



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0516696-9 B1



(22) Data do Depósito: 02/11/2005

(45) Data de Concessão: 21/02/2017

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS DE CURA AMBIENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS DE CURA AMBIENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM SUBSTRATO REVESTIDO E ARTIGO REVESTIDO

(51) Int.Cl.: C08L 63/00

(30) Prioridade Unionista: 10/11/2004 US 60/626,606

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

(72) Inventor(es): STHEPEN M. HOYLES; KANDATHIL E. VERGHESE

"COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS DE CURA AMBIENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS DE CURA AMBIENTE, PROCESSO PARA PREPARAR UM SUBSTRATO REVESTIDO E ARTIGO REVESTIDO".

[001] A invenção refere-se a composições de revestimento de resinas epóxi de cura ambiente modificadas com copolímeros em bloco anfifílicos para aumentar a resistência à fratura ou tenacidade da composição de revestimento com alto teor de sólidos de cura ambiente.

[002] Por "cura ambiente" quer-se dizer um revestimento que possa ser aplicado e curado abaixo de 60°C.

[003] Por "alto teor de sólidos", com referência a uma formulação aspersível, misturada (uma tinta molhada), quer-se dizer uma formulação que contenha menos que 420 gramas por litro de solvente.

[004] Por "tenacidade", com referência ao revestimento, quer-se dizer que um tal revestimento poderá aliviar tensões que de outra maneira conduziriam a uma resistência ao impacto pobre através de um mecanismo outro que não abaixando o módulo ou a plastificação do polímero (por exemplo, por cavitação das partículas separadas de fase de aditivo).

[005] Por "flexível", com referência a um revestimento, quer-se dizer que a resistência ao impacto pobre é reduzida abaixando o módulo ou por plastificação do polímero que forma o revestimento, ambos os quais reduzem a temperatura de transição vítreo do revestimento.

[006] Resinas epóxi são tipicamente curadas com endurecedores ou agentes de cura e, quando curadas, as resinas são conhecidas pelas suas resistências térmica e

química. As resinas epóxi curadas também exibem boas propriedades mecânicas, mas elas carecem de tenacidade e tendem a ser muito quebradiças após cura. A falta de tenacidade das resinas é especialmente verdadeira à medida que a densidade de reticulação ou a Tg das resinas aumenta.

[007] Resinas epóxi são tipicamente usadas para preparar composições de revestimento de cura ambiente com altos teores de sólidos. Revestimentos de cura ambiente com altos teores de sólidos que tenham boa tenacidade também são conhecidos, mas um melhoramento na tenacidade da resina muito freqüentemente vem às custas de outras propriedades da resina. Anteriormente era difícil desenvolver revestimentos de cura ambiente que combinassesem todas as boas propriedades de aplicação bem como a tenacidade em um sistema.

[008] Diversos métodos foram propostos para melhorar a flexibilidade de revestimentos de epóxi de cura ambiente com altos teores de sólidos, mas cada método tem pelo menos uma desvantagem associada com ele que tem limitado sua aplicação ampla.

[009] Por exemplo, a modificação de uma cadeia principal alifática pode ser usada para conferir flexibilidade a esses sistemas. A modificação alifática poderá ser introduzida no reticulado termofixo através do epóxi ou do agente de cura. A desvantagem desta abordagem é que a temperatura de transição vítreia, a resistência mecânica e a resistência à corrosão são todas negativamente impactadas se um epóxi alifático for utilizado para modificar o sistema.

[0010] Outro processo conhecido envolve o uso de plastificantes, que podem ser adicionados a um revestimento de epóxi de cura ambiente com alto teor de sólidos para

aumentar a sua flexibilidade. Muito semelhantemente à modificação com cadeia alifática, este poderá impactar negativamente no desempenho de revestimento. Plastificantes apresentam a desvantagem adicional de ou volatilizarem-se ou lixiviarem da película com o tempo ocasionando fragilidade quebradiça.

[0011] Ainda um outro método é o uso de borracha de butadieno-acrilonitrila terminada por carboxila (CTBN). A CTBN é um enrijecedor de segunda fase usado em revestimentos de epóxi de cura ambiente com alto teor de sólidos. Devido à morfologia de segunda fase ser uma função das condições de cura, o desempenho de sistemas modificados com CTBN é uma função do esquema de cura. A CTBN também aumenta a viscosidade da resina modificada limitando assim seu uso em sistemas com altos teores de sólidos, uma vez que uma grande quantidade é necessária para atingir um melhoramento significativo na tenacidade de ductilidade. A CTBN também é conhecida por abaixar a temperatura de transição vítreia do sistema.

[0012] Recentemente, houve diversos estudos relacionados a aumentar a resistência à fratura ou tenacidade de resinas epóxi adicionando à resina epóxi diversos copolímeros em bloco. Muitos dos estudos anteriores focalizaram-se no uso de copolímeros em dibloco anfifílicos tendo um bloco miscível em epóxi e um bloco imiscível em epóxi onde o bloco miscível em epóxi é poli(óxido de etileno) (PEO) e o bloco imiscível é um hidrocarboneto polimérico saturado. Apesar de eficaz em prover epóxis modelados com conjuntos de propriedades atraentes, os materiais de copolímeros em bloco são demasiadamente caros para serem usados em algumas

concretizações.

[0013] Por exemplo, o *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2001, 39(23), 2996-3010 divulga que o uso de um copolímero em dibloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt-propileno) (PEO-PEP) provê estruturas micelares nos sistemas de epóxi curados; e que copolímeros em bloco auto-montados como vesículas e micelas esféricas podem aumentar significativamente a resistência à fratura de epóxis de bisfenol A modelares curados com um agente de cura de amina aromática tetrafuncional. E, o *Journal of the American Chemical Society*, 1997, 119(11), 2749-2750 descreve sistemas de epóxi com microestruturas auto-montadas produzidos usando PEO-PEP anfifílico e copolímeros em dibloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(etil etileno). Esses sistemas contendo copolímeros em bloco ilustram características de auto-montagem.

[0014] Outros copolímeros em bloco incorporando uma funcionalidade reativa com epóxi em um bloco foram usados como modificadores para resinas epóxi para alcançar termofixos de epóxi nanoestruturados. Por exemplo, *Macromolecules*, 2000, 33(26) 9522-9534 descreve o uso de copolímeros em dibloco de poli(epoxiisopreno)-b-polibutadieno (Bixn) e poli(metacrilato-co-metacrilato de glicidila)-b-poliiisopreno (MG-I) que são anfifílicos por natureza e são projetados de maneira tal que um dos blocos possa reagir com a matriz de epóxi quando a resina estiver curada. Também, o *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 54, 815 descreve sistemas de epóxi tendo dispersões em escala sub-micron de copolímeros em tribloco de poli(caprolactona)-b-poli(dimetilsiloxano)-b-poli(caprolactona).

[0015] Enquanto alguns dos copolímeros em dibloco e tribloco previamente conhecidos mencionados acima são úteis para melhorar a tenacidade das resinas epóxi, a preparação de tais copolímeros em bloco previamente conhecidos é complicada. Os copolímeros em bloco previamente conhecidos requerem etapas múltiplas para serem sintetizados e daí são economicamente menos atraentes do ponto de vista comercial.

[0016] Ainda outros copolímeros em bloco auto-montados para modificar resinas epóxi termofixas para formar termofixos de epóxi nanoestruturados são conhecidos. Por exemplo, *Macromolecules*, 2000, 33, 5235-5244 e *Macromolecules*, 2002, 35, 3133-3144, descrevem a adição de um dibloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO) e um tribloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-b-poli(óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) a um epóxi curado com metileno dianilina, onde o tamanho médio da fase dispersa nas misturas contendo dibloco é da ordem de 10-30 nm. E, um copolímero em bloco de poliéster tal como um tribloco de PEO-PPO-PEO também é conhecido para ser usado com uma resina epóxi conforme divulgado na publicação de pedido de patente japonês nº H9-324110.

[0017] Enquanto alguns dos copolímeros em dibloco e tribloco mencionados acima são úteis para melhorar a tenacidade de resinas epóxi, ainda existe uma necessidade de adicionalmente intensificar a tenacidade da resina epóxi usada em certas aplicações enquanto que mantendo todas as outras propriedades cruciais da resina.

[0018] Daí, é desejado prover-se um copolímero em bloco alternativo que seja útil para melhorar a tenacidade de resinas epóxi termofixas por um processo de auto-montagem sem

quaisquer das desvantagens dos copolímeros em bloco anteriormente conhecidos.

[0019] A presente invenção é direcionada a uma composição de resina epóxi curável compreendendo:

- (a) uma resina epóxi; e
- (b) um copolímero em bloco anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco miscível com resina epóxi e pelo menos um segmento de bloco imiscível com resina epóxi; sendo que o segmento de bloco imiscível compreende pelo menos uma estrutura de poliéter; de maneira tal que quando a composição de resina epóxi estiver curada, a tenacidade da composição de resina epóxi curada resultante é aumentada; e
- (c) uma quantidade suficiente de agente de cura contendo nitrogênio para curar a composição de revestimento a uma temperatura de menos que 60°C.

[0020] Uma concretização da presente invenção é direcionada a uma resina epóxi modificada com um copolímero em bloco de poliéter anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco imiscível compreendendo pelo menos uma estrutura de poliéter com a ressalva de que a estrutura de poliéter do dito segmento de bloco imiscível contenha pelo menos uma ou mais unidades de monômero de óxido de alquíleno tendo pelo menos quatro átomos de carbono.

[0021] Anteriormente, era difícil desenvolver revestimentos de epóxi de cura ambiente com alto teor de sólidos que exibissem uma combinação de boa resistência química, boa resistência mecânica, boa tenacidade, e boas propriedades de aplicação a níveis tais que o revestimento pudesse ser usado em um ambiente onde os revestimentos fossem fáceis de aplicar e requeridos para proteger o substrato

tanto de tensões mecânicas e corrosão. Adicionando um agente enrijecedor de copolímero em bloco da presente invenção, que se sub-monta em uma escala de comprimento sub-micron a um sistema epóxi, é alcançada a meta de combinar todas as propriedades incluindo boa resistência química, boa resistência à corrosão, boa tenacidade, e boas propriedades de aplicação em um sistema de revestimento de epóxi de cura ambiente com alto teor de sólidos.

[0022] Um objetivo da presente invenção é usar uma resina epóxi modificada com um copolímero em bloco de poliéter anfifílico para aplicações de revestimento.

[0023] Algumas das características benéficas de usar o copolímero em bloco de poliéter anfifílico da presente invenção para enrijecer resinas epóxi incluem, por exemplo: (1) as características de auto-montagem do copolímero em bloco de poliéter anfifílico; (2) a habilidade do copolímero em bloco de poliéter anfifílico para montar em uma escala de comprimento sub-micron; (3) a habilidade do copolímero em bloco de poliéter anfifílico para criar uma dispersão muito uniforme através de toda a matriz de monômero de resina; e (4) a habilidade de usar baixos níveis de carregamento do agente de enrijecimento de copolímero em bloco de poliéter anfifílico para alcançar resultados de enrijecimento.

[0024] Algumas das vantagens de usar o copolímero em bloco de poliéter anfifílico da presente invenção incluem, por exemplo: (1) a habilidade do copolímero em bloco de poliéter anfifílico de melhorar a tenacidade da resina hospedeira sem afetar adversamente outras propriedades chave da resina hospedeira tais como a temperatura de transição vítreia, o módulo e a viscosidade; e (2) com a estrutura de copolímero

em bloco de poliéster anfifílico apropriadamente projetada, a habilidade a criar morfologia antes ou durante a cura da própria resina epóxi.

Breve descrição dos desenhos

[0025] A seguir, a invenção será descrita com relação aos desenhos em anexo, nos quais:

[0026] A figura 1 é uma ilustração gráfica mostrando um gráfico de tensão-solicitação tensil para modificação de 0 por cento e modificação de 10 por cento em peso.

[0027] A figura 2 é uma ilustração gráfica mostrando uma DMTA para modificação de 0 por cento (linha cheia) e modificação de 10 por cento em peso (linha tracejada).

[0028] A figura 3 contém fotos lado-a-lado mostrando os resultados de ensaios de impacto de painéis revestidos separados para dois sistemas de revestimento: (a) 0 por cento de modificação e 10 por cento em peso de modificação.

[0029] A presente invenção inclui uma composição de cura ambiente com altos teores de sólidos com tenacidade melhorada compreendendo uma resina epóxi modificada com um copolímero em bloco anfifílico, tal como um agente de enrijecimento para a resina. Essas resinas modificadas, quando curadas, exibem melhoramentos impressionantes em tenacidade inerente (definida pela introdução de cedimento sequido de um aumento pronunciado no alongamento em ensaios tênicos de película fina que aumentam a área sob a curva de tensão-solicitação) com apenas mudanças mínimas em comportamento de módulo e temperatura de transição vítrea (Tg).

[0030] Materiais de polímeros de epóxi termofixos modelados, com morfologias auto-montadas sub-micron, exibem uma combinação atraente de tenacidade melhorada e retenção de

propriedades de material tais como módulo e Tg. Os polímeros de epóxi termofixos podem ser preparados, por exemplo, dispersando um copolímero em bloco de poliéster anfifílico em uma matriz de monômero de resina, onde o copolímero pode experimentar auto-montagem, e então curando a resina. Resinas auto-montadas que exibem morfologias semelhantes a tensoativos provêem tenacidade à fratura melhorada segundo carregamentos de copolímeros em bloco muito baixos (por exemplo, de 1 por cento em volume a 10 por cento em volume). Copolímeros em bloco anfifílicos que sejam capazes de auto-montagem quando misturados com o monômero de resina deverão ter pelo menos um bloco que seja miscível com a mistura de resina/agente de cura antes de completar a cura, e pelo menos um bloco que seja imiscível com a mistura de resina/agente de cura antes da cura completa.

[0031] Uma concretização da presente invenção é direcionada a preparar um copolímero em bloco integralmente de poliéster, por exemplo, um copolímero em dibloco tal como aqueles baseados em poli(óxido de etileno)-b-(óxido de butileno) (PEO-PBO), que se auto-monta no sistema de resina epóxi. Com comprimentos suficientemente longos de óxido de butileno (por exemplo, Mn=1000 ou maior), constata-se que essas estruturas em bloco são eficazes em modelar o monômero de resina a estruturas micelares tais como micelas esféricas.

[0032] Os elementos requeridos na presente invenção são um sistema de monômero de resina epóxi (quer como um único componente de resina epóxi, quer como uma combinação de dois ou mais componentes de resina epóxi), e um copolímero em bloco de poliéster no qual um ou mais blocos sejam óxido de polietileno ou qualquer outra estrutura miscível com epóxi e

o(s) outro(s) bloco(s) é(são) um óxido de polialquíleno (por exemplo, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano) ou outro polímero ou oligômero imiscível em epóxi. Os componentes da presente invenção poderão ser misturados puros ou com o auxílio de um solvente; e então curados com um agente de cura de epóxi contendo nitrogênio tal como uma amina para prover um termofixo de epóxi insolúvel contendo o copolímero em bloco de poliéster disperso.

[0033] Uma formulação de epóxi de cura ambiente com alto teor de sólidos é enrijecida adicionando-se, por exemplo, de 1 por cento em volume (vol. por cento) a 10 vol. por cento de um copolímero em bloco de poliéster, tal como um copolímero em dibloco de PEO-PBO ou um copolímero em tribloco de PEO-PBO-PEO. Os aditivos de copolímero em dibloco de PEO-PBO e o copolímero de tribloco de PEO-PBO-PEO são representativos de copolímeros em bloco de poliéster que são capazes de auto-montagem na matriz de epóxi hospedeira. A adição de qualquer um destes copolímeros em bloco não tem impacto negativo significativo nas propriedades de aplicação (por exemplo, na temperatura de transição vítrea, T_g) do sistema de epóxi ou na resistência final química e à corrosão do sistema de epóxi.

[0034] Os copolímeros em bloco de poliéster divulgados aqui têm a vantagem de serem capazes de ser adicionados a tintas molhadas após a manufatura. Daí, uma tinta acabada poderá ser flexibilizada imediatamente antes da aplicação em caso de necessidade. Isto poderá ser útil em aplicações tais como repinturas automotivas onde os pára-choques plásticos de um carro requeiram um revestimento com mais flexibilidade que o restante do carro. Tendo um flexibilizante adicionável

elimina a necessidade de ter um segundo revestimento especificamente para pára-choques plásticos.

[0035] Os enrijecedores de segunda fase (copolímeros em bloco d poliéteres) divulgados aqui também têm a vantagem de serem eficazes a níveis mais baixos que a modificação de cadeia principal, a plastificação ou a adição de CTBN anteriormente conhecidas. Pelo menos parcialmente pelo fato de os enrijecedores da presente invenção serem eficazes em baixos níveis, seus efeito potencialmente negativo ou preço, temperatura de transição vítreia, velocidade de cura, resistência química, resistência à corrosão e viscosidade são minimizados.

[0036] O copolímero em bloco de poliéter anfifílico útil na presente invenção poderá incluir qualquer copolímero em bloco contendo um segmento de bloco miscível com resina epóxi compreendendo pelo menos uma estrutura de poliéter; e um segmento de bloco imiscível com resina epóxi compreendendo pelo menos uma estrutura de poliéter.

[0037] Preferivelmente, o copolímero em bloco de poliéter útil na presente invenção inclui um ou mais copolímeros em bloco de poliéter compreendendo pelo menos um segmento de bloco de poliéter miscível com epóxi derivado de um óxido de alquíleno tal como óxido de etileno (EO) e pelo menos um segmento de bloco de poliéter imiscível com epóxi derivado de um óxido de alquíleno com pelo menos mais que 3 átomos de carbono, por exemplo, 1,2-epóxi butano comumente conhecido como óxido de butileno (BO). O segmento de bloco imiscível também poderá ser compreendido de misturas de monômeros análogos de C₄ ou mais carbonos que são copolimerizados junto para prover o segmento de bloco imiscível. O segmento de

bloco imiscível também poderá conter co-monômeros de pesos moleculares mais baixos tais como de EO. O copolímero em bloco de poliéter contém pelo menos um segmento de bloco de poliéter miscível com resina epóxi, E, e pelo menos um segmento de bloco de poliéter imiscível com resina epóxi, M.

[0038] O componente copolímero em bloco de poliéter da presente invenção poderá conter pelo menos um ou mais segmentos de copolímero em bloco de poliéter anfifílicos. Exemplos do copolímero em bloco de poliéter anfifílico poderão ser selecionados do grupo consistindo de um dibloco (EM); um tribloco linear (EME ou MEM); um tetrabloco linear (EMEM); uma estrutura em multibloco de ordem superior (EMEM)_XE ou (MEME)_XM, onde X é um valor numérico inteiro de 1-3; uma estrutura em bloco ramificada; ou uma estrutura em bloco em estrela; e quaisquer combinações destas. O copolímero em bloco de poliéter anfifílico consistindo das estruturas em bloco ramificadas ou estruturas ramificadas em estrela contém pelo menos um bloco de monômero miscível com epóxi e pelo menos um bloco imiscível com epóxi.

[0039] Exemplos do segmento de bloco de poliéter miscível com resina epóxi, E, incluem um bloco de óxido de polietileno, um bloco de óxido de propileno, um bloco de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno), um bloco de poli(óxido de etileno-ran-óxido de propileno) e misturas destes. Preferivelmente, o segmento de bloco de poliéter miscível com resina epóxi útil na presente invenção é um bloco de óxido de polietileno.

[0040] Geralmente, o segmento de bloco de poliéter imiscível com resina epóxi, M, útil na presente invenção é uma alfa olefina epoxidada tendo átomos de carbono de C₄ a

C₂₀. Exemplos do segmento de bloco imiscível com resina epóxi, M, incluem um bloco de óxido de butileno, um bloco de óxido de polihexileno, um bloco de óxido de polidodecileno derivado de 1,2-epóxi dodecano, e misturas destes. Preferivelmente, o segmento de bloco de poliéter imiscível com resina epóxi útil na presente invenção é um bloco de óxido de butileno.

[0041] Em uma outra concretização da presente invenção, quando o copolímero em bloco de poliéter contiver uma estrutura de copolímero em multibloco, outros segmentos de bloco adicionalmente a E e M poderão estar presentes no copolímero em bloco. Exemplos de outros segmentos miscíveis do copolímero em bloco incluem óxido de polietileno, poliacrilato de metila, e misturas destes. Exemplos de outros segmentos imiscíveis do copolímero em bloco incluem polietileno polipropileno (PEP), polibutadieno, poliisopreno, polidimetil siloxano, óxido de polibutileno, óxido de polihexileno, metacrilato de polialquil metila, tal como metacrilato de polietil hexila, e misturas destes.

[0042] Os copolímeros em bloco anfifílicos que podem ser empregados na prática da presente invenção incluem, por exemplo, mas não estão limitados a, um copolímero em dibloco, um tribloco linear, um tetrabloco linear, uma estrutura em multibloco de ordem superior, uma estrutura em bloco ramificada, ou uma estrutura em bloco em estrela. Por exemplo, o copolímero em bloco de poliéter poderá conter um bloco de poli(óxido de etileno), um bloco de poli(óxido de propileno) ou um bloco de poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno); e um bloco de óxido de alquileno baseado em um bloco análogo de C₄ ou mais carbonos, tal como, por exemplo,

1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidodecano, ou 1,2-epoxihexadecano. Outros exemplos dos blocos de óxido de alquíleno incluem alfa olefinas epoxidadas Vikolox®, incluindo olefinas C₁₀-C₃₀₊, comercialmente disponíveis da Atofina.

[0043] Exemplos preferidos de copolímeros em bloco úteis na presente invenção incluem copolímeros em dibloco de poliéter anfifílicos tais como, por exemplo, poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno) (PEO-PBO); e copolímeros em tribloco de poliéter anfifílicos tais como, por exemplo, poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno)-b-poli(óxido de etileno) (PEO-PBO-PEO).

[0044] O copolímero em bloco de poliéter anfifílico usado na presente invenção poderá ter um peso molecular médio numérico (M_n) de 1.000 a 30.000, para a combinação de comprimentos de ambos os blocos. O mais preferivelmente, o peso molecular do copolímero em bloco de poliéter é entre 3.000 e 20.000. Materiais da técnica anterior derivados de copolímeros em bloco nos quais o bloco imiscível tenha um parâmetro de solubilidade muito baixo (hidrocarbonetos poliméricos) separam-se em microfase antes da cura. O poliéter contendo estruturas em bloco da presente invenção, por outro lado, poderá ou separar-se em microfase antes da cura nos pesos moleculares preferidos, ou formar micelas enquanto o processo de cura está sendo realizado.

[0045] A composição do copolímero em bloco poderá variar de 90 por cento de bloco de óxido de polialquíleno miscível com resina epóxi e 10 por cento de bloco de óxido de polialquíleno imiscível com resina epóxi a 10 por cento de bloco de óxido de polialquíleno miscível com resina epóxi e

90 por cento de bloco de óxido de polialquíleno imiscível com resina epóxi.

[0046] Pequenas quantidades de homopolímeros de cada um dos respectivos segmentos de bloco poderão estar presentes no copolímero em bloco de poliéter anfifílico final da presente invenção. Por exemplo, de 1 por cento em peso a 50 por cento em peso, preferivelmente de 1 por cento em peso a 10 por cento em peso, de um homopolímero que seja semelhante ou idêntico em estrutura com o bloco miscível ou imiscível poderão ser adicionados à composição da presente invenção compreendendo um sistema de monômero de epóxi e um copolímero em bloco de poliéter anfifílico. Polímeros ou oligômeros adicionais também poderão ser adicionados ao copolímero em bloco para afetar a sua morfologia auto-montada no revestimento acabado. Esses polímeros adicionais se repartiriam com o domínio imiscível modificando assim a sua morfologia.

[0047] A quantidade de copolímeros em bloco de poliéter anfifílicos empregada na composição de resina epóxi da presente invenção depende de uma variedade de fatores incluindo o peso equivalente dos polímeros, bem como as propriedades desejadas dos produtos feitos a partir da composição. Em geral, a quantidade de copolímeros em bloco de poliéter anfifílicos empregada na presente invenção poderá ser de 0,1 por cento em volume a 30 por cento em volume, preferivelmente de 0,5 por cento em volume a 10 por cento em volume e, o mais preferivelmente, de 1 por cento em volume a 5 por cento em volume, com base no volume do revestimento curado.

[0048] Os copolímeros em bloco de poliéter anfifílicos da

presente invenção preferivelmente aumentam a tenacidade ou resistência à fratura da resina epóxi, preferivelmente a baixos carregamentos (por exemplo, menos que 10 por cento em volume) de copolímero na composição de resina epóxi. Geralmente, a adição de 1 por cento em volume a 10 por cento em volume de um copolímero em bloco à composição de resina epóxi aumenta a tenacidade da composição de resina de um fator de 1,5 vezes a 4 vezes aquela de um controle.

[0049] A presente formulação de revestimento de epóxi com alto teor de sólido de cura ambiente da invenção poderá conter pelo menos um ou mais copolímeros em bloco de poliéter anfifílicos misturados com a resina epóxi termofixa. Adicionalmente, um ou mais copolímeros em bloco diferentes poderão ser misturados juntamente para fazer o componente copolímero em bloco da presente invenção contanto que um dos copolímeros em bloco seja um copolímero em bloco de poliéter. Mais que um copolímero em bloco poderão ser combinados para ganhar controle adicional da nanoestrutura, isto é, formato e dimensão.

[0050] Adicionalmente ao copolímero em bloco usado na composição de resina, outros copolímeros em bloco anfifílicos poderão ser usados como um componente copolímero em bloco secundário na composição de resina da presente invenção. Exemplos de copolímeros em bloco anfifílicos adicionais, outros que não os copolímeros em bloco de poliéter da presente invenção, que poderão ser empregados na prática da presente invenção incluem, por exemplo, mas não estão limitados a, copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(etileno-alt propileno) (PEO-PEP), copolímeros em bloco de poli(isopreno-óxido de etileno) (PI-b-PEO), copolímeros em

bloco de poli(etileno propileno-b-óxido de etileno) (PEP-b-PEO), copolímeros em bloco de poli(butadieno-b-óxido de etileno) (PB-b-PEO), copolímeros em bloco de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-isopreno) (PI-b-PEO-PI), copolímeros em bloco de poli(isopreno-b-óxido de etileno-b-metacrilato de metila), e misturas destes. Geralmente, a quantidade de copolímero em bloco anfifílico usada na composição poderá ser de 0,1 por cento em volume a 30 por cento em volume.

[0051] Os copolímeros em bloco de poliéter da presente invenção provêem estruturas uniformemente dispersas e uniformemente dimensionadas em escala nano que preferivelmente formam (modelam) na matriz de resina líquida devido à micelização gerada pela imiscibilidade de um segmento de bloco e a miscibilidade do outro segmento de bloco. As estruturas micelares são preservadas no termofixo curado de epóxi, ou se formam durante o processo de cura, produzindo materiais termofixos de epóxi exibindo tenacidade melhorada, resistência à fratura melhorada, e resistência ao impacto melhorada enquanto que mantendo a T_g , o módulo e outras propriedades no mesmo nível que o termofixo de epóxi não modificado. A morfologia micelar da resina nano-modelada poderá ser, por exemplo, esférica, vermiforme, e vesicular. Morfologias micelares são vantajosamente obtidas a baixas concentrações (por exemplo, menos que 5 por cento em volume) de copolímeros em bloco; isto é, as características morfológicas não estão associadas umas com as outras ou embaladas em um retículo tridimensional. A concentrações mais altas, as estruturas auto-montadas poderão formar características morfológicas esféricas, cilíndricas, ou lamelares que estão associadas entre si por interações

reticulares, também a uma escala de tamanho nanométrico.

[0052] Acredita-se que o aumento na resistência à fratura ocorra quando os copolímeros em bloco se auto-montam segundo uma morfologia em nanoescala tal como uma morfologia vermiforme, vesicular ou micelar. Conquanto não esteja bem entendido como predizer qual morfologia micelar, se a houver, virá a ocorrer em diferentes resinas, acredita-se que alguns dos fatores que determinam a morfologia auto-montada poderão incluir, por exemplo, (i) a escolha de monômeros no copolímero em bloco, (ii) o grau de assimetria no copolímero em bloco, (iii) o peso molecular do copolímero em bloco, (iv) a composição da resina epóxi, e (v) a escolha do agente de cura para a resina.

[0053] Como ilustração de uma concretização da presente invenção, uma resina epóxi poderá ser misturada com um copolímero em bloco de poliéter, por exemplo, um copolímero em dibloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de butileno) (PEO-PBO) onde o PBO é o componente mole hidrofóbico imiscível com epóxi do copolímero em dibloco e o EO é o componente miscível com epóxi do copolímero em dibloco. A composição de resina epóxi curável incluindo o copolímero em dibloco de PEO-PBO aumenta a resistência ao impacto do corpo de resina epóxi curado.

[0054] O copolímero em dibloco de PEO-PBO pode ser indicado geralmente pela fórmula química $(PEO)_x - (PBO)_y$ onde os x e y subscritos são o número de unidades de monômero de óxido de polietileno e óxido de polibutileno em cada bloco, respectivamente e são números positivos. Geralmente x deve ser de 15 a 85 e o peso molecular da parte estrutural $(PBO)_x$ deve ser de 750 a 100.000. O y subscrito deve ser de 15 a 85

e o peso molecular representado pela parte estrutural (PBO)_y deve ser de 1.000 a 30.000. Também, um único copolímero em dibloco de PEO-PBO poderá ser usado independentemente ou mais que um copolímero em bloco de PEO-PBO poderão ser combinados para serem usados também.

[0055] Em uma concretização da presente invenção, um copolímero em bloco de PEO-PBO é usado onde o copolímero em dibloco tem 20 por cento de PEO e 80 por cento de PBO a 80 por cento de PEO e 20 por cento de PBO; e tem tamanhos dos blocos de pesos moleculares (M_n) de PBO de 2000 ou maiores e os pesos moleculares de PEO 750 ou maiores; e provê diversas morfologias auto-montadas. Por exemplo, a presente invenção inclui um dibloco com um comprimento de bloco de PBO de 2.500 a 3.900 que provê micelas esféricas. Outro exemplo da presente da presente invenção inclui um dibloco com um segmento de PBO de 6.400 que provê micelas vermiformes. Ainda outro exemplo da presente invenção é um dibloco com um segmento de PEO curto (M_n=750) que provê uma morfologia de vesículas aglomeradas. Ainda um outro exemplo da presente invenção inclui uma mistura de um dibloco de PEO-PBO com um homopolímero de PBO de baixo peso molecular que provê uma micela esférica na qual o homopolímero de PBO é seqüestrado para dentro da micela sem formar uma macrofase separada; a macrofase de homopolímero de PBO se separa quando adicionada sem o dibloco presente.

[0056] Em geral, os copolímeros em bloco de poliéter anfifílicos usados na presente invenção poderão ser preparados em um único processo de polimerização sintético seqüencial, onde um monômero é polimerizado para preparar um bloco inicial, seguido da introdução do segundo tipo de

monômero, que é então polimerizado ao término do primeiro copolímero em bloco até que o processo de polimerização esteja completo. Também é possível fazer os blocos separadamente, preparando o primeiro bloco e então polimerizando o segundo bloco ao término do primeiro bloco em uma segunda etapa sintética. A diferença de solubilidade entre os dois fragmentos de blocos é suficiente para que o copolímero em bloco possa ser usado para modificar uma variedade de materiais de epóxi.

[0057] Os copolímeros em bloco poderão ser preparados por polimerização aniónica moderada com metais do Grupo I, tais como sódio, potássio ou césio. A polimerização poderá ser realizada pura ou usando um solvente. A temperatura da reação de polimerização poderá ser, por exemplo, de 100°C a 140°C à pressão atmosférica até ligeiramente acima da pressão atmosférica. A síntese do copolímero em bloco poderá ser realizada, por exemplo, conforme descrito em Whitmarsh, R.H., em Nonionic Surfactants Polyoxyalkylene Block Copolymers; Nace, V.M., Editores; Surfactants Science Series; Vol 60; Marcel Dekker, N.Y., 1996, Capítulo 1.

[0058] Em uma concretização preferida, os segmentos em bloco dos copolímeros em bloco são preparados pela polimerização com abertura de anel de 1,2-epóxi alquenos.

[0059] Um material termofixo é definido como sendo formado de cadeias poliméricas de comprimentos variados ligadas umas às outras através de ligações covalentes, de maneira a formarem um reticulado tri-dimensional. Materiais de epóxi termofixos poderão ser obtidos, por exemplo, por reação de uma resina epóxi termofixa com um endurecedor tal como um do tipo amina.

[0060] Resinas epóxi úteis na presente invenção incluem uma ampla variedade de compostos de epóxi. Tipicamente, os compostos de epóxi são resinas epóxi que também são referidas como poliepóxidos. Poliepóxidos úteis aqui poderão ser monoméricos (por exemplo, o diglicidil éter de bisfenol-A, resinas epóxi baseadas em novolacas, e resinas de tris-epóxi), resinas avançadas de pesos moleculares mais altos (por exemplo, o diglicidil éter de bisfenol-A avançado com bisfenol-A) ou monopeóxidos insaturados polimerizados (por exemplo, acrilatos de glicidila, metacrilatos de glicidila, alil glicidil éter, etc.), homopolímeros ou copolímeros. O mais desejavelmente, os compostos de epóxi contêm, em média, pelo menos um grupo 1,2-epóxi pendente ou terminal (isto é, um grupo epóxi vicinal) por molécula.

[0061] Exemplos de poliepóxidos úteis na presente invenção incluem, mas não estão limitados a, os poliglicidil éteres tanto de álcoois polihídricos quanto de fenóis polihídricos; poliglicidil aminas; poliglicidil amidas; poliglicidil imidas; poliglicidil hidantoínas; poliglicidil tioéteres; ácidos graxos ou óleos secativos epoxidados; poliolefinas epoxidadas; ésteres ácidos di-insaturados epoxidados; poliésteres insaturados epoxidados; e misturas destes.

[0062] Numerosos poliepóxidos preparados a partir de polióis polihídricos incluem aqueles que são divulgados, por exemplo, na patente U.S. nº 4.431.782. Poliepóxidos também poderão ser preparados a partir de fenóis mono-, di- e tri-hídricos, e poderão incluir as resinas de novolaca. Os poliepóxidos poderão incluir as ciclo-olefinas epoxidadas; bem como os poliepóxidos que são polímeros e copolímeros de acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila e alil

glicidil éter. Poliepóxidos adequados são divulgados nas patentes U.S. n°s 3.804.735, 3.892.819, 3.948.698, 4.014.771 e 4.119.609; e Lee e Neville Handbook of Epoxy Resins, Capítulo 2, McGraw Hill, N.Y. (1967).

[0063] Conquanto a presente invenção seja aplicável a poliepóxidos em geral, poliepóxidos preferidos são glicidil poliéteres de álcoois polihídricos ou fenóis polihídricos tendo um peso equivalente de epóxido (EEW) de 150 a 3.000, preferivelmente um EEW de 170 a 2.000. Esses poliepóxidos são geralmente feitos reagindo pelo menos dois moles de uma epihalohidrina ou dihalohidrina de glicerol com um mol do álcool polihídrico ou fenol polihídrico, e uma quantidade suficiente de um álcali cáustico para combinar com a halohidrina. Os produtos são caracterizados pela presença de mais que um grupo epóxido, isto é, uma equivalência de 1,2-epóxi maior que um.

[0064] O poliepóxido útil na presente invenção poderá também ser um epóxido derivado de dieno cicloalifático. Esses poliepóxidos podem ser curados ou termicamente, cationicamente ou com fotoiniciação (por exemplo, cura iniciada por UV). Existem diversos epóxidos cicloalifáticos que são feitos e comercializados pela The Dow Chemical Company tais como o carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexila; 1,2-epóxi-4-vinilciclohexano; éster do ácido bis(7-oxabaciclo[4.1.0]hept-3-ilmetil hexanodióico; metil éster de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato; e misturas destes.

[0065] O poliepóxido também poderá incluir uma quantidade minoritária de um monoepóxido, tal como butil glicidil éteres e alifáticos superiores, fenil glicidil éter, ou cresil

glicidil éter, como um diluente reativo. Tais diluentes reativos são comumente adicionados a formulações de poliepóxidos para reduzir a viscosidade de trabalho das mesmas, e para dar melhor molhabilidade à formulação. Conforme é conhecido na técnica, um monoepóxido afeta a estequiometria da formulação de poliepóxido e ajustes são feitos na quantidade de agente de cura e outros parâmetros para refletir aquela mudança.

[0066] Geralmente, a quantidade de poliepóxido usada na presente invenção poderá variar de 10 por cento em peso a 95 por cento em peso.

[0067] O componente agente de cura (também referido como um endurecedor ou agente reticulante) útil na presente invenção poderá ser qualquer composto de nitrogênio tendo um grupo ativo com o grupo epóxi reativo da resina epóxi. A química de tais agentes de cura é descrita em livros sobre resinas epóxi anteriormente referenciados. O agente de cura útil na presente invenção inclui compostos contendo nitrogênio tais como aminas e seus derivados.

[0068] O agente de cura contendo nitrogênio da presente invenção é preferivelmente selecionado dentre poliamidas tais como, por exemplo, os produtos de reação de uma amina multifuncional e um ácido dibásico; aminas aromáticas tais como, por exemplo, meta-fenilenodiamina; aminas alifáticas tais como, por exemplo, etileno diamina; aminas cicloalifáticas tais como, por exemplo, isoforona diamina; amidoaminas tais como, por exemplo, os produtos de reação de uma amina multifuncional e um ácido; fenalquilaminas tais como, por exemplo, o produto de reação de fenol, formaldeído e uma amina; siloxano aminas tais como, por exemplo, um

polímero com funcionalidade amina com uma cadeia principal contendo silicone; cetiminas tais como, por exemplo, os produtos de reação de uma amina polifuncional e uma cetona; adutos de epóxi das aminas mencionadas acima, tais como, por exemplo, o produto de reação de etileno diamina e o diglicidil éter de bisfenol A; e misturas destes.

[0069] A quantidade de agente de cura usada na presente invenção é suficiente para curar a composição de revestimento a uma temperatura de menos que 60°C. Geralmente, a quantidade de agente de cura usada na presente invenção pode ser na faixa de 50 moles por cento de agente de cura para 150 moles por cento de agente de cura.

[0070] Um componente opcional útil como aditivo na composição de resina epóxi da presente invenção inclui um catalisador de cura. O catalisador de cura poderá ser adicionado ao componente resina epóxi da composição curável ou misturado na mistura de componentes na composição curável. Exemplos de catalisadores de cura incluem derivados de imidazol tais como 2-etil-4-metil imidazol, fenóis, álcoois, aminas terciária e sais metálicos orgânicos. Preferivelmente, o catalisador de cura é usado em uma quantidade de 0 a 20 partes em peso, com base no peso total da composição curável.

[0071] Outro componente opcional, que poderá ser adicionado à composição de resina epóxi termofixa curável da presente invenção é um solvente ou uma mistura de solventes. O solvente usado na composição de resina é preferivelmente miscível com os outros componentes na composição de resina. Ademais, a composição de resina curável da presente invenção poderá ser uma solução incolor ou uma dispersão adequada dependendo dos solventes opcionais usados na composição.

Exemplos de solventes adequados empregados na presente invenção incluem, por exemplo, cetonas, éteres, acetatos, hidrocarbonetos aromáticos, ciclohexanona, glicol éteres, e combinações destes.

[0072] Solventes preferidos são solventes polares. Álcoois inferiores tendo de 1 a 20 átomos de carbono, tais como, por exemplo, isopropanol, provêem boa solubilidade e volatilidade para remoção da matriz de resina quando um composto é formado.

[0073] A quantidade total de solvente usada na composição de resina epóxi curável geralmente é entre 0 e 40 por cento em peso.

[0074] A composição de resina curável de acordo com a presente invenção também poderá conter aditivos tipicamente usados em formulações de revestimento de cura ambiente com altos teores de sólidos, tais como outros catalisadores, outros agentes de cura, outras resinas, cargas, corantes, pigmentos, agentes tixotrópicos, tensoativos, agentes de controle de fluidez, estabilizantes, diluentes que auxiliam no processamento, promotores de adesão, flexibilizantes, agentes de enrijecimento, retardantes de chamas. Os pigmentos, polímeros e solventes e outros aditivos que comumente constituíram um epóxi de cura ambiente com altos teores de sólidos podem ser misturados na composição de resina epóxi da presente invenção. Geralmente, a quantidade dos aditivos opcionais usados na presente invenção pode ser de 0 a 50 por cento em volume.

[0075] Na preparação da mistura ou composição da presente invenção, os componentes da composição são misturados entre si por meios conhecidos na técnica, sob condições para formar

uma composição curável, preferivelmente em forma líquida. A composição de resina epóxi curável da presente invenção pode ser produzida misturando todos os componentes da composição entre si em qualquer ordem.

[0076] Alternativamente, a composição de resina epóxi curável da presente invenção pode ser produzida preparando uma primeira composição compreendendo o componente resina epóxi e o copolímero em bloco; e uma segunda composição compreendendo o componente agente de cura. Todos os outros componentes úteis para fazer a composição de resina poderão estar presentes na mesma composição única, ou uma parte poderá estar presente na primeira composição, e uma parte na segunda composição. Por exemplo, o método para fazer a composição de resina enrijecida inclui incorporar o agente de enrijecimento ao agente de cura usado para curar a resina epóxi. A primeira composição é então misturada com a segunda composição para formar a composição de resina curável. A mistura da composição de resina curável é então curada para produzir um material termofixo de resina. Preferivelmente, a composição de resina epóxi curável é na forma de uma solução, sendo que os componentes da composição são dissolvidos em um solvente. Uma tal solução é usada para produzir um revestimento sobre um substrato e um artigo revestimento.

[0077] Conforme mencionado acima, um solvente neutro poderá ser empregado na mistura para facilitar a misturação homogênea do copolímero em bloco, resina epóxi e agente de cura. O solvente opcional preferido usado na presente invenção poderá incluir, por exemplo, xileno e metil etil cetona (MEK). Ademais, outras escolhas de solventes também poderão ser usadas.

[0078] Se o processamento da resina epóxi incluir uma etapa de avanço, os copolímeros em bloco do agente de enrijecimento poderão ser adicionados com os reagentes antes da reação de avanço. Daí, um método alternativo para fazer a resina enrijecedora consiste em incorporar o agente de enrijecimento diretamente em um reator de avanço de resina epóxi durante a etapa de manufatura da resina. Nesta concretização, a composição da presente invenção poderá incluir uma resina epóxi líquida, por exemplo, um diglicidil éter de bisfenol-A, um álcool polihídrico tal como bisfenol-A, e o agente de enrijecimento de copolímero em bloco tal como um copolímero em bloco de EO-BO.

[0079] O agente de enrijecimento de copolímero em bloco poderá ser usado em concentração de 1 por cento em volume a 10 por cento em volume com base no teor de sólidos formulados do sistema de epóxi curado usado na aplicação de revestimento, preferivelmente entre 5 vol. por cento e 10 vol. por cento. A concentração do agente de enrijecimento de copolímero em bloco na resina poderá ser ajustada de maneira a prover a desejada concentração na formulação final ou poderá ser mantida a uma concentração mais alta (lote mestre) e ajustada para baixo com resina não modificada até a concentração final desejada.

[0080] A mistura de resina epóxi, agente de cura, copolímero em bloco e quaisquer outros modificadores presentes na composição poderão ser curados de acordo com processos típicos praticados pela indústria. Enquanto a temperatura do processo pode variar geralmente entre 5°C e 200°C, o processo preferido é uma cura à temperatura ambiente (por exemplo, 20°C) para a presente invenção. Os processos de cura usados

poderão ser térmicos, radiação ou uma combinação de fontes de energia.

[0081] Conforme é geralmente conhecido, a quantidade de tempo usada para curar poderá variar geralmente de segundos a diversas horas ou dias dependendo do agente de cura e dos componentes de resinas, por exemplo. a quantidade de tempo usada para curar poderá variar geralmente de 1 segundo no caso de fotocura até 1 mês no caso de cura à temperatura ambiente.

[0082] A composição curável poderá ser curada em uma etapa ou em múltiplas etapas ou a composição poderá ser pós-curada usando uma diferente temperatura ou fonte de energia após o ciclo de cura inicial.

[0083] A presente invenção consiste de misturas de uma resina epóxi adequada para fazer revestimentos com um agente de enrijecimento que poderá ser, por exemplo, um copolímero em bloco de EO-BO ou qualquer outro copolímero de estrutura semelhante.

[0084] A composição de resina epóxi curável contendo os copolímeros em bloco de poliéter da presente invenção é usada para preparar uma composição de revestimento de cura ambiente. A composição de revestimento de cura ambiente é então aplicada a diversos substratos. A composição de revestimento de cura ambiente poderá ser aplicada a um substrato por qualquer método conhecido tal como por aspersão, pincelamento, por rolo, por escorramento ou imersão.

Outras aplicações

[0085] O uso dos copolímeros inventivos poderá também ser previsto em revestimentos multi-funcionais. Tais

revestimentos são usados para impacto e proteção contra corrosão e o tratamento de atenuação de vibrações de superfícies metálicas de máquinas e veículos.

[0086] Os seguintes exemplos de trabalho são dados para ilustrar a invenção e não devem ser interpretados como limitativos da sua abrangência. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são em peso.

EXEMPLO PREPARATÓRIO A: Preparação de Copolímero em Tribloco de PEO-PBO-PEO

[0087] O procedimento básico para fazer o copolímero em tribloco de PEO-PBO-PEO é baseado no exemplo 1 da patente U.S. nº 5.600.019. As modificações deste procedimento estão listados abaixo. O produto em tribloco de PEO-PBO-PEO final continha as seguintes razões molares de iniciador/monômeros.

[0088] 1 mol de propileno glicol/56 moles de óxido de butileno/62 moles de óxido de etileno.

Parte A: Preparação do Iniciador Catalisado

[0089] Propileno glicol e uma solução aquosa de KOH (46 por cento em peso de sólidos) foram usados. O KOH aquoso foi adicionado ao reator em uma quantidade para dar uma concentração final de catalisador de 9 por cento em peso. A água não foi removida do produto de reação.

Parte B: Preparação de Polímero de Óxido de Butileno

[0090] Óxido de butileno foi adicionado em duas tachadas. A quantidade de BO foi ajustada de maneira tal que um bloco

[0091] intermediário de óxido de butileno tivesse um peso molecular médio numérico (Mn) de aproximadamente 1000. Quando a digestão estava completa, mais do KOH aquoso (46 por cento em peso) foram adicionados ao reator de maneira tal que a concentração final do catalisador fosse de aproximadamente um

por cento em peso. A água foi removida do produto de reação sob vácuo; então, BO adicional foi adicionado ao reator para dar o polímero de óxido de butileno final. O polímero de óxido de butileno final tinha um peso molecular médio numérico de aproximadamente 3500.

Parte C: Preparação do Copolímero em Bloco de PEO-PBO-PEO Final

[0092] De maneira a obter um produto líquido, uma mistura de óxido de etileno e óxido de butileno (80/20 por cento em peso) foi adicionada ao óxido de butileno preparado na parte B acima. A incorporação de uma pequena quantidade de óxido de butileno nesta etapa ajuda a romper a tendência do PEO de cristalizar e formar um sólido. A quantidade de mistura adicionada foi ajustada de maneira tal o tribloco final tivesse um peso molecular médio numérico de aproximadamente 6800 g/mol. A mistura reagente final foi resfriada até 60°C e então neutralizada através de um leito de silicato de magnésio para dar o copolímero em bloco de PEO-PBO-PEO final.

EXEMPLO 1

[0093] Os seguintes seis sistemas são usados neste exemplo: três sistemas de epóxi não modificados (um curado com o Ancamide 2353 da Air Products, um curado com o Ancamine 1618 da Air Products e um curado com o NC541LV da Cardolite); e três sistemas de epóxi modificados, modificados com 10 por cento em peso de agente de enrijecimento de copolímero em tribloco de PEO-PBO-PEO preparados usando o exemplo preparatório A descrito abaixo. Informações sobre os três agentes de cura usados neste exemplo estão descritas na tabela 1.

Tabela 1: Propriedades de Agentes de Cura

Nome Comercial	Fabricante	Natureza Química	PE	Viscosidade
Ancamine 1618	Air Products	Aduto de IPDA cortado em álcool benzílico	113	450 cP
Ancamide 2353	Air Products	TETA poliamida cortada em álcool benzílico	114	3000 cP
NC %\$!LV	Cardolite	Fenalcamina	125	2000 cP

[0094] Painéis foram preparados a partir de todos os seis sistemas de revestimento. Tanto painéis estanhados quanto painéis com Bonderite 1000 foram revestidos usando uma haste de estiramento enrolada com arame. Os painéis de Bonderite 1000 foram escolhidos de maneira a eliminar a adesão, um tanto quanto possível, por ser a causa básica de falhas durante ensaios de impacto. Os painéis de aço estanhados foram escolhidos porque os revestimentos podiam se facilmente removidos dos mesmos pelo método de amalgamação com mercúrio para ensaios de propriedades de películas. Todos os painéis foram curados ao longo de um fim-de-semana (~64 horas) em uma estufa ajustada a 60°C. Este esquema de cura foi considerado suficientemente agressivo para assegurar a completa conversão dos reagentes sem ser tão agressivo a ponto de modificar a reação de cura predominante de epóxi-amina para epóxi-epóxi.

[0095] Os painéis de Bonderite 1000 foram usados para avaliar a resistência ao impacto do revestimento modificado e o não modificado usando o método ASTM D2794-91. Os resultados desses ensaios podem ser encontrados na tabela 2. Em cada caso, os sistemas modificados 10 por cento igualaram ou suplantaram o desempenho da sua contrapartida não modificada. Fotografias do painel de ensaio de impacto para os sistemas curados com Ancamine 1618 são mostradas na figura 3.

Tabela 2: Propriedades Mecânicas de Revestimentos Incolores

com e sem Copolímero em Tribloco de PEO-PBO-PEO

Descrição	Impacto Direto (pol.-libra)	T _g (°C)	Alongamento na Ruptura (%)
1618, 10 por cento Modificação	100	93,7	9,4
1618, 0 por cento Modificação	40	95,0	4,9
2353, 10 por cento Modificação	100	100,1	33,6
2353, 0 por cento Modificação	60	100,4	13,7
NC541LV, 10 por cento Modificação	40	85,0	28,0
NC541LV, 0 por cento Modificação	40	87,5	14,1

[0096] Curvas de tensão-solicitação foram geradas a partir de películas finas no TA Instruments RSAIII. Amostras de borda reta (tipicamente 4 mm de largura, 0,1 mm de espessura e 10 mm de comprimento) foram cuidadosamente cortadas de películas livres usando uma tesoura. Ensaios foram realizados com uma velocidade linear de cruzeta de 0,05 mm/s à temperatura ambiente com a câmara ambiental removida. Para minimizar falhas na seção de garra, lixa (grana 1200) foi usada em cada ponta como de pega e foi colocada entre a amostra e as garras. Traços representativos de tensão-solicitação para o sistema curado por Ancamide 2353 são mostrados na figura 1. Todas as amostras exibiram falha na região de calibre. Os dados sumarizados da tabela 2 são baseados na média de quatro replicados de ensaios tenséis.

[0097] Pode ser visto dos dados na tabela 2 que a modificação de cada um dos três sistemas resultou em um aumento significativo no alongamento na ruptura independentemente dos resultados dos ensaios de impacto; e assim, indicando que a adesão poderia ter resultado na falta

de melhoramento no impacto para o sistema curado com NC541LV.

[0098] Uma análise térmica mecânica dinâmica (DMTA) foi realizado em modo de tensão sobre películas finas usando TA Instruments RSAIII. Amostras foram cortadas de películas livres com tesoura. Tipicamente, as amostras tinham 0,1 mm de largura e 15 mm de comprimento. Ensaios foram realizados de -110°C a 150°C incrementando a 5°C por minuto. Foi usada uma freqüência de 1 Hz. Uma curva de tan delta típica para estes sistemas é mostrada na figura 2. A curva na figura 2 foi gerada a partir de sistemas curados com Ancamine 2353 com a linha pontilhada representando o sistema modificado e a linha cheia representando o sistema não modificado.

[0099] O pico da curva de tan delta foi usado para definir a temperatura de transição vítreia dos sistemas. Os resultados desta análise são descritos na Tabela 2. Conforme pode ser visto destes dados, a temperatura de transição vítreia do revestimento não foi significativamente afetado pela adição do agente de enrijecimento.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de revestimento com alto teor de sólidos de cura ambiente, caracterizada pelo fato de compreender
 - (a) uma resina epóxi;
 - (b) um copolímero em bloco anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco miscível com resina epóxi e pelo menos um segmento de bloco imiscível com resina epóxi; sendo que o segmento de bloco imiscível compreende pelo menos uma estrutura de poliéter; de maneira tal que quando a composição de resina epóxi estiver curada, a tenacidade da composição de resina epóxi curada resultante é aumentada; e
 - (c) uma quantidade suficiente de agente de cura contendo nitrogênio para curar a composição de revestimento a uma temperatura de menos que 60°C.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de copolímero em bloco anfifílico ser um copolímero em bloco anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco miscível com resina epóxi e pelo menos um segmento de bloco imiscível com resina epóxi; sendo que o segmento miscível com resina epóxi compreende pelo menos uma estrutura de poliéter.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o segmento de bloco imiscível compreender pelo menos uma estrutura de poliéter contanto que a estrutura de poliéter do dito segmento de bloco imiscível contenha pelo menos uma ou mais unidades de óxido de alquíleno tendo pelo menos quatro átomos de carbono.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de agente de cura contendo nitrogênio ser um agente de cura de amina.
5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada

pelo fato de o agente de cura contendo nitrogênio ser selecionado do grupo consistindo de poliamidas, aminas aromáticas, aminas alifáticas, aminas cicloalifáticas, amidoaminas, fenalquilaminas, siloxano aminas, cetiminas, adutos de epóxi de aminas, e misturas destes.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco de poliéster anfifílico ser selecionado do grupo consistindo de um dibloco, um tribloco linear, um tetrabloco linear, uma estrutura em multibloco de ordem superior; uma estrutura em bloco ramificada; ou uma estrutura em bloco em estrela.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o segmento de bloco miscível conter um bloco de óxido de polietileno, um bloco de óxido de propileno, ou um bloco de poli(óxido de etileno)-co-óxido de propileno), e o segmento de bloco imiscível conter um bloco de óxido de polibutileno, um bloco de óxido de polihexileno, ou um bloco de óxido de polidodecileno.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de pelo menos um dos segmentos miscíveis do copolímero em bloco anfifílico ser um poli(óxido de etileno); e pelo menos um dos segmentos imiscíveis do copolímero em bloco anfifílico ser um poli(óxido de butileno).

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico ser poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno) ou poli(óxido de etileno)-poli(óxido de butileno)-poli(óxido de etileno).

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico ter um peso molecular de 1000 a 30.000.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a razão dos segmentos miscíveis do copolímero em bloco anfifílico para os segmentos imiscíveis do copolímero em bloco anfifílico ser de 10:1 a 1:10.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o copolímero em bloco anfifílico estar presente em uma quantidade de 0,1 por cento em volume (vol. por cento) a 30 vol. por cento com base no volume do revestimento curado.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina epóxi ser selecionada do grupo consistindo de poliglicidil éteres de álcoois polihídricos, poliglicidil éteres de fenóis polihídricos, poliglicidil aminas, poliglicidil amidas, poliglicidil imidas, poliglicidil hidantoínas, poliglicidil tioéteres, ácidos graxos ou óleos secativos epoxidados, poliolefinas epoxidadas, ésteres ácidos di-insaturados epoxidados, poliésteres insaturados epoxidados, e misturas destes.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina epóxi ser um poliglicidil éter de um álcool polihídrico ou um poliglicidil éter de um fenol polihídrico.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de a resina epóxi ser selecionada do grupo consistindo de carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexila; 1,2-epóxi-4-vinilciclohexano; éster do ácido bis(7-oxabiciclo[4.1.0]hept-3-ilmetil hexanodióico; metil éster de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato; e misturas destes.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de incluir um homopolímero de composição idêntica àquela do segmento de bloco imiscível com epóxi.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de incluir um homopolímero de composição idêntica àquela do segmento de bloco miscível com epóxi.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de incluir um polímero que seja miscível no bloco imiscível com epóxi e assim mudar a morfologia do bloco imiscível no reticulado termofixo de epóxi.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o poliepóxido ter um peso equivalente de epóxido de 150 a 3000.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de incluir um solvente.

21. Processo para preparar uma composição de revestimento com alto teor de sólidos de cura ambiente, caracterizado pelo fato de compreender misturar:

- (a) uma resina epóxi;
- (b) um copolímero em bloco anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco miscível com resina epóxi e pelo menos um segmento de bloco imiscível com resina epóxi; sendo que o segmento de bloco imiscível compreende pelo menos uma estrutura de poliéster; de maneira tal que quando a composição de resina epóxi estiver curada, a tenacidade da composição de resina epóxi curada resultante é aumentada; e
- (c) uma quantidade suficiente de agente de cura contendo nitrogênio para curar a composição de revestimento a uma

temperatura de menos que 60°C.

22. Processo para preparar um substrato revestido, caracterizado pelo fato de compreender:

(I) contatar o substrato com uma composição de revestimento com alto teor de sólidos de cura ambiente compreendendo:

(a) uma resina epóxi;

(b) um copolímero em bloco anfifílico contendo pelo menos um segmento de bloco miscível com resina epóxi e pelo menos um segmento de bloco imiscível com resina epóxi; sendo que o segmento de bloco imiscível compreende pelo menos uma estrutura de poliéster; de maneira tal que quando a composição de resina epóxi estiver curada, a tenacidade da composição de resina epóxi curada resultante é aumentada; e

(c) uma quantidade suficiente de agente de cura contendo nitrogênio para curar a composição de revestimento a uma temperatura de menos que 60°C; e

(II) permitir a cura ambiente da composição de revestimento com alto teor de sólidos durante um tempo e à temperatura suficientes para curar a composição de revestimento.

23. Artigo revestido, caracterizado pelo fato de ser preparado pelo processo conforme definido na reivindicação 22.

1/2

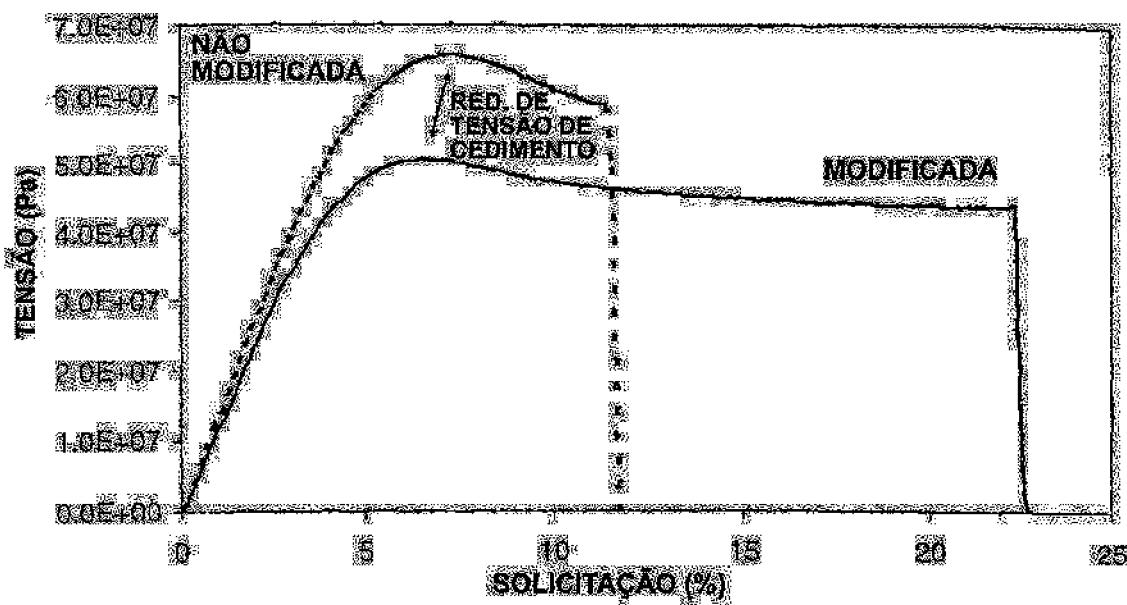


FIG.1

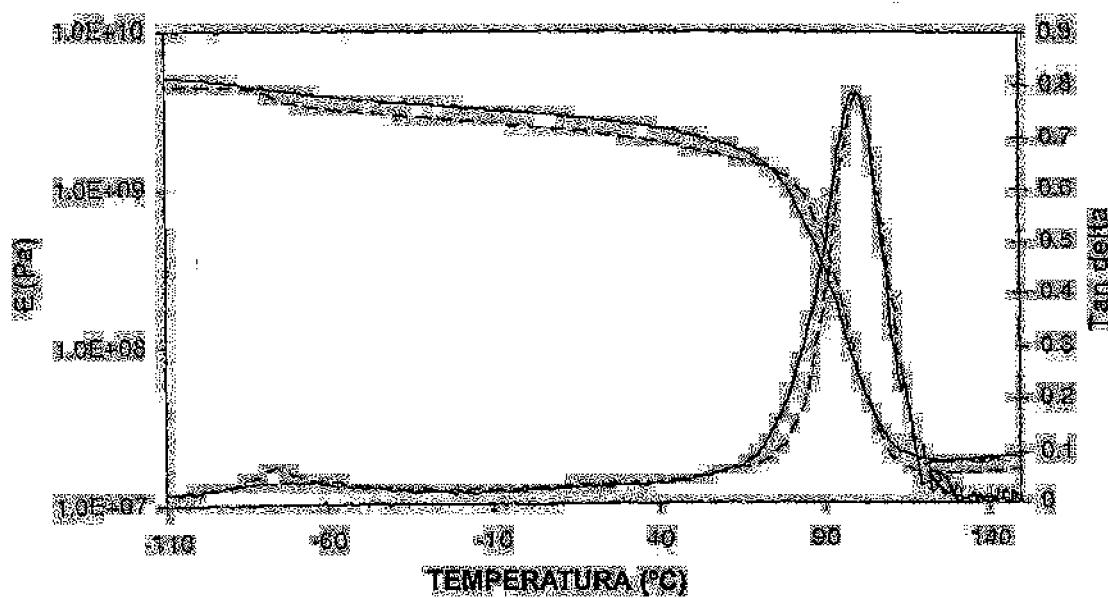


FIG.2

2/2

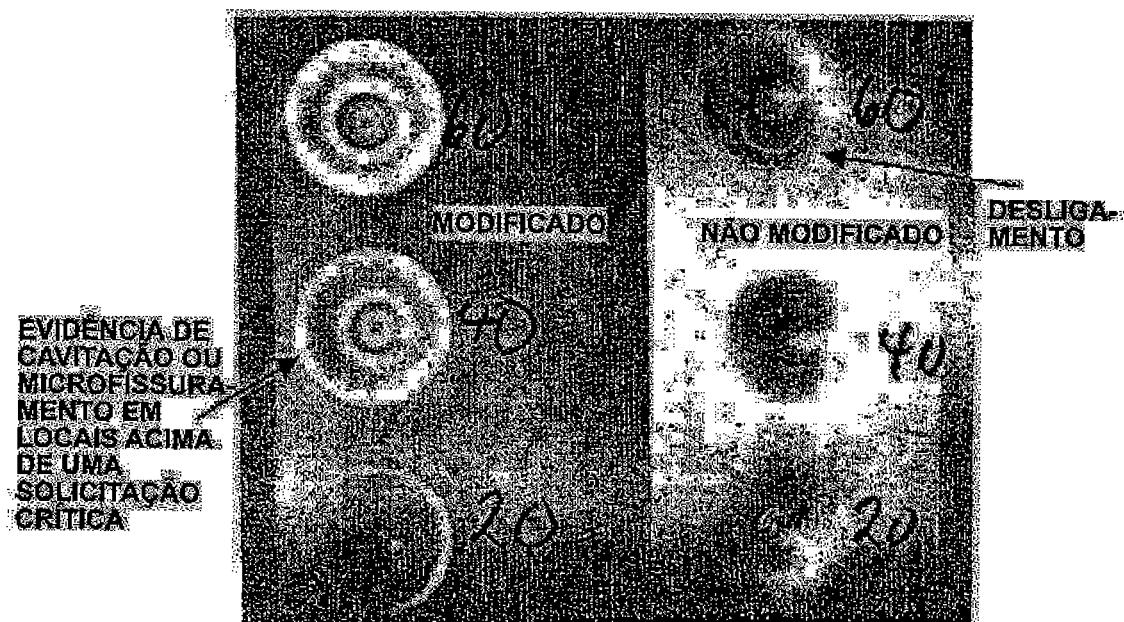


FIG.3