

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **3 025 148**

(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

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2017 E 22212857 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025 EP 4166587**

(54) Título: **Composiciones poliméricas de poliéster-epóxido modificadas con isocianato**

(30) Prioridad:

02.03.2017 US 201762466034 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.06.2025

(73) Titular/es:

**STEPAN COMPANY (100.00%)
22 West Frontage Road
Northfield, Illinois 60093, US**

(72) Inventor/es:

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

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 025 148 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 modificadas con isocianato

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

Las composiciones epoxi-funcionales son conocidas desde hace tiempo como componentes básicos para la fabricación de resinas epoxi. Los productos de reacción de los bisfenoles y la epiclorhidrina, por ejemplo, son pilares de la industria de las resinas epoxi y se venden desde hace años como resinas EPON® (Hexion Specialty Chemicals).

Las resinas epoxi reaccionan con "endurecedores" u otros reticulantes -generalmente poliaminas, ácidos policarboxílicos o politiolas- para dar lugar a polímeros curados de alto contenido en adhesivos y otras aplicaciones finales.

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

Los polioles de poliéster hidroxiterminados ocupan otro ámbito distinto. Se trata de productos intermedios alifáticos o aromáticos que reaccionan con poliisocianatos para dar poliuretanos. Los polioles de poliéster aromáticos se utilizan a menudo para fabricar espumas rígidas de poliuretano para productos de construcción, mientras que los polioles de poliéster alifáticos se encuentran más comúnmente en revestimientos de poliuretano o aplicaciones de elastómeros, tales como suelas de zapatos.

Aunque los materiales hidroxi-funcionales pueden utilizarse, al menos en teoría, para curar resinas epoxi, la sabiduría convencional sostiene que las poliaminas, que reaccionan mucho más rápidamente con los grupos epóxido, son más adecuadas para este fin. Entre los poliésteres que han reaccionado con resinas epoxi, la gran mayoría están terminados con grupos de ácido carboxílico.

En consecuencia, a pesar de la disponibilidad desde hace tiempo de resinas epoxi y polioles de poliéster con hidroxi, se ha informado relativamente poco sobre los posibles beneficios de estos productos de reacción. En casos limitados, cuando los polioles de poliéster han reaccionado con resinas epoxi, los polioles tienen una funcionalidad hidroxilo excepcionalmente alta (>4) o un número hidroxilo ($> 500 \text{ mg KOH/g}$), como en el caso de los polioles de poliéster dendrímicos o hiperramificados. En otras variaciones, la relación molar entre los grupos reactivos epóxido y los grupos reactivos hidroxilo supera aproximadamente 4:1.

Uno de los retos de la mayoría de los productos a base de epoxi es fabricar productos que tengan la flexibilidad deseada a bajo coste, conservando al mismo tiempo otras propiedades importantes. La mayoría de los productos a base de epoxi tienen temperaturas de transición vítrea relativamente altas ($T_g > 50^\circ\text{C}$) y elongamientos últimos bajos ($< 10\%$).

Existen algunos informes de productos fabricados en los que se utilizan como reactivos un poliol, un poliisocianato y un poliepóxido. En algunos casos, el poliol no es un poliol de poliéster (véase, por ejemplo, WO 2014/072515). En otros casos, se fabrica un producto intermedio que debe reaccionar posteriormente con un agente de reticulación u otros materiales para fabricar el revestimiento final u otro producto acabado (véanse, por ejemplo, CN 104745138, CN 104212405, JP 03064529 y KR 726684). Algunas referencias enseñan a hacer reaccionar el poliol de poliéster, el poliisocianato y el poliepóxido en varias etapas en lugar de en una sola etapa (véanse, por ejemplo, RU 2457220 y CN 101358122, reacción de poliol con resina epoxídica, seguida de reacción con un poliisocianato; y JP 01048928 y KR 726684, reacción de poliol con un poliisocianato, seguida de reacción con una resina epoxídica). En algunos casos, también se emplean condiciones de temperatura elevada (véase, por ejemplo, RU 2457220 y CN 101358122).

US 2011/0288204 A1 describe dispersiones acuosas de urea de poliuretano que tienen grupos funcionales integrales y agentes de revestimiento fabricados a partir de las dispersiones. Las composiciones incluyen uno o más agentes hidrofilizantes no iónicos, reactivos al isocianato, y uno o más agentes hidrofilizantes reactivos al isocianato, potencialmente iónicos, diseñados para facilitar la dispersión de los poliuretanos en agua.

EP 1 512 705 A1 divulga dispersiones acuosas de una resina de poliuretano aniónico que pueden utilizarse como adhesivos, en particular en el sector alimentario, o para la adhesión de artículos destinados a ser puestos en contacto con productos alimentarios. Para que la resina de poliuretano aniónico sea soluble en agua, se puede utilizar un aditivo como el ácido dimetilolpropiónico en la reacción de policondensación para obtener la resina.

5 Anteriormente, preparamos composiciones de polímeros de poliéster-epóxido ("PEEP") que son productos de reacción de un compuesto de poliepóxido y una composición de poliol. Descubrimos que se podían ensamblar bloques de construcción bien conocidos procedentes de distintas tecnologías de polímeros (uretano, epoxi, UPR) para dar lugar a una nueva clase de polímeros útiles para revestimientos, elastómeros, adhesivos, sellantes y otros productos valiosos. Las composiciones PEEP conservan muchas de las ventajas de los productos poliméricos de epóxido tradicionales, pero tienen mayores elongamientos y menor T_g .

10 La industria se beneficiaría de la disponibilidad de otros productos a base de epoxi que tuvieran mayores elongamientos, valores T_g más bajos y un equilibrio general favorable de propiedades en revestimientos, elastómeros y otros productos similares. Sería deseable que los productos pudieran prepararse utilizando materiales de partida disponibles en el mercado o de fácil obtención, equipos convencionales y condiciones de procedimiento ordinarias. Preferiblemente, los productos puedan adaptarse para cumplir dianas de flexibilidad, resistencia al impacto, dureza, rigidez, resistencia a la abrasión y otras propiedades importantes para los fabricantes de revestimientos, adhesivos, sellantes y elastómeros. Idealmente, se podrían obtener productos con excelentes propiedades físicas y mecánicas sin utilizar curantes de poliamina, que plantean problemas medioambientales y de otro tipo.

15 Resumen de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a una composición de polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato ("i-PEEP") según la reivindicación 1. La composición i-PEEP comprende un producto de reacción de un compuesto de poliepóxido, un poliisocianato y una composición de poliol. El compuesto poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq. El poliisocianato tiene una funcionalidad NCO media dentro del intervalo de 2.0 a 3.0. 20 La composición de poliol comprende un poliol de poliéster que tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.5 a 4.0, y un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g. El compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2. El índice i-PEEP (definido a continuación) está dentro del intervalo de 100 a 200. La composición i-PEEP tiene una temperatura de transición vítrea medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

25 La invención incluye procedimientos para preparar las composiciones i-PEEP descritas anteriormente. Un procedimiento de este tipo ("procedimiento a baja temperatura") según la reivindicación 11 para fabricar las composiciones i-PEEP comprende hacer reaccionar, a una temperatura comprendida en el intervalo de 0 °C a 40 °C en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende el compuesto poliepóxido, el poliisocianato y la composición de poliol que comprende un poliol de poliéster, en el que el compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2, el índice i-PEEP está dentro del intervalo de 100 a 200, y la composición i-PEEP resultante tiene una T_g dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C. El catalizador para este procedimiento comprende preferiblemente un compuesto de ácido de Lewis. En un aspecto preferido, la reacción se realiza a temperatura ambiente.

30 Un procedimiento alternativo ("procedimiento a temperatura elevada") según la reivindicación 14 comprende calentar, a una temperatura comprendida en el 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 poliol que comprende un poliol de poliéster como se ha descrito anteriormente en el que el compuesto de poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2, el índice 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 una base o un catalizador de ácido de Lewis.

35 Cualquiera de los procedimientos descritos puede ir seguido de un postcurado. Cuando se utiliza un ácido de Lewis, el poscurado puede realizarse a temperatura ambiente o a temperatura elevada (de 50 °C a 150 °C). Cuando se utiliza un catalizador base, es deseable un postcurado a temperatura elevada.

40 Se pueden ensamblar bloques de construcción bien conocidos procedentes de diferentes tecnologías de polímeros (uretano, epoxi, UPR) para dar lugar a una nueva clase de polímeros ("i-PEEP" o "polímeros de poliéster-epóxido modificados con isocianato") útiles para revestimientos, elastómeros, adhesivos, sellantes y otros productos valiosos. Sorprendentemente, estos productos i-PEEP satisfacen las necesidades de la industria sin depender de las poliaminas, que son los endurecedores de epóxido más utilizados. Las composiciones i-PEEP conservan muchas de las ventajas de los productos de polímero de epóxido tradicionales, pero pueden tener mayores elongamientos, mayor resistencia al impacto y T_g variable o inferior. Se pueden fabricar excelentes productos a partir de materiales disponibles en el mercado o de fácil síntesis; no es necesario recurrir a polioles especiales tales como los dendrímeros, utilizar elevadas relaciones epoxi/hidroxilo, ni depender de otros medios esotéricos para lograr buenos resultados. Las composiciones i-PEEP se preparan cómodamente en un procedimiento de una sola etapa, y enfoques similares por etapas no consiguen obtener un producto aceptable. En general, la invención crea una nueva clase de polímeros e

invita a los formuladores a seguir explorando este enfoque sencillo pero innovador para sintetizar polímeros termoestables.

Descripción detallada de la invención

En un aspecto, la invención se refiere a una composición de polímero 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 poliol que comprende un poliol de poliéster.

El compuesto poliepóxido

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

10 En aspectos preferidos, los compuestos poliepóxidos tienen una media de 2 a 4 grupos epóxido por molécula ("funcionalidad epóxido media"). En algunos aspectos, la funcionalidad media del epóxido es de 2 a 3, de 2.0 a 2.8, o de aproximadamente 2.

15 Algunos compuestos poliepóxidos 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, preferiblemente a partir de epiclorhidrina y un poliol o poliamina aromático o cicloalifático.

20 En otros aspectos, el compuesto poliepóxido es el producto de reacción de un bisfenol hidrogenado y epiclorhidrina. En otras palabras, en algunos casos el compuesto poliepóxido es un "diglicidil éter" de bisfenol hidrogenado. Muchos de estos materiales están disponibles en el mercado. Por ejemplo, los compuestos de poliepóxido adecuados incluyen la serie EPON® 800 de resinas epoxi (productos de Hexion Specialty Chemicals), principalmente de bisfenol A o bisfenol F, tal como las resinas EPON® 825, 826, 828, 830, 834, 862.

Entre las resinas adecuadas a base de bisfenol F se incluyen también EPALLOY® 8220, EPALLOY® 8230 y EPALLOY® 8240, productos de CVC Thermoset Specialties.

25 Los compuestos epóxidos adecuados incluyen éteres diglicidílicos de bisfenol en los que los anillos aromáticos se han hidrogenado, tales como EPALLOY® 5000 y EPALLOY® 5001, o modificados con alquilo o grupos funcionales, tales como EPALLOY® 7200. Los compuestos de poliepóxido adecuados incluyen los poliepóxidos aromáticos di-, tri-, o tetrafuncionales, tales como el 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 poliepóxidos adecuados también incluyen ésteres glicidílicos aromáticos y cicloalifáticos, tales como el éster diglicidílico del ácido isoftálico, ácido ftálico o ácido tereftálico y sus versiones hidrogenadas, tales como el éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico (disponible, por ejemplo, como EPALLOY® 5200).

35 En algunos aspectos, el compuesto poliepóxido es un éter diglicidílico alifático, en particular éteres diglicidílicos alifáticos que tiene funcionalidades epóxidas medias de al menos 2, preferiblemente al menos 3. Los éteres diglicidílicos alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de 1,4-ciclohexanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de etilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, dipropilenglicol diglicidil éter, glicerol triglicidil éter, trimetilolpropano triglicidil éter, pentaeritritol tetraglicidil éter y sus mezclas. Los compuestos poliepóxidos adecuados de este tipo se fabrican fácilmente haciendo reaccionar los polioles con un exceso de epiclorhidrina; muchos de ellos están disponibles comercialmente en CVC Thermoset Specialties con la marca ERISYS™ o en otros proveedores.

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

45 El compuesto poliepóxido se utiliza en una cantidad tal que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol que comprende un poliol de poliéster está dentro del intervalo de 0.2 a 2. En otros aspectos, la relación entre los equivalentes de epoxi e hidroxilo estará dentro del intervalo de 0.4 y 1.8, entre 0.5 y 1.5, o entre 0.8 y 1.2.

50 La cantidad de compuesto poliepóxido utilizada puede variar y dependerá de muchos factores, entre ellos la naturaleza del compuesto poliepóxido, la naturaleza y proporción de la composición de poliol, la naturaleza y proporción del poliisocianato, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de compuesto poliepóxido estará dentro del intervalo del 5 al 60 % en peso, del 10 al 50 % en peso, o del 20 al 40 % en peso, con base en la cantidad de composición i-PEEP.

Las cantidades de compuesto de poliepóxido, poliisocianato y composición de poliol se ajustan normalmente para conseguir un índice i-PEEP determinado, como se define más adelante.

El poliisocianato

Los poliisocianatos adecuados son bien conocidos, y muchos están disponibles comercialmente en Dow Chemical (bajo las marcas PAPIT™, ISONATE®, y VORONATE™), Evonik (VESTANAT®), BASF (LUPRANATE®), Covestro (MONDUR® y DESMODUR®), Huntsman (RUBINATE®), y otros proveedores de productos intermedios de poliuretano.

- 5 Los poliisocianatos adecuados para su uso tienen funcionalidades NCO medias dentro del intervalo de 2.0 a 3.0. El poliisocianato puede ser aromático o alifático. Los poliisocianatos aromáticos incluyen, por ejemplo, los diisocianatos de tolueno (TDI), los diisocianatos de 4,4'-difenilmetano (MDI) o los diisocianatos poliméricos (p-MDI). Los poliisocianatos alifáticos incluyen, por ejemplo, el diisocianato de hexametileno (HDI), el MDI hidrogenado, el diisocianato de ciclohexano (CHDI), el diisocianato de isoforona (IPDI), el diisocianato de trimetil o tetrametilhexametileno (TMXDI). Son preferidos los MDIs poliméricos que tienen funcionalidades NCO dentro del intervalo de 2.3 a 2.7. Los MDIs poliméricos adecuados incluyen, por ejemplo, LUPRANATE® M-10 (funcionalidad NCO media = 2.3) y LUPRANATE® M-20 (funcionalidad NCO media = 2.7), productos de BASF. Pueden utilizarse mezclas de diferentes poliisocianatos. Pueden utilizarse poliisocianatos dimerizados y trimerizados, tales como el dímero HDI o el trímero HDI. En algunos aspectos, son preferidos los poliisocianatos aromáticos, por ejemplo, p-MDI.
- 10 15 La cantidad de poliisocianato utilizada puede variar y dependerá de muchos factores, como la naturaleza y proporción del compuesto de poliepóxido, la naturaleza y proporción de la composición de poliol, la naturaleza del poliisocianato, la estequiometría deseada y otros factores. En general, sin embargo, la cantidad de poliisocianato estará dentro del intervalo del 5 al 60 % en peso, del 10 al 50 % en peso, o del 20 al 40 % en peso, con base en la cantidad de composición de i-PEEP.
- 20 25 30 35 Las cantidades de poliisocianato, compuesto de poliepóxido y composición de poliol se ajustan normalmente para conseguir un índice i-PEEP determinado, como se define más adelante.

La composición de poliol

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

25 Los polioles de poliéster adecuados son bien conocidos e incluyen polioles de poliéster aromáticos y alifáticos. Estos polioles están terminados con grupos hidroxilo y generalmente tienen un bajo índice de acidez (por ejemplo, inferior a 5 mg KOH/g). Los polioles de poliéster adecuados se sintetizan fácilmente por polimerización por condensación de ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos con dioles de bajo peso molecular, polioles o sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos, ésteres o anhídridos adecuados incluyen, por ejemplo, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, dimetil tereftalato, anhídrido trimelítico, anhídrido maleico, anhídrido succínico, ácido succínico, dimetil succinato, dietil adipato, ácido glutárico, ácido adipico, ácido sebálico, ácido subárico y combinaciones de los mismos. Los dioles y polioles adecuados útiles para fabricar 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 combinaciones de los mismos.

40 45 Muchos polioles de poliéster adecuados para su uso en el presente documento están disponibles comercialmente en Stepan Company y otros proveedores de polioles. Algunos ejemplos son los polioles de las series STEPANPOL® PS-, PC-, PD-, PH-, PHN-, PN- y AA-, productos de Stepan. Como ejemplos cabe citar STEPANPOL® PS-2402, STEPANPOL® PC 1028-210, y STEPANPOL® PS-3524 (polioles de poliéster aromáticos) y STEPANPOL® PC-101-210, STEPANPOL® PC-102-210, STEPANPOL® PC 105-210, STEPANPOL® PC 107-210, y STEPANPOL® PC 1040-210 (polioles de poliéster alifáticos) y STEPANPOL® 1021-210 (un poliol de poliéster alifático/aromático). Los productos disponibles comercialmente incluyen los polioles TERATE® y TERRIN™ de INVISTA, los polioles TEROL® de Huntsman, los polioles LUPRAPHEN® de BASF, los polioles DESMOPHEN® de Covestro, FOMREZ® polioles de Chemtura, ISOEXTER™ y DIEXTER-G™ polioles de Coim, PIOTHANE™ polioles de Panolam, y MILLESTER™ polioles de Polyurethane Specialties.

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

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

55 Los polioles de poliéster tendrán funcionalidades hidroxilo medias dentro del intervalo de 1.5 a 4.0. En algunos aspectos, el poliéster poliol tendrá una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.8 a 3.8 o de 2.0 a 3.5.

Los polioles de poliéster tienen principalmente grupos terminales hidroxilo y una proporción limitada de grupos terminales de ácido carboxílico, por lo que tendrán índices de acidez bajos, es decir, inferiores a 5 mg KOH/g. En

algunos aspectos, los polioles de poliéster tendrán un índice de acidez inferior a 3 mg KOH/g, inferior a 2 mg KOH/g o inferior a 1 mg KOH/g.

Como se ha indicado anteriormente, la cantidad de composición de poliol utilizada será una cantidad eficaz para dar una relación de equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido a equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol dentro del intervalo de 0.2 a 2, 0.4 a 1.8, 0.5 a 1.5, o 0.8 a 1.2.

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

Índice i-PEEP

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

Así, 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 i-PEEP calculado de $100 \times [1.0 + 1.0] / 1.2 = 167$.

Composiciones i-PEEP

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

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

En comparación con los productos epoxídicos convencionales, las composiciones i-PEEP pueden tener mayores elongamientos finales (es decir, "elongación a la rotura", en adelante simplemente "elongación"), en particular cuando el poliol poliéster tiene unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático tal como el ácido adípico (véase, por ejemplo, la Tabla 2, a continuación). En algunos aspectos, las composiciones i-PEEP tendrán elongamientos (medidos por ASTM D412, Método A) de al menos 30 %, al menos 40 %, al menos 60 %, o al menos 80 %. En otros aspectos, las composiciones i-PEEP tendrán elongamientos dentro del intervalo de 30 % a 500 %, 45 % a 300 %, o 50 % a 200 %. Las composiciones i-PEEP con elongamientos relativamente bajos (< 10 %) y alta rigidez pueden producirse con poliisocianatos aromáticos (véase, por ejemplo, la Tabla 1, a continuación).

Las composiciones i-PEEP pueden incluir aditivos bien conocidos tales como tensioactivos, cargas, pigmentos, retardantes de llama, catalizadores, modificadores de la viscosidad, agentes de soplado, diluyentes reactivos. El tipo y la cantidad de aditivo utilizado dependerán de los requisitos de la aplicación final específica.

Las composiciones i-PEEP pueden formularse como elastómeros, elastómeros microcelulares, revestimientos, selladores, adhesivos y otros productos. Los elastómeros pueden formularse para ofrecer un amplio intervalo de valores de dureza Shore A o Shore D. Los valores típicos de dureza oscilarán entre Shore A 70 y Shore A 96, o entre Shore A 85 y Shore A 96, más típicamente entre Shore A 90 y Shore A 96.

Los elastómeros de las composiciones i-PEEP tienen normalmente unos valores de absorción total de energía ("T.E.A.") mayores que los de los sistemas epoxídicos convencionales, tal como se describe a continuación. Los valores de T.E.A. estarán normalmente en el intervalo entre 3503 y 87,563 J/m² (10 a 500 lb-pulg./pulg.²), 3503 y 52,538 J/m² (10 a 300 lb-pulg./pulg.²), o 3503 a 35,025 J/m² (20 a 200 lb-pulg./pulg.²). Esto es especialmente cierto cuando el poliéster poliol comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático (véase la Tabla 2).

En algunos aspectos, los revestimientos de las composiciones i-PEEP presentan una buena resistencia a la abrasión en comparación con los sistemas epoxídicos convencionales, como reflejan los valores de abrasión Taber inferiores a 80 mg, inferiores a 50 mg, inferiores a 30 mg o inferiores a 20 mg al utilizar la rueda CS-17 en 1000 ciclos con una carga de 1 kg (véanse las Tablas 1 y 2).

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

Procedimientos de Elaboración de Composiciones i-PEEP1. Procedimiento a baja temperatura (de 0 °C a 40 °C)

En un aspecto, la composición i-PEEP se produce en una sola etapa de reacción, preferiblemente en condiciones ambientales. El procedimiento comprende hacer reaccionar a una temperatura comprendida entre 0 °C y 40 °C, en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto poliepóxido, un poliisocianato y una composición de poliol, en el que el compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático. El compuesto poliepóxido tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq. La composición de poliol comprende un poliol de poliéster, en el que el poliol de poliéster tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.5 a 4.0, y un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2. El índice i-PEEP, tal como se define en el presente documento, se sitúa en el intervalo de 100 a 200. El procedimiento produce una composición polimérica de poliéster-epóxido modificada con isocianato que tiene una temperatura de transición vitrea medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

El procedimiento a baja temperatura se prepara en presencia de un catalizador. En un aspecto preferido, el catalizador comprende un compuesto de ácido de Lewis. Los compuestos ácidos de Lewis adecuados son aceptores de pares de electrones e incluyen, por ejemplo, cloruro de aluminio, bromuro de aluminio, cloruro de zinc, tricloruro de boro, trifluoruro de boro, tetracloruro de estaño, pentacloruro de antimonio. El trifluoruro de boro y especialmente los complejos de trifluoruro de boro con donadores de electrones (por ejemplo, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, polioles, aminas, sulfuros) son preferiblemente compuestos ácidos de Lewis. Algunos ejemplos son el éter de trifluoruro de boro, complejos de tetrahidrofurano de trifluoruro de boro, complejos de alcohol de trifluoruro de boro, complejos de ácido acético de trifluoruro de boro, complejos de ácido fosfórico de trifluoruro de boro, complejos de dimetil sulfuro de trifluoruro de boro, complejos de amina de trifluoruro de boro, complejos de poliol de trifluoruro de boro y combinaciones de los mismos. Son preferibles 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 procedimiento a baja temperatura se prepara en presencia de un catalizador base. Son preferidos los catalizadores amínicos. En algunos aspectos preferidos, el catalizador amínico comprende un compuesto amínico, una poliamina, una poliamida o una mezcla de los mismos. Las aminas terciarias son preferiblemente compuestos amínicos. Los catalizadores de amina adecuados incluyen, por ejemplo, 1,4-diazabiciclo[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, POLYCATE® 41 de Air Products o JEFFCAT® TR-90 de Huntsman), y sus mezclas.

La cantidad de catalizador ácido o básico de Lewis necesaria para un buen curado dependerá de muchos factores que quedan a discreción del experto, incluida la naturaleza del compuesto de poliepóxido, la naturaleza del poliisocianato, la naturaleza de la composición de poliol, el catalizador concreto seleccionado, el tipo de producto (por ejemplo, revestimiento, adhesivo, elastómero), las dimensiones del producto, la temperatura de reacción, la vida útil deseada y otros factores. 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 con base en la cantidad de composición i-PEEP producida.

El procedimiento a baja temperatura se prepara 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 poliol utilizada para hacer la composición i-PEEP según los procedimientos de baja temperatura comprende un poliol de poliéster aromático. En otros aspectos, el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático; tales polioles de poliéster son polioles de poliéster o mixtos alifáticos/aromáticos.

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

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

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

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento a temperatura elevada para preparar una composición polimérica de poliéster-epóxido modificada con isocianato. El procedimiento 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 poliol que comprende un poliol de poliéster, en el que el compuesto de poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático, todo ello como se ha descrito anteriormente. La relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2. El índice i-PEEP está dentro del intervalo de 100 a 200. La composición polimérica poliéster-epóxido resultante tiene una temperatura de transición vítreo medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

El procedimiento a temperatura elevada puede prepararse con o sin catalizador. Entre los catalizadores adecuados se encuentran los catalizadores ácidos de Lewis y los catalizadores básicos descritos anteriormente.

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

En algunos aspectos, la composición de poliol utilizada para hacer la composición i-PEEP según los procedimientos de 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.

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

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

Componentes de la formulación:

EPON® 828 (Hexion Specialty Chemicals): resina epoxídica líquida a base de éter diglicidílico de bisfenol A. Peso eq. medio: 189. Viscosidad: 13,000 mPa·s (13,000 cP) a 25 °C.

STEPANPOL® AA-220 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático a base de ácido adípico. Valor OH: 220 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-101-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de etilenglicol y ácido adípico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-102-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de 1,4-butanodiol glicol y ácido adípico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-105-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de 1,6-hexanodiol y ácido adípico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-107-210 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de neopentilglicol y ácido adípico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-1021-210 (Stepan Company): poliol de poliéster mixto alifático/aromático a partir de 1,4-butanodiol, ácido isoftálico y ácido adípico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PC-1040-55 (Stepan Company): poliol de poliéster alifático de etilenglicol, 1,4-butanodiol y ácido adípico. Valor OH: 56 mg KOH/g. Viscosidad: 655 mPa·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. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PS-2402 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático a partir de anhídrido ftálico y dietilenglicol. Valor OH: 234 mg KOH/g. Viscosidad: 10,500 mPa·s (10,500 cP) a 25 °C. Funcionalidad: 2.0.

STEPANPOL® PS-3524 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático a partir de ácido tereftálico, anhídrido ftálico, dietilenglicol, glicerina y aceite de soja. Valor OH: 350 mg KOH/g. Viscosidad: 7,500 mPa·s (7,500 cP) a 25 °C.

Funcionalidad: 2.4.

STEPANPOL® PC-1028-210 (Stepan Company): poliol de poliéster aromático de 1,6-hexanodiol y anhídrido ftálico. Valor OH: 210 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

IPA-DEG poliol: poliol de poliéster aromático a partir de ácido isoftálico y dietilenglicol. Valor OH: 236 mg KOH/g. Viscosidad: 28,200 mPa·s (28,200 cP) a 25 °C.

Funcionalidad: 2.0.

IPA-HDO poliol: poliol de poliéster aromático a partir de ácido isoftálico y 1,6-hexanodiol. Valor OH: 240 mg KOH/g. Funcionalidad: 2.0.

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

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

Preparación del poliol IPA-DEG

El ácido isoftálico (652.7 g) y el dietilenglicol (688.9 g) se cargan en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una sonda de temperatura, una entrada de nitrógeno y una columna de condensación empaquetada 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 valor ácido alcanza 13 mg KOH/g. Tras enfriarse durante la noche, se reanuda el calentamiento. Cuando la temperatura alcanza los 200 °C, se añade tetrabutoxititanio (0.36 g). El valor hidroxilo es de 213 mg KOH/g. Se añade dietilenglicol (31 g) y la mezcla se calienta a 220 °C hasta que la reacción se considera completa. Valor hidroxilo final (corregido): 236 mg KOH/g.

Preparación del poliol IPA-HDO

15 El ácido isoftálico (1960 g) y el 1,6-hexanodiol (2465 g) se cargan en un recipiente de reacción equipado con agitación mecánica, una sonda de temperatura, una entrada de nitrógeno y una columna de condensación empaquetada 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. Tras enfriarse durante la noche, se vuelve a calentar a 220 °C durante un segundo y un tercer día. Al final del tercer día, se añade tetrabutoxititanio (1.17 g). Valor hidroxilo: 242 mg KOH/g.

Preparación de polímeros de poliéster-epóxido modificados con isocianato: Condiciones Ambientales

Ejemplo 1 (no conforme con las reivindicaciones)

25 STEPANPOL® PS-2402 poliol poliéster (48.0 g, producto de Stepan Company) se mezcla rápidamente a temperatura ambiente con EPON® 828 resina (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 entre el epoxi y el isocianato es de 1:1. El índice i-PEEP es 149. La mezcla se aclara al cabo de unos segundos. La mezcla continúa durante 30 s. El material se endurece al cabo de unos 3.5 min. para dar un producto curado. Las propiedades de los polímeros fabricados a partir de este material, incluidos elastómeros colados, revestimientos y adhesivos, aparecen en la Tabla 1.

30 Ejemplos 2-20 (no conforme a las reivindicaciones)

El procedimiento del Ejemplo 1 se sigue generalmente utilizando resina EPON® 828, LUPRANATE® M-20 o M10, y los polioles de poliéster aromáticos mostrados en la Tabla 1 o los polioles de poliéster alifáticos mostrados en la Tabla 2. El nivel de catalizador se ajusta para conseguir un tiempo de gelificación de 3.5 a 4 minutos. Las propiedades de los elastómeros colados resultantes se indican en las Tablas.

35 Preparación de muestras de revestimiento y elastómeros

Cada uno de los productos de reacción descritos anteriormente se vierte en un molde o se extrae hacia abajo sobre una superficie para proporcionar muestras de elastómero o revestimiento, respectivamente, para su prueba. Las muestras de elastómero se producen vertiendo unos 100 g de mezcla de reacción en moldes de 17.8 x 17.8 x 0.25 cm (7" x 7" x 0.1") (condiciones ambientales, revestidos con desmoldeante) unos 90 s después de iniciada la mezcla. 40 Se deja que el material se extienda durante unos 30 s y luego se cubre. Los depresores lingüales se colocan en los bordes del molde para proporcionar unos 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 piezas moldeadas o los revestimientos producidos mediante el procedimiento catalizado por ácido de Lewis a baja temperatura (véanse las Tablas 1 y 2) se dejan curar durante al menos 5 días a temperatura ambiente antes de la prueba. Las piezas moldeadas o los revestimientos producidos utilizando el catalizador de amina DMP-30 (Tabla 3) se postcuran entre 50 °C y 70 °C durante al menos 2 horas antes de la prueba.

Propiedades mecánicas

50 Para las pruebas y el análisis de las muestras se utiliza una máquina universal de pruebas (sistema MTS ReNew™) y el software TestWorks® 4.11. La parte central de prueba de las muestras de huesos de perro mide 1.27 cm (0.5") de ancho y 4.191 cm (1.65") de largo. Las muestras se colocan en mordazas separadas 5,715 cm (2.25"). Se utiliza una célula de carga de 453 kg (1000 lb.) para medir las propiedades a una tasa de tracción de 5.08 cm/min (2"/min) hasta la rotura de la muestra. La resistencia a la tracción, el módulo, el elongamiento a la rotura y la energía total absorbida se miden al menos por duplicado y se promedian.

La energía total absorbida ("T.E.A.") se calcula mediante el programa informático de la máquina universal de pruebas (Testworks 4.11) y se obtiene normalizando el área bajo la curva tensión-deformación por el área de superficie de la porción central de prueba (porción cónica) de la muestra de hueso de perro. El área bajo la curva tensión-deformación se calcula a partir del producto de la fuerza total (libras) necesaria para producir la extensión de la muestra hasta la rotura (pulgadas). Para cada muestra, la superficie es de 5,323 cm² (0.825 pulg.²). La energía total absorbida es una medida que permite comparar la tenacidad relativa de cada muestra probada. Las unidades de T.E.A. son J/m² (lb-pulg./pulg.²).

Dureza

La dureza de las muestras curadas de i-PEEP se determina utilizando un durómetro de Tipo A (Pacific Transducer, Modelo 306L) de acuerdo con la norma ASTM 2240-85. Se utilizan las muestras de huesos de perro descritas anteriormente.

Temperatura de transición del vidrio

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

Pruebas de propiedades de revestimiento

La prueba de abrasión Taber se realiza de acuerdo con la norma ASTM D 4060 utilizando una máquina abrasiva 5139 de Taber Industries. Para determinadas muestras se realizan experimentos por separado utilizando las ruedas de prueba de abrasión más finas Calibrase® CS-17 y las más gruesas Calibrase® H-18 (Taber Industries). Las ruedas se presionan contra la superficie con un peso de 1000 g. Se mide la pérdida de peso de las muestras después de 1000 ciclos.

Las pruebas de resistencia al impacto se realizan con revestimientos delgados sobre acero tratado con cromato/fosfato (paneles de prueba ACT). Los cupones de 10.16 x 15.24 cm (4" x 6") se revisten cuidadosamente con una barra de tracción del #200 (BYK Co.). Las muestras catalizadas con ácido de Lewis (véanse las Tablas 1 y 2) se colocan sobre una superficie plana durante al menos 5 días en condiciones ambientales para que se curen; 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 que se curen. Una vez curados, los cupones revestidos se mantienen a temperatura ambiente durante una semana más antes de la prueba.

La resistencia al impacto se determina utilizando un probador de impacto Gardner (de BYK). Utilizando el proyectil de 1.8 kg (4-lb.), las muestras de acero con revestimiento se someten a fuerzas de impacto variables con base en la altura de liberación del proyectil. La resistencia al impacto (kilogramos por centímetro (libras por pulgada)) es la fuerza necesaria para causar daños visuales en el revestimiento. Las mediciones se realizan para el impacto directo (impacto en el lado revestido) y el impacto indirecto (impacto en el lado opuesto del revestimiento).

Preparación y prueba del adhesivo

Por lo general, se sigue el procedimiento de la norma ASTM D-1002. Las muestras de ensayo se preparan y curan a temperatura ambiente utilizando sustratos de ensayo Q-Panel® (Q-Lab Corp.) de acero laminado en frío (CRS) de 2.54 x 10.2 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. Despues de aproximadamente 1 minuto, el material líquido reactivo se aplica con un paño en una sección de una pulgada en el extremo de uno de los cupones de prueba CRS. Se coloca un segundo cupón de prueba encima del primero para formar una sección solapada de 6.45 cm² (1 pulg²) que intercala el adhesivo líquido reactivo. Se coloca un clip en la zona de solapamiento y se retira el exceso de adhesivo. El conjunto se endurece en condiciones ambientales sobre una superficie plana durante al menos 5 días antes de la prueba de resistencia al cizallamiento por solape.

La resistencia al cizallamiento por solapamiento se mide utilizando una máquina de pruebas universal Instron (sistema MTS ReNew™) y el software TestWorks® 4.11. Se retira el clip de encuadernación y los extremos no adheridos de las tiras de cupones metálicos se fijan en las mordazas para pruebas metálicas Instron de 30 kN (modelo # 2716-015) fijadas al aparato de pruebas. A continuación, se tira del conjunto en la dirección de tracción a 0.127 cm/min (0.05 pulg./min.) hasta que se produce el fallo del enlace solapado. La tensión máxima al fallo se mide por duplicado y se calcula la media de cada sistema i-PEEP.

Resultados de un Procedimiento a Baja Temperatura Catalizado por Ácido de LewisPolímeros de Epóxido de Poliéster Modificados con Isocianato a partir de Polioles de Poliéster Aromáticos

La Tabla 1 muestra composiciones i-PEEP preparadas a partir de diversos polioles aromáticos de poliéster comerciales y producidos en laboratorio, MDI polimérico y resina EPON® 828. La Tabla también muestra las propiedades de los elastómeros colados, revestimientos y adhesivos producidos utilizando las composiciones i-PEEP.

En comparación con un sistema epoxi típico, las composiciones i-PEEP con base en polioles de poliéster aromáticos proporcionan elastómeros de dureza similar (dureza Shore A 94-96) que tienen una Tg más baja (< 50 °C), un módulo elevado (6985 a 13,790 kPa (100-200 kpsi)), una mayor absorción total de energía (1751 a 8756 J/m² (10-50 lb.-pulg./pulg²)), y un elongamiento a la rotura ligeramente superior (3-10 %). Los revestimientos de estas composiciones i-PEEP muestran una abrasión Taber superior (< 25 mg con 1000 ciclos de la rueda CS-17 a 1 kg de carga). Las composiciones con base en polioles de poliéster aromáticos suelen tener una resistencia al impacto relativamente baja, aunque las composiciones producidas a partir de STEPANPOL® PC-1028-210 (Ejemplos 7 y 8) constituyen una notable excepción a este respecto. Como se muestra en la Tabla 1, las composiciones i-PEEP fabricadas con LUPRANATE® M-10 (funcionalidad NCO media: 2.3) tienen una resistencia a la tracción algo mayor en comparación con composiciones i-PEEP similares fabricadas con LUPRANATE® M-20 (funcionalidad NCO media: 2.7). La mayoría de estas formulaciones proporcionan propiedades adhesivas relativamente buenas, con valores de cizallamiento de solape en acero laminado en frío generalmente dentro del intervalo de 6895 a 17,237 kPa (1000 a 2500 psi).

A partir de estos ejemplos de cribado, es evidente que abundan las oportunidades de afinar las formulaciones para conseguir las propiedades deseadas.

Polímeros de poliéster-epóxido modificados con isocianato a partir de polioles de poliéster y mixtos alifáticos/aromáticos

La Tabla 2 muestra composiciones i-PEEP preparadas a partir de varios polioles de poliéster o mixtos alifáticos/aromáticos comerciales y producidos en laboratorio, MDI polimérico y resina EPON® 828. La Tabla también muestra las propiedades de los elastómeros colados, revestimientos y adhesivos producidos utilizando las composiciones i-PEEP.

En estos ejemplos, el índice i-PEEP es relativamente alto (165-170). En comparación con los productos i-PEEP a partir de polioles de poliéster aromáticos (Tabla 1), estas composiciones tienen una menor rigidez (valores de módulo muy por debajo de 689,500 kPa (100 kpsi)), unos elongamientos últimos mucho mayores (20-200 %), una mayor absorción total de energía (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 en diácidos alifáticos ayuda a aumentar la flexibilidad de los productos.

Preparación a temperatura Ambiente, catalizada con Amina, de Composiciones de i-PEEP

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

Ejemplo 21 (no conforme con las reivindicaciones)

En un ejemplo típico, la resina EPON® 828 (40.0 g, 0.208 eq.) se mezcla 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 transparente tras unos segundos de mezclado. El producto de la reacción se introduce en un horno a 60 °C durante 2 h para su postcurado. Las propiedades de las muestras de hueso de perro cortadas a partir de este polímero figuran en la Tabla 3.

Ejemplos 22-27 (no conforme con las reivindicaciones)

El procedimiento del Ejemplo 21 se sigue generalmente utilizando diversos polioles de poliéster o mezclas de polioles. El índice i-PEEP es 100 o 180. La relación molar entre el epoxi y el isocianato varía entre 60/40 y 80/20. Los resultados de las pruebas realizadas con las muestras de elastómeros resultantes figuran en la Tabla 3.

En general, los resultados de la Tabla 3 ilustran la gran variedad de propiedades que ofrecen las distintas 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 de base para un procedimiento a baja temperatura.

De los ejemplos de selección de las Tablas 1-3 se desprende que los formuladores podrán equilibrar las propiedades de dureza y rigidez de los sistemas i-PEEP basados en polioles de poliéster aromáticos incorporando cierta proporción de contenido de diaácido alifático en el poliol de poliéster o mezclando polioles de poliéster aromáticos y alifáticos.

Comparación con procedimientos en dos etapas:

En los procedimientos de la invención, un compuesto poliepóxido, un poliisocianato y un poliol de poliéster se hacen reaccionar en una sola etapa, bien a baja temperatura (0 °C a 40 °C) en presencia de un catalizador, o a temperatura elevada (40 °C a 100 °C), opcionalmente en presencia de un catalizador. Hemos descubierto que el procedimiento de

5 una etapa proporciona revestimientos, elastómeros y otros productos que tienen propiedades deseables. Por otra parte, un procedimiento por etapas en el que 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 acordes con la 10 presente invención no consigue proporcionar un producto aceptable. Del mismo modo, un procedimiento por etapas en el que el poliéster-epóxido se hace reaccionar primero con el poliéster-epóxido en proporciones acordes con la presente invención, seguido de la reacción del producto poliéster-epóxido con el poliisocianato tampoco proporciona un producto aceptable. A continuación, figuran algunas ilustraciones.

El procedimiento de una sola etapa utilizado para el Ejemplo 7 de Formulación proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil como revestimiento resistente al impacto, un elastómero con alta rigidez y resistencia a la tracción, o un adhesivo que tiene buena resistencia al cizallamiento en la vuelta.

Ejemplo A1 Comparativo

La formulación del Ejemplo 7 se repite excepto que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1028-210, se hace reaccionar primero 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 un sólido o es demasiado viscoso para combinarse con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Así pues, el producto del Ejemplo 7, que se elabora en una etapa, no es accesible utilizando este procedimiento por etapas.

Ejemplo A2 Comparativo

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

El procedimiento de una etapa utilizado para el Ejemplo 2 de Formulación proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para producir un elastómero con alta rigidez y resistencia a la tracción.

Ejemplo B1 Comparativo

La Ejemplo 2 de Formulación se repite excepto en que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PS-2402, se hace reaccionar primero 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 un sólido o es demasiado viscoso para combinarse con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Así pues, el producto del Ejemplo 2, que se elabora en una etapa, no es accesible utilizando este procedimiento por etapas.

Ejemplo B2 Comparativo

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

El procedimiento de una sola etapa utilizado para el Ejemplo 18 de Formulación proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para producir un elastómero con buena resistencia al impacto, alto elongamiento y alta absorción total de energía.

Ejemplo C1 Comparativo

El Ejemplo 18 de Formulación del se repite excepto en que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1021-210, se hace reaccionar primero 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 un sólido o es demasiado viscoso para combinarse con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador de ácido de Lewis. Así pues, el producto del Ejemplo 18, que se elabora en una etapa, no es accesible utilizando este procedimiento por etapas.

Ejemplo C2 Comparativo

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

El procedimiento de una etapa utilizado para el Ejemplo 19 de Formulación proporciona un polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato útil para producir un elastómero con buena resistencia al impacto y excelente resistencia a la abrasión.

Ejemplo D1 Comparativo

La Ejemplo 19 de Formulación del se repite excepto en que el poliol de poliéster, STEPANPOL® PC-1040-210, se hace reaccionar primero 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 un sólido o es demasiado viscoso para combinarse con la resina EPON® 828 a temperatura ambiente en presencia de un catalizador ácido de Lewis. Así pues, el producto del Ejemplo 19, que se elabora en una etapa, no es accesible utilizando este procedimiento por etapas.

Ejemplo D2 Comparativo

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

Tabla 1. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificados con Isocianato: Procedimiento a Baja Temperatura de Polioles de Poliéster Aromáticos,

Ejemplo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Poliol¹ composición del i-PEEP	PS-2402	PS-2402	PS-3524	PS-3524						
Componente	DEG/PA	DEG/PA	aromático	aromático	DEG/PA	DEG/PA	HDO/PA	HDO/PA	HDO/PA	HDO/PA
OH val. (mg KOH/g)	240	240	350	350	236	236	210	210	242	242
Comuesto ³ Epoxi	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828					
Poliiocianat ⁰	M20	M10	M20	M10	M20	M10	M20	M10	M20	M10
Índice i-PEEP	149	147	100	100	147	148	161	159	144	144
Elastómeros colados										
Dureza Shore A	96	96	93	95	95	95	95	95	94	96
Esfuerzo de 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)	853 (124.4)
Elongamiento a la rotura (%)	3.7	6.2	4.7	5.0	5.2	7.1	7.1	7.3	10.0	8.0
TEA ⁵ (J/m ² (lb-pulg./pulg. ²))	2294 (13.1)	4991 (28.5)	2137 (12.2)	3240 (18.5)	4641 (26.5)	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					-
Adhesivos										
CRS cortante de solape (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)
Revestimientos										
Impacto D/I (kg/cm (lb/in))	<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)	>28.6, >28.6 (>160, >160)	>28.6, >28.6 (>160, >160)	7.1, <3.6 (40, <20)	<3.6, <3.6 (<20, <20)	<3.6, <3.6 (<20, <20)

(continuación)

Tabla 1. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificados con Isocianato: Procedimiento a Baja Temperatura de Polioles de Poliéster Aromáticos, Catalizador de Ácido de Lewis, Poscurado a Temperatura Ambiente

Revestimientos									
Abrasión ⁶	21	6	18	14	19	--	10	--	13
Taber, 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 2. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificados con Isocianato: Procedimiento a Baja Temperatura de Polioles de Poliéster Alifáticos,

Ejemplo	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
composición del i-PEEP	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
Componente EG/AA	BDO/AA	HDO/AA	HDO/AA	NPG/AA	NPG/AA	BDO/IPA/AA*	BDO/IPA/AA*	BDO/EG/AA	BDO/EG/AA	BDO/EG/AA
OH val. (mg KOH/g)	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
Comuesto ³ Epoxi	EPON® 828									
Poliisocianat ⁰	M10	M10	M20	M10	M20	M10	M20	M10	M20	M10
Índice i-PEEP	167	170	167	168	166	167	168	166	169	169
Elastómeros colados										
Dureza Shore A	96	95	91	94	96	94	95	94	90	91
Esfuerzo de 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 (1,860)	76,535 (11,100)	501,267 (72,700)	596,418 (86,500)	110,320 (16,000)	16,962 (2,460)	12,342 (1,790)	15,238 (2,210)
Elongamiento a la rotura (%)	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
Adhesivos									10,4	15,1
CRS cortante de solape (kPa (psi))	5220 (757)	8157 (1183)	9874 (1432)	11,825 (1715)	11,397 (1653)	15,700 (2277)	2841 (412)	5785 (839)	993 (144)	2069 (300)
Revestimientos										
Impacto D/I (lb/in)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)	>28,6, (>160, >160)

(continuación)

Tabla 2. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificados con Isocianato: Procedimiento a Baja Temperatura de Polioles de Poliéster Alifáticos, Catalizador de Ácido de Lewis, Poscurado a Temperatura Ambiente

Revestimientos									
Abrasión ⁶	0.6	--	0.3	--	5	--	0.6	--	0.3
Taber, mg									--

¹STEPANPOL® PC-101-210, STEPANPOL® PC-102-210, STEPANPOL® PC 105-210, STEPANPOL® PC 107-210 y STEPANPOL® PC 1040-210 son polioles de poliéster alifáticos, productos de Stepan Company. STEPANPOL® 1021-210 es un poliol de poliéster alifático/aromático de Stepan.

² EG = etilenglicol; BDO = 1,4-butanodiol; HDO = 1,6-hexanodiol; NPG = neopentilglicol; IPA = ácido adipílico; AA = ácido isofálico. 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, 1 kg de carga. * Poliol de poliéster mixto alifático/aromático.

Tabla 3. Productos de Polímeros de Poliéster-Epóxido Modificados con Isocianato Proceso a Baja Temperatura, Catalizador Amínico, con Poscurado (60 °C, 2 h)							
Ejemplo	21	22	23	24	25	26	27
composición del i-PEEP							
Poliol ¹	PS-2402	PS-2402	AA-220	PS-2402 PC-1040-55	PS-2402 PC-1040-55	PS-2402 PC-1040-55	PS-2402 PC-1040-55
Componentes ²	DEG/PA	DEG/PA	DEG/AA	DEG/PA EG/BDO/A A	DEG/PA EG/BDO/A A	DEG/PA EG/BDO/A A	DEG/PA EG/BDO/A A
OH val. (mg KOH/g)	240	240	220	240, 56	240, 56	240, 56	240, 56
Compuesto ³ Epoxi	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828	EPON® 828
Poliisocianato ⁴	M10	M20	M20	M20	M20	M20	M20
índice i-PEEP	100	100	100	180	180	180	180
Epoxi/isocianato (mol/mol)	80/20	80/20	80/20	80/20	60/40	70/30	70/30
Catalizador ⁵ DMP-30 (g)	3.0	3.0	3.0	3.0	1.0	1.0	3.0
Elastómeros colados							
Dureza Shore A	--	83	30	68	--	40	74
Esfuerzo de 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 (7,900)	690 (100)	10,894 (1,580)	428 (62)	1034 (150)	39,302 (5,700)
Elongamiento a la rotura (%)	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

¹STEPANPOL® PS-2402 es un poliol de poliéster aromático; STEPANPOL® PC 1040-55 y STEPANPOL® AA-220 son polioles de poliéster alifáticos; todos ellos son productos de Stepan Company.

² DEG = dietilenglicol; EG = etilenglicol; BDO = 1,4-butanodiol; PA = anhídrido ftálico; AA = ácido adípico. ³

EPON® 828, producto de Hexion Specialty Chemicals. ⁴ LUPRANATE® M10 y LUPRANATE® M20 son MDI poliméricos, productos de BASF. ⁵DMP-30 es 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. ⁶ Energía total absorbida. Las mezclas de polioles son mezclas 50/50 con base en equivalentes molares.

Los ejemplos precedentes son meramente ilustrativos; las reivindicaciones siguientes definen el objeto de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero de poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que comprende un producto de reacción de:

(a) un compuesto poliepóxido que tiene un peso equivalente dentro del intervalo de 125 a 250 g/eq.;

5 (b) una composición de poliol que comprende un poliol de poliéster, en el que el poliol de poliéster tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.5 a 4.0, y un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g; y

(c) un poliisocianato que tiene una funcionalidad NCO media dentro del intervalo de 2.0 a 3.0;

10 en el que el compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático; y

en el que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol está dentro del intervalo de 0.2 a 2, el índice i-PEEP, tal como se define en el presente documento, está dentro del intervalo de 100 a 200; y la composición i-PEEP tiene una temperatura de transición vítreo medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

15 2. La composición i-PEEP de la reivindicación 1 en el que el compuesto poliepóxido es un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático.

3. La composición i-PEEP de la reivindicación 1 o 2, en el que el poliepóxido alifático es un éter glicidílico cicloalifático o un éster glicidílico cicloalifático.

20 4. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el poliol poliéster tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 60 a 350 mg KOH/g y una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.8 a 3.5.

5. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el poliisocianato es un poliisocianato aromático, en el que el poliisocianato es preferiblemente MDI polimérico.

6. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene una temperatura de transición vítreo dentro del intervalo de -5 °C a 30 °C.

25 7. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que el compuesto de poliepóxido, el poliisocianato y la composición de poliol se combinan a un índice i-PEEP dentro del intervalo de 125 a 165.

8. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que el poliol de poliéster es un poliol de poliéster aromático y la composición i-PEEP tiene un elongamiento a la rotura según ASTM D412, Método A de al menos el 5 %.

30 9. La composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el poliol de poliéster comprende unidades recurrentes de un ácido dicarboxílico alifático y la composición i-PEEP tiene un elongamiento a la rotura por ASTM D412, Método A de al menos 70 %.

10. Un revestimiento, un elastómero, un elastómero microcelular, un adhesivo o un sellante que comprenda la composición i-PEEP de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

35 11. Procedimiento que comprende hacer reaccionar a una temperatura comprendida entre 0 °C y 40 °C, en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto poliepóxido que tiene un peso equivalente comprendido en el intervalo de 125 a 250 g/eq, un poliisocianato, y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéster, en el que el poliol de poliéster tiene un valor de hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad de hidroxilo media dentro del intervalo de 1.5 a 4.0, y un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g, en el que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol se encuentra dentro del intervalo de 0.2 a 2, en el que el compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático, y el índice i-PEEP tal como se define en el presente documento se encuentra en el intervalo de 100 a 200 para producir una composición de polímero poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que tiene una temperatura de transición vítreo medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.

40 12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la reacción se realiza a temperatura ambiente y en el que el catalizador comprende un compuesto de ácido de Lewis, en el que el catalizador comprende preferiblemente un complejo de trifluoruro de boro con una amina, un éter, un alcohol, un poliol, o una combinación de los mismos, y en el que la composición i-PEEP se postura preferiblemente a temperatura ambiente o calentándola a una temperatura comprendida en el intervalo de 50 °C a 150 °C.

45

50

13. El procedimiento de la reivindicación 11 o de la reivindicación 12 en el que la composición i-PEEP es un revestimiento, un adhesivo, un sellador o un elastómero.
- 5 14. Procedimiento que comprende calentar, a una temperatura comprendida entre 40 °C y 100 °C, opcionalmente en presencia de un catalizador, una mezcla que comprende un compuesto poliepóxido que tiene un peso equivalente comprendido entre 125 y 250 g/eq, un poliisocianato, y una composición de poliol que comprende un poliol de poliéster, en el que el poliol de poliéster tiene un valor hidroxilo dentro del intervalo de 50 a 400 mg KOH/g, una funcionalidad hidroxilo media dentro del intervalo de 1.5 a 4.0, y un índice de acidez inferior a 5 mg KOH/g, en el que la relación entre los equivalentes de epoxi del compuesto de poliepóxido y los equivalentes de hidroxilo de la composición de poliol se encuentra dentro del intervalo de 0.2 a 2, en el que el compuesto poliepóxido comprende un poliepóxido alifático, siendo el poliepóxido alifático un poliepóxido cicloalifático, y el índice i-PEEP tal como se define en el presente documento está dentro del intervalo de 100 a 200 para producir una composición de polímero poliéster-epóxido modificado con isocianato (i-PEEP) que tiene una temperatura de transición vítreo medida por calorimetría diferencial de barrido dentro del intervalo de -30 °C a 35 °C.
- 10 15. El procedimiento de la reivindicación 14 en el que la composición i-PEEP es un revestimiento, adhesivo, sellador o elastómero.
- 15