto de poliepóxido usada puede variar y dependerá de muchos factores, que incluyen la naturaleza del compuesto de poliepóxido, la naturaleza y la proporción de la composición de polioles, la naturaleza y la proporción del poliisocianato, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de compuesto de poliepóxido estará dentro del intervalo de 5 a 60 % en peso, de 10 a 50 % en peso o de 20 a 40 % en peso, en base a la cantidad de composición de i-PEEP.

50 Las cantidades de compuesto de poliepóxido, poliisocianato y composición de polioles normalmente se ajustan para lograr un índice de i-PEEP particular como se define más abajo.

El poliisocianato

55 Los poliisocianatos adecuados se conocen bien y muchos están disponibles comercialmente en Dow Chemical (bajo las marcas PAPI[™], ISONATE[®], y VORONATE[™]), Evonik (VESTANAT[®]), BASF (LUPRANATE[®]), Covestro (MONDUR[®] y DESMODUR[®]), Hunstman (RUBINATE[®]) y otros proveedores de intermediarios de poliuretano. Los poliisocianatos adecuados para su uso tienen funcionalidades NCO promedio dentro del intervalo de 2,0 a 3,0. El poliisocianato puede ser aromático o alifático. Los poliisocianatos aromáticos incluyen, por ejemplo, diisocianatos de tolueno (TDI), diisocianatos de 4,4'-difenilmetano (MDI) o diisocianatos poliméricos (p-MDI) o similares. Los poliisocianatos alifáticos incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno (HDI), MDI hidrogenado, diisocianato de ciclohexano (CHDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de trimetil o tetrametilhexametileno (TMXDI) o similares. Se prefieren los MDI poliméricos que tienen funcionalidades NCO dentro del intervalo de 2,3 a 2,7. Los MDI poliméricos adecuados incluyen, por ejemplo, LUPRANATE[®] M-10 (funcionalidad NCO promedio = 2,3) y LUPRANATE[®] M-20 (funcionalidad NCO promedio = 2,7), productos de BASF. Pueden usarse mezclas de diferentes poliisocianatos. Pueden usarse

poliisocianatos dimerizados y trimerizados tales como dímero de HDI o trímero de HDI. En algunos aspectos, se prefieren los poliisocianatos aromáticos, por ejemplo, p-MDI.

5 La cantidad de poliisocianato usada puede variar y dependerá de muchos factores, que incluyen la naturaleza y la proporción del compuesto de poliepóxido, la naturaleza y la proporción de la composición de polioles, la naturaleza del poliisocianato, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de poliisocianato estará dentro del intervalo de 5 a 60 % en peso, de 10 a 50 % en peso o de 20 a 40 % en peso, en base a la cantidad de composición de i-PEEP.

10 Las cantidades de poliisocianato, compuesto de poliepóxido y composición de polioles normalmente se ajustan para lograr un índice de i-PEEP particular como se define más abajo.

La composición de polioles

15 La composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato comprende un producto de reacción del compuesto de poliepóxido, el poliisocianato y una composición de polioles. La composición de polioles comprende un poliol de poliéster.

20 Los polioles de poliéster adecuados se conocen bien e incluyen polioles de poliéster aromáticos y alifáticos. Estos polioles terminan con grupos hidroxilo y generalmente tienen índices de acidez bajos (es decir, más abajo de 5 mg KOH/g). Los polioles de poliéster adecuados se sintetizan fácilmente mediante polimerización por condensación de ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos con dioles o polioles de bajo peso molecular o sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos adecuados incluyen, por ejemplo, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, tereftalato de dimetilo, anhídrido trimelítico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido succínico, succinato de dimetilo, adipato de dietilo, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido subérico, y similares, y sus combinaciones. Los dioles y polioles adecuados útiles para la fabricación de polioles de poliéster incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, glicerina, trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol, y similares, y sus combinaciones.

30 Muchos polioles de poliéster adecuados para su uso en la presente descripción están disponibles comercialmente en Stepan Company y otros proveedores de polioles. Los ejemplos incluyen los polioles de las series STEPANPOL® PS-, PC-, PD-, PH-, PHN-, PN y AA-, productos de Stepan. Los ejemplos incluyen STEPANPOL® PS-2402, STEPANPOL® PC1028-210 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 comercialmente incluyen polioles TERATE® y TERRIN™ de INVISTA, polioles TEROL® de Huntsman, polioles LUPRAPHEN® de BASF, polioles DESMOPHEN® de Covestro, polioles FOMREZ® de Chemtura, polioles ISOEXTER™ y DIEXTER-G™ de Coim, polioles PIOTHANE® de Panolam y polioles MILLESTER™ de Polyurethane Specialties.

40 La composición de polioles puede incluir polioles de poliéster, polioles de policarbonato u otros tipos de polioles además del poliol de poliéster. En general, la composición de polioles comprende al menos 50 %, en algunos aspectos al menos 65 %, en otros aspectos al menos 80 %, de uno o más polioles de poliéster. En algunos aspectos, la composición de polioles consistirá en o consistirá esencialmente en uno o más polioles de poliéster.

45 En composiciones de polioles adecuadas, el poliol de poliéster tendrá un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g. En algunos aspectos, el poliol de poliéster tendrá un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 60 a 350 mg KOH/g o dentro del intervalo de 80 a 150 mg KOH/g.

50 Los polioles de poliéster tendrán funcionalidades hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0. En algunos aspectos, el poliol de poliéster tendrá una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,8 a 3,8 o de 2,0 a 3,5.

55 Los polioles de poliéster tienen principalmente grupos terminales hidroxilo y una proporción limitada de grupos terminales ácido carboxílico y, en consecuencia, tendrán índices de acidez bajos, es decir, menores que 5 mg KOH/g. En algunos aspectos, los polioles de poliéster tendrán índices de acidez menores que 3 mg KOH/g, menores que 2 mg KOH/g, o menores que 1 mg KOH/g.

60 Como se indicó anteriormente, la cantidad de composición de poliol usada será una cantidad efectiva para dar una relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles dentro del intervalo de 0,2 a 2, de 0,4 a 1,8, de 0,5 a 1,5, o de 0,8 a 1,2.

65 La cantidad de composición de polioles usada puede variar y dependerá de muchos factores, que incluyen la naturaleza y la cantidad del compuesto de poliepóxido, la naturaleza y la cantidad del poliisocianato, la naturaleza de la composición de polioles, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de

composición de polioles estará dentro del intervalo de 5 a 60 % en peso, de 10 a 50 % en peso o de 20 a 40 % en peso, en base a la cantidad de composición de i-PEEP.

Índice de i-PEEP

5 Las cantidades de compuesto de poliepóxido, poliisocianato y composición de polioles se ajustan para dar un índice de i-PEEP dentro del intervalo de 100 a 200, preferentemente de 110 a 180, y en algunos aspectos de 135 a 165. Por "índice de i-PEEP" se entiende la cantidad dada por $100 \times [\text{equivalentes de compuesto de poliepóxido} + \text{equivalentes de poliisocianato}]/\text{equivalentes de poliol}$.

10 Por lo tanto, por ejemplo, una formulación de EPON[®] 828 (188 g, 1,0 eq.), LUPRANATE[®] M-10 (132 g, 1,0 eq.) y STEPANPOL[®] PC-101-210 (314 g, 1,2 eq.) tendría un índice de i-PEEP calculado de $100 \times [1,0 + 1,0]/1,2 = 167$.

Composiciones de i-PEEP

15 El producto de reacción del compuesto de poliepóxido, el poliisocianato y la composición de polioles que comprende un poliol de poliéster es un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato, también descrito en la presente descripción como una composición de "i-PEEP". Las composiciones de i-PEEP se distinguen de los productos de epoxi o uretanos convencionales en tener un equilibrio único de propiedades.

20 Por ejemplo, las composiciones de i-PEEP tendrán una temperatura de transición vítrea relativamente baja (T_g), que se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC), dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C. En algunos aspectos, la T_g de la composición de i-PEEP estará dentro del intervalo de -20 °C a 30 °C o dentro del intervalo de -5 °C a 30 °C.

25 Cuando se comparan con los productos de epoxi convencionales, las composiciones de i-PEEP pueden tener elongaciones a la ruptura elevadas (es decir, "elongación a la rotura", en adelante simplemente "elongación"), particularmente cuando el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático tal como el ácido adípico (ver, por ejemplo, la Tabla 2, más abajo). En algunos aspectos, las composiciones de i-PEEP tendrán elongaciones (que se miden mediante la norma ASTM D412, Método A) de al menos 30 %, al menos 40 %, 30 al menos 60 % o al menos 80 %. En otros aspectos, las composiciones de i-PEEP tendrán elongaciones dentro del intervalo de 30 % a 500 %, de 45 % a 300 % o de 50 % a 200 %. Las composiciones de i-PEEP con elongaciones relativamente bajas (< 10 %) y alta rigidez se pueden producir con poliisocianatos aromáticos (ver, por ejemplo, la Tabla 1, más abajo).

35 Las composiciones de i-PEEP pueden incluir aditivos bien conocidos tales como surfactantes, rellenos, pigmentos, retardadores de la llama, catalizadores, modificadores de viscosidad, agentes de soplado, diluyentes reactivos, y similares. El tipo y la cantidad de aditivo usado dependerán de los requisitos de la aplicación de uso final específica.

40 Las composiciones de i-PEEP pueden formularse como elastómeros, elastómeros microcelulares, recubrimientos, sellantes, 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 variarán de Shore A 70 a Shore A 96, o de Shore A 85 a Shore A 96, más típicamente de Shore A 90 a Shore A 96.

45 Los elastómeros de composiciones de i-PEEP normalmente tienen valores de absorción de energía total ("T.E.A.") elevados como se describe más abajo en comparación con los de los sistemas epoxi convencionales. Los valores de T.E.A. típicamente variarán de 3503 a 87 563 J/m² (de 10 a 500 lb·pulg./pulg.²), de 3503 a 52 538 J/m² (de 10 a 300 lb·pulg./pulg.²), o de 3503 a 35 025 J/m² (de 20 a 200 lb·pulg./pulg.²). Esto es particularmente cierto cuando el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático (ver Tabla 2).

50 En algunos aspectos, los recubrimientos de las composiciones i-PEEP exhiben una buena resistencia a la abrasión en comparación con los sistemas de epoxi convencionales, como lo reflejan los valores de abrasión de Taber de menos de 80 mg, menos de 50 mg, menos de 30 mg o menos de 20 mg cuando se usa la rueda. CS-17 en 1000 ciclos con una carga de 1 kg (ver las Tablas 1 y 2).

55 En algunos aspectos, particularmente cuando el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático, los recubrimientos de las composiciones de i-PEEP tendrán una resistencia al impacto mejorada en comparación con la de los sistemas de epoxi convencionales (ver, por ejemplo, la Tabla 2).

Procesos para Fabricar Composiciones de i-PEEP

60 1. Proceso a baja temperatura (de 0 °C a 40 °C)

65 En un aspecto, la composición de i-PEEP se produce en una sola etapa de reacción, preferentemente en condiciones ambientales. El proceso 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, un poliisocianato y una composición de polioles, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático. El compuesto de

poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq. La composición de polioles comprende un polioliol de poliéster, en donde el polioliol de poliéster tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0 y un índice de acidez menor que 5 mg KOH/g. La relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2. El índice de i-PEEP que se define en la presente descripción está dentro del intervalo de 100 a 200. El proceso produce una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato que tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de - 30 °C a 35 °C.

El proceso a baja temperatura se realiza en presencia de un catalizador. En un aspecto preferido, el catalizador comprende un compuesto de ácido de Lewis. Los compuestos de ácido 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 de ácidos de Lewis preferidos. Los ejemplos incluyen eterato de trifluoruro de boro, complejos de tetrahidrofurano trifluoruro de boro, complejos de trifluoruro de boro/alcohol, complejos de trifluoruro de boro/ácido acético, complejos de trifluoruro de boro/ácido fosfórico, complejos de dimetilsulfuro trifluoruro de boro, complejos de amina trifluoruro de boro, complejos de polioliol de trifluoruro de boro, y similares, y sus combinaciones. Se prefieren particularmente 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 a baja temperatura se realiza en presencia de un catalizador base. Se prefieren los catalizadores de amina. En algunos aspectos preferidos, el catalizador de amina comprende un compuesto de amina, una poliamina, una poliamida o una de sus mezclas. Las aminas terciarias son los compuestos de amina preferidos. 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 de ácido o base de Lewis que se necesita para un buen curado dependerá de muchos factores que están dentro del criterio del experto, que incluyen la naturaleza del compuesto de poliepóxido, la naturaleza del poliisocianato, la naturaleza de la composición de polioles, el catalizador particular seleccionado, el tipo de producto (por ejemplo, recubrimiento, adhesivo, elastómero), las dimensiones del producto, la temperatura de reacción, la vida útil deseada y otros factores. Generalmente, sin embargo, 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 de i-PEEP producida.

El proceso a 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, la composición de polioles usada para fabricar la composición de i-PEEP de acuerdo con el proceso a baja temperatura comprende un polioliol de poliéster aromático. En otros aspectos, el polioliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático; tales polioles de poliéster son polioles de poliéster alifáticos o mixtos alifáticos/aromáticos.

En algunos aspectos, el proceso a baja temperatura se realiza con un índice de i-PEEP dentro del intervalo de 105 a 180. En otros aspectos, el índice de i-PEEP está dentro del intervalo de 125 a 165.

En algunos aspectos, puede ser conveniente poscurar un producto que se fabrica mediante el proceso de baja temperatura a temperatura ambiente o 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 usa un catalizador de ácido de Lewis, el poscurado se puede lograr a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Cuando se usa un catalizador base, es más conveniente un poscurado a temperatura elevada.

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

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso a temperatura elevada para fabricar una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato. El proceso comprende calentar, a una temperatura dentro del intervalo de 40 °C a 100 °C, una mezcla que comprende un compuesto de poliepóxido, un poliisocianato y una composición de polioles que comprende un polioliol de poliéster, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático, todo como se describió anteriormente. La relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2. El índice de i-PEEP está dentro del intervalo de 100 a 200. La composición polimérica de poliéster-epóxido resultante tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de - 30 °C a 35 °C.

El proceso a temperatura elevada se puede realizar con o sin un catalizador. Los catalizadores adecuados incluyen los catalizadores ácidos de Lewis y los catalizadores básicos que se describieron anteriormente.

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

10 En algunos aspectos, la composición de polioles usada para fabricar la composición de i-PEEP de acuerdo con el proceso a temperatura elevada comprende un poliol de poliéster aromático o una mezcla que comprende un poliol de poliéster aromático y un poliol de poliéster que comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático.

15 En algunos aspectos, puede ser conveniente poscurar un producto que se fabrica mediante el proceso a temperatura elevada a temperatura ambiente o 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 usa un catalizador de ácido de Lewis, el poscurado se puede lograr a temperatura ambiente o a temperatura elevada. Cuando se usa un catalizador base, es más conveniente un poscurado a temperatura elevada.

20 Los siguientes ejemplos simplemente ilustran la invención; el experto reconocerá muchas variaciones que están dentro del alcance de las reivindicaciones.

Componentes de la formulación:

25 EPON® 828 (Hexion Specialty Chemicals): una resina epoxi líquida a base de éter diglicídico de bisfenol A. Peso eq. promedio: 189. Viscosidad: 13 Pa.s (13 000 cP) a 25 °C.

STEPANPOL® AA-220 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático a base de ácido adípico. Índice de OH: 220 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

30 STEPANPOL® PC-101-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de etilenglicol y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

STEPANPOL® PC-102-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de 1,4-butanodiolglicol y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

35 STEPANPOL® PC-105-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de 1,6-hexanodiol y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

STEPANPOL® PC-107-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de neopentilglicol y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

40 STEPANPOL® PC-1021-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático/aromático mixto de 1,4-butanodiol, ácido isoftálico y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

45 STEPANPOL® PC-1040-55 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de etilenglicol, 1,4-butanodiol y ácido adípico. Índice de OH: 56 mg de KOH/g. Viscosidad: 0,655 Pa.s (655 cP) a 73 °C. Funcionalidad: 2,0.

STEPANPOL® PC-1040-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de etilenglicol, 1,4-butanodiol y ácido adípico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

50 STEPANPOL® PS-2402 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático de anhídrido ftálico y dietilenglicol. Índice de OH: 234 mg de KOH/g. Viscosidad: 10,5 Pa.s (10 500 cP) a 25 °C. Funcionalidad: 2,0.

55 STEPANPOL® PS-3524 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático de ácido tereftálico, anhídrido ftálico, dietilenglicol, glicerina y aceite de soja. Índice de OH: 350 mg de KOH/g. Viscosidad: 7,5 Pa.s (7500 cP) a 25 °C. Funcionalidad: 2,4.

STEPANPOL® PC-1028-210 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático de 1,6-hexanodiol y anhídrido ftálico. Índice de OH: 210 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

60 Poliol IPA-DEG: poliol de poliéster aromático a partir de ácido isoftálico y dietilenglicol. Índice de OH: 236 mg de KOH/g. Viscosidad: 28,2 Pa.s (28 200 cP) a 25 °C. Funcionalidad: 2,0.

Poliol IPA-HDO: poliol de poliéster aromático de ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol. Índice de OH: 240 mg de KOH/g. Funcionalidad: 2,0.

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

Catalizador DMP-30 (Sigma-Aldrich): 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol.

Preparación del poliol IPA-DEG

5 Se cargan ácido isoftálico (652,7 g) y dietilenglicol (688,9 g) en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una sonda de temperatura, una entrada de nitrógeno y una columna condensadora empaquetada que tiene un condensador de brazo lateral. La mezcla se calienta a 220 °C durante aproximadamente 1 h. El destilado se elimina rápidamente y la mezcla se vuelve transparente. Después de 8 h, el índice de acidez alcanza 13 mg KOH/g. Después de enfriar durante toda la noche, se reanuda el calentamiento. Cuando la temperatura alcanza 200 °C, se adiciona tetrabutoxititanio (0,36 g). El índice de hidroxilo es de 213 mg KOH/g. Se adiciona dietilenglicol (31 g), y la mezcla se calienta a 220 °C hasta que la reacción se considera completa. Índice de hidroxilo final (corregido): 236 mg de KOH/g.

Preparación del poliol IPA-HDO

15 Se cargan ácido isoftálico (1960 g) y 1,6-hexanodiol (2465 g) en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una sonda de temperatura, una entrada de nitrógeno, y una columna condensadora empaquetada que tiene un condensador de brazo lateral. La mezcla se calienta a 220 °C durante aproximadamente 1 h. El destilado se elimina lentamente y la mezcla permanece turbia y blanca. Después de enfriar durante toda la noche, se reanuda el calentamiento a 220 °C durante un segundo y luego un tercer día. Al final del tercer día, se adiciona tetrabutoxititanio (1,17 g). Índice de hidroxilo: 242 mg de KOH/g.

Preparación de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificado con Isocianato: Condiciones Ambientales

Ejemplo 1

25 El poliol de poliéster STEPANPOL® PS-2402 (48,0 g, producto de Stepan Company) se mezcla rápidamente a temperatura ambiente con resina EPON® 828 (28,0 g, producto de Hexion Specialty Chemicals), MDI polimérico LUPRANATE® M-20 (20,0 g, producto de BASF) y catalizador LEECURE® B-610 (4,0 g, 4,0 % en peso, producto de Leepoxy Plastics). La relación molar de epoxi a isocianato es 1:1. El índice de i-PEEP es 149. La mezcla es clara después de unos segundos. La mezcla continúa durante 30 s. El material se endurece después de aproximadamente 3,5 min. para dar un producto curado. Las propiedades de los polímeros que se fabrican de este material, que incluyen los elastómeros fundidos, los recubrimientos y los adhesivos, aparecen en la Tabla 1.

Ejemplos 2-20

35 El procedimiento del Ejemplo 1 generalmente se sigue con el uso de resina EPON® 828, LUPRANATE® M-20 o M10, y los polioles de poliéster aromáticos que se muestran en la Tabla 1 o los polioles de poliéster alifáticos que se muestran en la Tabla 2. El nivel de catalizador se ajusta para lograr un tiempo de gelificación de 3,5 a 4 minutos. Las propiedades de los elastómeros fundidos resultantes se dan en las tablas.

Preparación de muestras de recubrimientos y elastómeros

45 Cada uno de los productos de reacción que se describieron anteriormente se vierten en un molde o se depositan sobre una superficie para proporcionar muestras de elastómero o recubrimiento, respectivamente, para la prueba. Las muestras de elastómero se producen al verter aproximadamente 100 g de la mezcla de reacción en moldes de 17,8 x 17,8 cm x 0,25 cm (7" x 7" x 0,1") (condiciones ambientales, recubiertos con desmoldeante) aproximadamente 90 s después de iniciar la mezcla. Se deja que el material se extienda durante aproximadamente 30 s y luego se cubre. Se colocan depresores de lenguas en los bordes del molde para proporcionar aproximadamente 0,178 cm (0,07") de ventilación alrededor del perímetro. Se cortan muestras de hueso de perro (13,97 x 1,27 cm (5,5" x 0,5")) y se acondicionan a 25 °C y 50 % de humedad relativa durante 12 h antes de la prueba física. Las partes moldeadas o los recubrimientos producidos mediante el uso del proceso a baja temperatura catalizado con ácido de Lewis (ver Tablas 1 y 2) se dejan curar durante al menos 5 días a temperatura ambiente antes de la prueba. Las partes moldeadas o los recubrimientos producidos mediante el uso del catalizador de amina DMP-30 (Tabla 3) se poscuran de 50 °C a 70 °C durante al menos 2 horas antes de la prueba.

Propiedades mecánicas

60 Una máquina de prueba universal (sistema MTS ReNew™) y el programa informático TestWorks® 4.11 se usan para las pruebas y análisis de muestras. La porción de prueba central de las muestras de hueso de perro tiene 1,27 cm (0,5") de ancho y 4,191 cm (1,65") de largo. Las muestras se colocan en agarres separados 5,715 cm (2,25"). Se usa una celda de carga de 453 kg (1000 lb.) para medir las propiedades a una velocidad de tracción de 5,08 cm/min (2"/min) hasta la rotura de la muestra. La resistencia a la tracción, el módulo, la elongación en el punto de ruptura y la energía total absorbida se miden al menos por duplicado y se promedian.

65 La energía total absorbida ("T.E.A.") se calcula mediante el programa informático de la máquina de prueba universal (Testworks 4.11) y se obtiene al normalizar el área bajo la curva de esfuerzo-deformación por el área superficial de la

ES 2 940 660 T3

porción de prueba central (porción cónica) de la muestra de hueso de perro. El área bajo la curva de esfuerzo-deformación se calcula a partir del producto de la fuerza total (libras) requerida para producir la extensión de la muestra hasta la rotura (pulgadas). Para cada muestra, el área superficial es de 5,323 cm² (0,825 pulg.²). La energía total absorbida es una medida que permite la comparación de la dureza relativa de cada muestra probada. Las unidades de T.E.A. son J/m² (lb·pulg./pulg.²).

Dureza

La dureza de las muestras de i-PEEP curado se determina mediante el uso de un durómetro tipo A (Pacific Transducer, Modelo 306L) de acuerdo con la norma ASTM 2240-85. Se usan las muestras de hueso de perro descritas anteriormente.

Temperatura de Transición Vítrea

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se determinan mediante el uso de un calorímetro diferencial de barrido de la Serie Discovery de TA Instruments y el programa informático Trios (V3.2) de TA Instruments. Las muestras se preparan al recortar una pieza de 10-20 mg de las muestras de hueso de perro usadas para las pruebas de propiedades mecánicas. La muestra se pesa con precisión, se riza en la bandeja de prueba, y se coloca en el contenedor del instrumento junto con una bandeja 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 i-PEEP típicamente exhiben una fuerte señal T_g con un punto medio dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

Pruebas de propiedades de recubrimiento

La prueba de abrasión Taber se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 4060 mediante el uso de un abrasivo 5139 de Taber Industries. Para algunas muestras se realizan experimentos por separado mediante el uso de ruedas de pruebas de abrasión (Taber Industries) Calibrase[®] CS-17 más fina y Calibrase[®] H-18 más gruesa. 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.

Las pruebas de resistencia al impacto se realizan con recubrimientos delgados en acero tratado con cromato/fosfato (paneles de prueba ACT). Los cupones de 10,16 x 15,24 cm (4" x 6") se recubren cuidadosamente mediante el uso de una barra de extracción #200 (BYK Co.). Las muestras catalizadas con ácido de Lewis (ver las Tablas 1 y 2) se colocan sobre una superficie plana durante al menos 5 días en condiciones ambientales para curar; las muestras catalizadas con DMP-30 (Tabla 3) se colocan sobre una superficie plana en el horno durante al menos 2 h a 60 °C para curar. Después del curado, los cupones recubiertos se mantienen en condiciones ambientales durante una semana adicional antes de la prueba.

La resistencia al impacto se determina mediante el uso de un probador de impacto Gardner (de BYK). Mediante el uso del proyectil de 1,8 kg (4 lb.), las muestras de acero recubierto se someten a fuerzas de impacto variables en base a la altura de lanzamiento del proyectil. La resistencia al impacto (kilogramo por centímetro (libras por pulgada)) es la fuerza requerida para causar daño visual al recubrimiento. Las mediciones se realizan para impacto directo (impacto lateral recubierto) e impacto indirecto (impacto en el lado opuesto del recubrimiento).

Preparación y prueba de adhesivos

Generalmente se sigue el procedimiento de la norma ASTM D-1002. Las muestras de prueba se preparan y curan a temperatura ambiente mediante el uso de sustratos de prueba (Q-Lab Corp.) Q-Panel[®] de acero laminado en frío (CRS) de 2,54 cm x 10,2 cm x 0,1600 cm (1 pulg. x 4 pulg. x 0,063 pulg.) tal como se suministran. El sistema i-PEEP (100 g) se agita en un vaso abierto durante 30 segundos. Después de aproximadamente 1 minuto, el material líquido que reacciona se aplica en una sección de una pulgada al final de uno de los cupones de prueba de CRS. Se coloca un segundo cupón de prueba sobre el primer cupón para formar una sección de superposición de 6,45 cm² (1 pulg.²) que intercala el adhesivo líquido reactivo. Se fija un sujetador aglutinante en el área de superposición y se elimina el exceso de adhesivo. El ensamblaje cura en condiciones ambientales sobre una superficie plana durante al menos 5 días antes de la prueba de resistencia al cizallamiento de la solapa.

La resistencia al cizallamiento de la solapa se mide mediante el uso de una máquina de ensayo universal Instron (Sistema MTS ReNew[™]) y programa informático TestWorks[®]4.11. Se quita el sujetador aglutinante y los extremos no adheridos de las tiras de muestras de metal se aseguran en las mordazas metálicas de prueba de 30 kN Instron (modelo # 2716-015) fijadas al aparato de prueba. Luego, se tira del ensamble en la dirección de tracción a 0,127 cm/min (0,05 pulg./min) hasta que ocurre el fallo de la unión por superposición. El esfuerzo máximo en la ruptura se mide por duplicado y se promedia para cada sistema de i-PEEP.

Resultados del Proceso a Baja Temperatura Catalizado por Ácido de Lewis

Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificado con Isocianato a partir de Polioles de Poliéster Aromáticos

La Tabla 1 muestra las composiciones de i-PEEP preparadas a partir de varios polioles de poliéster aromáticos comerciales y producidos en laboratorio, MDI polimérico y resina EPON® 828. La tabla también muestra las propiedades de los elastómeros fundidos, recubrimientos y adhesivos producidos mediante el uso de las composiciones de i-PEEP.

En comparación con un sistema epoxi típico, las composiciones de i-PEEP a base de polioles de poliéster aromáticos dan elastómeros de dureza similar (dureza Shore A 94-96) que tienen una menor Tg (< 50 °C), módulo alto (6985 a 13 790 kPa (100-200 kpsi)), absorción de energía total elevada (1751 a 8756 J/m² (10-50 lb.-pulg./pulg.²)) y un elongación a la ruptura modestamente mayor (3-10 %). Los recubrimientos de estas composiciones de i-PEEP muestran una abrasión Taber superior (< 25 mg con 1000 ciclos de la rueda CS-17 con una carga de 1 kg). Las composiciones a base de polioles de poliéster aromáticos generalmente tienen una resistencia al impacto relativamente baja, aunque las composiciones producidas a partir de STEPANPOL® PC-1028-210 (Ejemplos 7 y 8) son una notable excepción con respecto a esto. Como se muestra en la Tabla 1, las composiciones de i-PEEP fabricadas mediante el uso de LUPRANATE® M-10 (funcionalidad NCO promedio: 2,3) tiene una resistencia a la tracción algo mayor en comparación con composiciones de i-PEEP similares fabricadas con LUPRANATE® M-20 (funcionalidad NCO promedio: 2,7). La mayoría de estas formulaciones proporcionan propiedades adhesivas relativamente buenas, con valores de cizallamiento de solapa en el acero laminado en frío generalmente dentro del intervalo de 6895 a 17 237 kPa (1000 a 2500 psi).

A partir de estos ejemplos de prueba, es evidente que abundan las oportunidades para ajustar las formulaciones para lograr las propiedades deseadas.

Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificado con Isocianato a partir de Polioles de Poliéster Alifáticos y Alifáticos/Aromáticos

La Tabla 2 muestra las composiciones de i-PEEP preparadas a partir de varios polioles de poliéster alifáticos y mixtos alifáticos/aromáticos comerciales y producidos en laboratorio, MDI polimérico y resina EPON® 828. La tabla también muestra las propiedades de los elastómeros fundidos, recubrimientos y adhesivos producidos mediante el uso de las composiciones de i-PEEP.

En estos ejemplos, el índice de i-PEEP es relativamente alto (165-170). En comparación con los productos de i-PEEP de polioles de poliéster aromáticos (Tabla 1), estas composiciones tienen una rigidez más baja (valores de módulo muy por debajo de 689 500 kPa (100 kpsi)), elongaciones a la ruptura mucho mayores (20-200 %), mayor absorción de energía total (de 7005 a 38 527 J/m² (40-220 lb.-pulg./pulg.²)), y una resistencia al impacto directo e indirecto mucho mejor (> 28,6 kg/cm (> 160 lb./pulg.)). El contenido de diácido alifático es útil para aumentar la flexibilidad de los productos.

Preparación a Temperatura Ambiente, Catalizada por Amina, de Composiciones de i-PEEP

Las composiciones de poliéster-epóxido modificado con isocianato se pueden fabricar en condiciones ambientales en presencia de un catalizador de amina (por ejemplo, "DMP-30", el cual es 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)fenol). Estas composiciones se poscuran antes de la prueba.

Ejemplo 21

En un ejemplo típico, la resina EPON® 828 (40,0 g, 0,208 eq.) se agita a mano con STEPANPOL® PS-2402 (62,3 g, 0,26 eq.), LUPRANATE® M-10 (6,87 g, 0,052 eq.) y catalizador DMP-30 (3,0 g) durante 1 minuto en un vaso de papel. La mezcla se vuelve clara después de unos segundos de mezcla. El producto de reacción se coloca en un horno a 60 °C durante 2 h para el poscurado. Las propiedades de las muestras de hueso de perro cortadas de este polímero aparecen en la Tabla 3.

Ejemplos 22-27

Generalmente se sigue el procedimiento del Ejemplo 21 mediante el uso de varios polioles de poliéster o mezclas de polioles. El índice de i-PEEP es 100 o 180. La relación molar de epoxi a isocianato varía entre 60/40 y 80/20. Los resultados de las pruebas de las muestras de elastómero resultantes aparecen en la Tabla 3.

En general, los resultados de la Tabla 3 ilustran la amplia variedad de propiedades disponibles de diferentes composiciones de i-PEEP. En comparación con los resultados de las Tablas 1 y 2, los resultados sugieren una preferencia por el uso de un ácido de Lewis en lugar de un catalizador base para un proceso de baja temperatura.

A partir de los ejemplos de prueba en las Tablas 1-3, es evidente que los formuladores podrán equilibrar las propiedades de dureza y rigidez de los sistemas de i-PEEP basados en polioles de poliéster aromáticos al incorporar alguna proporción de contenido de diácido alifático en el poliol de poliéster o al mezclar polioles de poliéster aromáticos y alifáticos.

Comparación con procesos de dos etapas:

5 En los procesos de la invención, un compuesto de poliepóxido, un poliisocianato y un poliol de poliéster se hacen reaccionar en una sola etapa, ya sea a baja temperatura (de 0 °C a 40 °C) en presencia de un catalizador, o a temperatura elevada (de 40 °C a 100 °C), opcionalmente en presencia de un catalizador. Descubrimos que el proceso de una sola etapa ofrece recubrimientos, elastómeros y otros productos que tienen propiedades convenientes. Por otro lado, un proceso por etapas en el cual el poliol de poliéster se hace reaccionar primero con el poliisocianato para dar un prepolímero, seguido de la reacción del prepolímero con el poliepóxido en proporciones de acuerdo con la presente invención, no logra proporcionar un producto aceptable. De manera similar, un proceso por etapas en el cual el poliol de poliéster se hace reaccionar primero con el poliepóxido en proporciones de acuerdo con la presente invención, seguido de la reacción del producto de poliéster-epóxido con el poliisocianato tampoco proporciona un producto aceptable. Algunas ilustraciones siguen.

15 El proceso de una sola etapa que se usó para el Ejemplo de Formulación 7 proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil como recubrimiento resistente al impacto, un elastómero con alta rigidez y resistencia a la tracción, o un adhesivo que tiene buena resistencia al cizallamiento de solapamiento.

20 Ejemplo Comparativo A1

Se repite el Ejemplo de Formulación 7 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1028-210, primero se hace reaccionar con LUPRANATE® M-20 para dar un prepolímero. Después de 30 s de mezclado a temperatura ambiente seguido de dejar reposar la mezcla durante 0,5 h, el prepolímero es sólido o es demasiado viscoso para combinarlo con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 7, el cual se fabrica en una sola etapa, no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas.

Ejemplo Comparativo A2

30 Se repite el Ejemplo de Formulación 7 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1028-210, primero se hace reaccionar con la resina EPON® 828 en presencia del catalizador LEECURE al 4 %® B-610 a temperatura ambiente para dar un producto de reacción de poliéster-epóxido. El producto de reacción de poliéster-epóxido se solidifica en 15 min., por lo que no es posible hacer reaccionar adicionalmente este material con LUPRANATE® M-20. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 7 no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas alternativo.

35 El proceso de una sola etapa que se usó para el Ejemplo de Formulación 2 proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para fabricar un elastómero con alta rigidez y resistencia a la tracción.

40 Ejemplo Comparativo B1

Se repite el Ejemplo de Formulación 2 excepto que el poliol de poliéster STEPANPOL® PS-2402, primero se hace reaccionar con LUPRANATE® M-10 para dar un prepolímero. Después de 30 s de mezclado a temperatura ambiente seguido de dejar reposar la mezcla durante 0,5 h, el prepolímero es sólido o es demasiado viscoso para combinarlo con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 2, el cual se fabrica en una sola etapa, no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas.

Ejemplo Comparativo B2

50 Se repite el Ejemplo de Formulación 2 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PS-2402, primero se hace reaccionar con la resina EPON® 828 en presencia del catalizador LEECURE al 4 %® B-610 a temperatura ambiente para dar un producto de reacción de poliéster-epóxido. El producto de reacción de poliéster-epóxido se solidifica en 15 min., por lo que no es posible hacer reaccionar adicionalmente este material con LUPRANATE® M-10. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 2 no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas alternativo.

55 El proceso de una sola etapa que se usó para el Ejemplo de Formulación 18 proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para fabricar un elastómero con buena resistencia al impacto, alta elongación y alta absorción de energía total.

60 Ejemplo Comparativo C1

Se repite el Ejemplo de Formulación 18 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1021-210, primero se hace reaccionar con LUPRANATE® M-10 para dar un prepolímero. Después de 30 s de mezclado a temperatura ambiente seguido de dejar reposar la mezcla durante 0,5 h, el prepolímero es sólido o es demasiado viscoso para combinarlo con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Por lo

65

tanto, el producto del Ejemplo 18, el cual se fabrica en una sola etapa, no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas.

Ejemplo Comparativo C2

5 Se repite el Ejemplo de Formulación 18 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1021-210, primero se hace reaccionar con la resina EPON® 828 en presencia del catalizador LEECURE al 4 %® B-610 a temperatura ambiente para dar un producto de reacción de poliéster-epóxido. El producto de reacción de poliéster-epóxido se solidifica en 15 min., por lo que no es posible hacer reaccionar adicionalmente este material con LUPRANATE® M-10.
10 Por lo tanto, el producto del Ejemplo 18 no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas alternativo.

El proceso de una sola etapa que se usó para el Ejemplo de Formulación 19 proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para fabricar un elastómero con buena resistencia al impacto y excelente resistencia a la abrasión.

15 Ejemplo Comparativo D1

Se repite el Ejemplo de Formulación 19 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1040-210, primero se hace reaccionar con LUPRANATE® M-20 para dar un prepolímero. Después de 30 s de mezclado a temperatura ambiente seguido de dejar reposar la mezcla durante 0,5 h, el prepolímero es sólido o es demasiado viscoso para combinarlo con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Por lo tanto, el producto del Ejemplo 19, el cual se fabrica en una sola etapa, no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas.

25 Ejemplo Comparativo D2

Se repite el Ejemplo de Formulación 19 excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1040-210, primero se hace reaccionar con la resina EPON® 828 en presencia del catalizador LEECURE al 4 %® B-610 a temperatura ambiente para dar un producto de reacción de poliéster-epóxido. El producto de reacción de poliéster-epóxido se solidifica en 15 min., por lo que no es posible hacer reaccionar adicionalmente este material con LUPRANATE® M-20.
30 Por lo tanto, el producto del Ejemplo 19 no es accesible mediante el uso de este proceso por etapas alternativo.

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1. Productos de polímeros de poliéster-epóxido modificado con isocianato: Políoles de Poliéster Aromáticos
 Proceso a Baja Temperatura, Catalizador Acido de Lewis, Poscurado a Temperatura Ambiente

| Ejemplo | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Composición de i-PEEP | | | | | | | | | | |
| Polio1 | PS-2402 | PS-2402 | PS-3524 | PS-3524 | | | PC-1028-210 | PC-1028-210 | | |
| Componentes2 | DEG/IPA | DEG/IPA | aromático | aromático | DEG/IPA | DEG/IPA | HDO/IPA | HDO/IPA | HDO/IPA | HDO/IPA |
| Índice OH (mg KOH/g) | 240 | 240 | 350 | 350 | 236 | 236 | 210 | 210 | 242 | 242 |
| Compuesto epoxi3 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 |
| Poliisocianato4 | M20 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 |
| Índice de i-PEEP | 149 | 147 | 100 | 100 | 147 | 148 | 161 | 159 | 144 | 144 |
| Elastómeros fundidos | | | | | | | | | | |
| Dureza Shore A | 96 | 96 | 93 | 95 | 95 | 95 | 95 | 95 | 94 | 96 |
| Resistencia a la tracción (kPa (psi)) | 33 951 (4924) | 49 072 (7117) | 34 434 (4994) | 43 094 (6250) | 47 962 (6956) | 53 229 (7720) | 42 122 (6109) | 51 354 (7448) | 35 654 (5171) | 47 596 (6903) |
| Módulo (MPa (kpsi)) | 1129 (163,8) | 1105 (160,3) | 1026 (148,9) | 1101 (159,7) | 1058 (153,5) | 992 (143,9) | 851 (123,5) | 971 (140,8) | 756 (109,6) | 858 (124,4) |
| Elongación a la ruptura (%) | 3.7 | 6.2 | 4.7 | 5.0 | 5.2 | 7.1 | 7.1 | 7.3 | 10.0 | 8.0 |
| TEA5 (J/m2 (lb-pulg./pulg.2)) | 2294 (13,1) | 4991 (28,5) | 2137 (12,2) | 3240 (18,5) | 4641 | 6620 (37,8) | 5727 (32,7) | 6970 (39,8) | 8231 (47,0) | 6672 (38,1) |
| Tg (°C) | 24.7 | 27.0 | 21.0 | 22.6 | 23.3 | | 21.7 | 30.6 | 31.9 | - |
| Adhesivos | | | | | | | | | | |
| Cizallamiento de la solapa CRS (kPa (psi)) | 7881 (1143) | 11 404 (1654) | 7240 (1050) | 6481 (940) | 8729 (1266) | 7785 (1129) | 16 307 (2365) | 14 121 (2048) | 12 252 (1777) | 12 287 (1782) |

(continuación)

| Recubrimientos | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Impacto D/I (kg/cm (lb/pulg)) | 21 | 6 | 18 | 14 | 19 | -- | 10 | -- | 13 | 7,1, <3,6 (40, <20) | 7,1, <3,6 (40, <20) | 7,1, <3,6 (40, <20) |
| Abrasión de Taber ⁶ , mg | 21 | 6 | 18 | 14 | 19 | -- | 10 | -- | 13 | 7,1, <3,6 (40, <20) | 7,1, <3,6 (40, <20) | 7,1, <3,6 (40, <20) |

¹ STEPANPOL® PS-2402, STEPANPOL® PS-3524 y STEPANPOL® PC 1028-210 son poliéster aromáticos, productos de Stepan Company.

² PA = anhídrido ftálico; DEG = dietilenglicol; IPA = ácido isoftálico; HDO = 1,6-hexanodiol. ³ EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals. ⁴ LUPRANATE® M10 y LUPRANATE® M20 son MDI poliméricos, productos de BASF. ⁵ Energía total absorbida. ⁶ CS-17, 1000 ciclos, carga de 1 kg.

Tabla 2. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificado con Isocianato: Poliols de Poliéster Alifáticos

Proceso a Baja Temperatura, Catalizador Ácido de Lewis, Poscurado a Temperatura Ambiente

| | | | | | | | | | | |
|--|------------------|-----------------|---------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|---------------|---------------|---------------|
| Ejemplo | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| Composición de i-PEEP | | | | | | | | | | |
| Poliol ¹ | PC-101-210 | PC-102-210 | PC-105-210 | PC-105-210 | PC-107-210 | PC-107-210 | PC-1021-210 | PC-1021-210 | PC-1040-210 | PC-1040-210 |
| Componentes ² | EG/AA | BDO/AA | HDO/AA | HDO/AA | NPG/AA | NPG/AA | BDO/IPA/AA* | BDO/IPA/AA* | BDO/EG/AA | BDO/EG/AA |
| Índice OH (mg KOH/g) | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 | 210 |
| Compuesto epoxi ³ | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 |
| Poliisocianato ⁴ | M10 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 | M20 | M10 |
| Índice de i-PEEP | 167 | 170 | 167 | 168 | 166 | 167 | 168 | 166 | 169 | 169 |
| Elastómeros fundidos | | | | | | | | | | |
| Dureza Shore A | 96 | 95 | 91 | 94 | 96 | 94 | 95 | 94 | 90 | 91 |
| Resistencia a la tracción (kPa (psi)) | 17 161 (2489) | 16 830 (2441) | 9343 (1355) | 11 894 (1725) | 15 169 (2200) | 23 333 (3384) | 15 569 (2258) | 12 521 (1816) | 5937 (861) | 7447 (1080) |
| Módulo (kPa (psi)) | 193 750 (28 100) | 84 119 (12 200) | 12 825 (1860) | 76 535 (11 100) | 501 267 (72 700) | 596 418 (86 500) | 110 320 (16 000) | 16 962 (2460) | 12 342 (1790) | 15 238 (2210) |
| Elongación a la ruptura (%) | 88 | 97 | 108 | 74 | 72 | 19 | 129 | 187 | 82 | 89 |
| TEA ⁵ (J/m ² (lb-pulg./pulg. ²)) | 28 721 (164) | 28 020 (160) | 16 287 (93) | 16 637 (95) | 29 596 (169) | 10 508 (60) | 36 251 (207) | 38 703 (221) | 7706 (44) | 8932 (51) |
| Tg (°C) | 22.5 | 19.8 | 6.4 | 19.6 | 24.5 | - | 20.0 | 18.3 | 10.4 | 15.1 |
| Adhesivos | | | | | | | | | | |
| Cizallamiento de la solapa CRS (kPa (psi)) | 5220 (757) | 8157 (1183) | 9874 (1432) | 11 894 (1715) | 11,397 (1653) | 15,700 (2277) | 2841 (412) | 5785 (839) | 993 (144) | 2069 (300) |

(continuación)

| Recubrimientos | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) | <3,6, < 3,6 (<20, <20) |
|-------------------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Impacto D/I (kg/cm (lb/pulg)) | 21 | 6 | 18 | 14 | 19 | 10 | -- | 13 | 7,1, <3,6 (40, <20) |
| Abrasión de Taber ⁶ , mg | | | | | | | | | |

¹ STEPANPOL[®] PS-2402, STEPANPOL[®] PS-3524 y STEPANPOL[®] PC 1028-210 son polioles de poliéster aromáticos, productos de Stepan Company.

² PA = anhídrido ftálico; DEG = dietilenglicol; IPA = ácido isoftálico; HDO = 1,6-Hexanodiol. ³ EPON[®] 828, producto de Hexion Specialty Chemicals. ⁴ LUPRANATE[®] M10 y LUPRANATE[®] M20 son MDI poliméricos, productos de BASF. ⁵ Energía total absorbida. ⁶ CS-17, 1000 ciclos, carga de 1 kg.

| Tabla 3. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificado con Isocianato | | | | | | | | | |
|--|------------------|---------------|------------|---------------|-----------|------------|-----------|---------------|-----------|
| Proceso a Baja Temperatura, Catalizador de Amina, con Poscurado (60 °C, 2 h) | | | | | | | | | |
| Ejemplo | 21 | 22 | 23 | 24 | 25 | 26 | 27 | | |
| Composición de i-PEEP | | | | | | | | | |
| Poliol ¹ | PS-2402 | PS-2402 | AA-220 | PS-2402 | PS-2402 | PS-2402 | PS-2402 | PS-2402 | PS-2402 |
| Componentes ² | DEG/PA | DEG/PA | DEG/AA | DEG/PA | DEG/PA | DEG/PA | DEG/PA | DEG/PA | DEG/PA |
| Índice OH (mg KOH/g) | 240 | 240 | 220 | 240, 56 | 240, 56 | 240, 56 | 240, 56 | 240, 56 | 240, 56 |
| Compuesto epoxi ³ | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 | EPON® 828 |
| Pollisocianato ⁴ | M10 | M20 | M20 | M20 | M20 | M20 | M20 | M20 | M20 |
| Índice de i-PEEP | 100 | 100 | 100 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 |
| Epoxi/isocianato (mol/mol) | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 80/20 | 60/40 | 70/30 | 70/30 | 70/30 | 70/30 |
| Catalizador DMP-30 ⁵ (g) | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 3.0 |
| Elastómeros fundidos | | | | | | | | | |
| Dureza Shore A | -- | 83 | 30 | 68 | -- | 40 | | 74 | |
| Resistencia a la tracción (kPa (psi)) | 7612 (1104) | 4730 (686) | 283 (41) | 4027 (584) | 552 (80) | 993 (144) | | 6295 (913) | |
| Módulo (kPa (psi)) | 153 759 (22 300) | 54 471 (7900) | 690 (100) | 10 894 (1580) | 428 (62) | 1034 (150) | | 39 302 (5700) | |
| Elongación a la ruptura (%) | 80 | 93 | 39 | 102 | 215 | 158 | | 75 | |
| TEA ⁶ (J/m ² (lb-pulg./pulg. ²)) | 12 609 (72) | 8231 (47) | 130 (0,74) | 6655 (38) | 2277 (13) | 1926(11) | | 9282 (53) | |
| Tg (°C) | -1.0 | 4.5 | -25 | -10 | -12 | -- | | -14 | |

¹ STEPANPOL® PS-2402 es un poliol de poliéster aromático; STEPANPOL® PC 1040-55 y STEPANPOL® AA-220 son polioles de poliéster alifáticos; todos son productos de Stepan Company. ² DEG = dietilenglicol; EG = etilenglicol; BDO = 1,4-butanodiol; PA = anhídrido ftálico; AA = ácido adipico. ³ EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals. ⁴ LUPRANATE® M10 y LUPRANATE® M20 son MDI poliméricos, productos de BASF.

⁵ DMP-30 es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. ⁶ Energía total absorbida. Las mezclas de polioles son mezclas 50/50 basadas en equivalentes molares.

Los ejemplos anteriores se entienden solo como ilustraciones; las siguientes reivindicaciones definen el objeto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) la cual comprende un producto de reacción de:
 - (a) un compuesto de poliepóxido que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq.;
 - (b) una composición de polioles que comprende un poliol de poliéster, en donde el poliol de poliéster tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0 y un índice de acidez menor que 5 mg KOH/g; y
 - (c) un poliisocianato que tiene una funcionalidad NCO promedio dentro del intervalo de 2,0 a 3,0; en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático; y en donde la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2, el índice de i-PEEP como se define en la presente descripción está dentro del intervalo de 100 a 200; y la composición de i-PEEP tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.
2. La composición de i-PEEP de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliepóxido aromático es un producto de reacción de un bisfenol y epíclorhidrina que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 185 a 200 g/eq.
3. La composición de i-PEEP de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la composición de polioles comprende un poliol de poliéster aromático.
4. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el poliol de poliéster tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 60 a 350 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,8 a 3,5.
5. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en donde el poliisocianato es un poliisocianato aromático, en donde el poliisocianato es preferentemente MDI polimérico.
6. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene una temperatura de transición vítrea dentro del intervalo de -5 °C a 30 °C.
7. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde el compuesto de poliepóxido, el poliisocianato y la composición de polioles se combinan en un índice de i-PEEP dentro del intervalo de 125 a 165.
8. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en donde el poliol de poliéster es un poliol de poliéster aromático y la composición de i-PEEP tiene un elongación a la rotura de acuerdo con la norma ASTM D412, Método A de al menos 5 %.
9. La composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en donde el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático y la composición de i-PEEP tiene una elongación a la rotura de acuerdo con la norma ASTM D412, Método A de al menos 70 %.
10. Un recubrimiento, un elastómero, un elastómero microcelular, un adhesivo o un sellador que comprende la composición de i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un proceso el cual 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 que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq., un poliisocianato y una composición de polioles que comprende un poliol de poliéster, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático, en donde el poliol de poliéster tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0 y un índice de acidez menor que 5 mg KOH/g, en donde la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2 y el índice de i-PEEP como se definió en la presente descripción está dentro del intervalo de 100 a 200 para producir una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11 en donde la reacción se realiza a temperatura ambiente y en donde el catalizador comprende un compuesto de ácido de Lewis, en donde el catalizador comprende preferentemente un complejo de trifluoruro de boro con una amina, un éter, un alcohol, un poliol o una de sus combinaciones, y en donde la composición de i-PEEP preferentemente se poscura a temperatura ambiente o mediante calentamiento a una temperatura dentro del intervalo de 50 °C a 150 °C.

13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en donde la composición de i-PEEP es un recubrimiento, adhesivo, sellador o elastómero.
- 5 14. Un proceso el cual 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 que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq., un poliisocianato y una composición de polioles que comprende un poliol de poliéster, en donde el compuesto de poliepóxido es un poliepóxido aromático, en donde el poliol de poliéster tiene un índice de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo promedio dentro del intervalo de 1,5 a 4,0 y un índice de acidez menor que 5 mg KOH/g, en donde la relación de equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de polioles está dentro del intervalo de 0,2 a 2 y el índice de i-PEEP como se definió en la presente descripción está dentro del intervalo de 100 a 200 para producir una composición polimérica de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que tiene una temperatura de transición vítrea que se mide mediante calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.
- 10
- 15 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14 en donde la composición de i-PEEP es un recubrimiento, adhesivo, sellador o elastómero.
- 20