

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 739**

51 Int. Cl.:
C08G 59/14 (2006.01)
C08G 59/22 (2006.01)
C08G 59/32 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01)
C08J 3/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08006898 .4**
96 Fecha de presentación: **05.04.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2107075**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.2009**

54 Título: **Emulsionantes para resinas epóxicas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2012

73 Titular/es:
COGNIS IP MANAGEMENT GMBH
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE

72 Inventor/es:
Birnbrich, Paul;
Thomas, Hans Josef;
Sabbadini, Giorgio;
Nagorny Ulrich y
Bourscheidt Georg

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 379 739 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

Emulsionantes para resinas epóxicas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a emulsionantes para resinas epóxicas auto-emulsionantes en agua, además a mezclas de emulsionante y finalmente a preparaciones acuosas de resina epóxica con un contenido de los emulsionantes a emplear de acuerdo con la invención.

Estado de la técnica

10 Emulsiones de resinas epóxicas son conocidas desde hace mucho tiempo y se describen en la bibliografía de manera variada. En lo sucesivo por el término de las emulsiones de resinas epóxicas se entiende que se trata de sistemas acuosos que contienen resinas epóxicas emulsionadas o dispersadas.

Emulsiones de resinas epóxicas se usan de manera predominante como medios de recubrimiento en combinación con agentes de curados correspondientes. Las diferencias fundamentales son, por una parte, el tipo de estabilización así como, por otra parte, la masa molar promedio de las resinas epóxicas usadas.

15 De esta manera, existen numerosas solicitudes de patente para la preparación de dispersiones de resinas sólidas en las que el peso molecular promedio de la resina epóxica se encuentra en el rango entre 900 y 1200 y las cuales tienen un peso equivalente de epóxido (EEW, Epoxy Equivalent Weight) en el rango de aproximadamente 450-600. Los emulsionantes usados en tal caso poseen la mayoría de las veces grupos epóxicos y de esta manera se vuelven parte del recubrimiento curado; en este contexto se habla también de emulsionantes reactivos. Los emulsionantes reactivos se incorporan al polímero que se va formando durante la síntesis de resina sólida.

20 Las emulsiones de resina epóxica contienen por lo regular ciertas cantidades (de manera típica 3-13%) de solventes para mejorar la formación de película en la aplicación subsiguiente o para reducir la viscosidad durante el proceso al preparar la dispersión, así como diluyentes reactivos y otros aditivos para mejorar la estabilidad durante el almacenamiento.

25 Al preparar emulsiones de resina líquida, por lo regular se usan emulsionantes externos para la estabilización. Muchas veces se trata de surfactantes especiales que no se vuelven parte componente del recubrimiento en el caso de la aplicación subsiguiente y de esta manera pueden difundirse hacia afuera desde la película curada.

Por ejemplo, la US 5 763 506 divulga composiciones de resina epóxica curables que se emplean como dispersiones en agua.

30 En el ejemplo 1 B de la misma se divulga la preparación de un compuesto que contiene función epóxica y la cual contiene los siguientes pasos:

- Paso 1: Reacción entre 1 mol de pentaeritritol, 5 mol de óxido de propileno y epiclorhidrina.

- Paso 2: reacción del producto de reacción del paso 1 con una monoamina (Jeffamine M-2070).

EP-A-0 709 418 divulga composiciones de resina epóxica curables que se emplean como dispersiones en agua. Metoxipolietilenglicol se hace reacciona con epiclorhidrina (véanse ejemplos 2.3).

35 Descripción de la invención

40 Era objetivo de la presente invención proporcionar emulsionantes para resinas epóxicas. En tal caso, las sustancias denominadas como emulsionantes deberían ser capaces de emulsionar o dispersar resinas epóxicas en agua. Los emulsionantes también debían ser además emulsionantes reactivos; por esto debe entenderse que estos emulsionantes no solo debían ser capaces de emulsionar o dispersar resinas epóxicas en sistemas acuosos, sino que al curarse el sistema, después de adicionar un correspondiente agente de curado de resina epóxica, también debían volverse ellos mismos parte componente del polímero que va surgiendo como consecuencia del curado del sistema, es decir integrarse a este polímero como unidad estructural.

Los emulsionantes a desarrollarse de acuerdo con la invención debía ser capaces, preferentemente, de emulsionar o dispersar resinas epóxicas en agua sin que se necesitara una adición de soporte de solventes orgánicos.

Las emulsiones o dispersiones de resinas epóxicas que pueden prepararse empleando emulsionantes, que se emplean de acuerdo con la invención, debían caracterizarse además por una estabilidad durante el almacenamiento y una buena estabilidad al congelamiento y al descongelamiento.

5 Como suficientemente estable al almacenamiento se denomina una emulsión si después de seis meses de almacenamiento a temperatura ambiente (20 °C) no puede detectarse un cambio significativo del tamaño y de la distribución de partículas (tamaño de partícula < 1µm a distribución monomodal) así como no ocurre una sedimentación detectable. La evaluación de la estabilidad al almacenamiento puede acelerarse almacenando a temperatura elevada (50-55°C), aquí se aplican los criterios arriba mencionados después de 4 semanas de almacenamiento.

10 Para caracterizar la estabilidad frente al congelamiento/ descongelamiento de una emulsión, igualmente sirven de fundamento los criterios mencionados arriba; aquí se espera que la emulsión resista intacta por al menos 3 ciclos (congelar la emulsión por ocho horas, descongelar nuevamente calentando lentamente a temperatura ambiente).

15 De manera sorprendente se encontró que los compuestos E1, identificados con más detalle abajo, y principalmente su combinación con los compuestos E2, igualmente identificados más detalladamente abajo, son capaces de alcanzar de manera excelente los objetivos mencionados.

Son objeto de la invención primero los compuestos E1 que se obtienen haciendo reaccionar

20 (a) 1 mol de un poliol con al menos tres grupos OH, seleccionado del grupo de pentaeritritol y trimetilolpropano, con 1 a 100 mol de óxido de propileno o con 1 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, que contiene al menos 65 mol% de óxido de propileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno -, para obtener un producto intermedio Z 1,

(b) el producto intermedio Z1 con epiclorhidrina, con la condición de que reaccionen en promedio al menos dos de los grupos OH presentes en Z1, en cuyo caso surge un producto intermedio Z2,

25 (c) el producto intermedio Z2 con un producto de adición de 10 a 100 mol de óxido de etileno o 10 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, que contiene al menos 65 mol% de óxido de etileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno, a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 22 átomos de C, con la condición de que en promedio reacciona al menos una función epóxica del producto intermedio Z2 y en promedio se conserva al menos una función epóxica proveniente del producto intermedio Z2.

Otro objeto de la invención es el uso de compuestos E1 que pueden obtenerse haciendo reaccionar

30 (a) 1 mol de un poliol con al menos tres grupos OH, seleccionado del grupo de pentaeritritol y trimetilolpropano, con 1 a 100 mol de óxido de propileno o con 1 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, que contiene al menos 65 mol% de óxido de propileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno -, para obtener un producto intermedio Z 1,

(b) el producto intermedio Z1 con epiclorhidrina, con la condición de que reaccionen en promedio al menos dos de los grupos OH presentes en Z1, en cuyo caso surge un producto intermedio Z2,

35 (c) el producto intermedio Z2 con un producto de adición de 10 a 100 mol de óxido de etileno o 10 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, que contiene al menos 65 mol% de óxido de etileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno - a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 22 átomos de C, con la condición de que reaccione en promedio al menos una función epóxica del producto intermedio Z2 y se conserve en promedio al menos una función epóxica proveniente del producto intermedio Z2,

40 como emulsionantes para resinas epóxicas, adecuadas para la preparación de emulsiones o dispersiones acuosas de resinas epóxicas.

45 Por emulsiones o dispersiones de resinas epóxicas han de entenderse, como es usual en el campo especializado, que se trata de sistemas en los que las resinas epóxicas se presentan en un sistema acuoso y principalmente en agua, en forma emulsionado o dispersada, en cuyo caso la emulsión o dispersión se originan mediante un emulsionante presente en este sistema.

Los emulsionantes de la invención son emulsionantes reactivos, como ya se había mencionado previamente, puesto que contienen en promedio al menos una función epóxica libre por molécula. De esta manera pueden reaccionar en un proceso subsiguiente de curado, en presencia de agentes de curado adicionados de resinas epóxicas, de tal

modo que tan pronto han cumplido su función emulsionante o dispersante para resinas epóxicas en sistemas acuosos después de la evaporación del agua del recubrimiento, se vuelven parte del polímero.

En una forma de realización, en la preparación de los compuestos E1 en el paso (a) se emplea exclusivamente óxido de propileno.

- 5 En una forma de realización, en la preparación de los compuestos E1 en el paso (a) se emplea exclusivamente óxido de propileno, con la condición de que se hace reaccionar 1 mol del poliol con 3 a 20 mol de óxido de propileno.

En una forma de realización, en la preparación de los compuestos E1 en el paso (c) se hace reaccionar el producto intermedio Z2 con un producto de adición de 10 a 50 mol de óxido de etileno a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C.

- 10 Otros objeto de la invención son mezclas de emulsionante que se componen de 1-99 % en peso de los compuestos E1 arriba mencionados y de otro emulsionante E2 de resina epóxica, diferente de E1. El emulsionante E2 de resina epóxica es preferentemente un producto de reacción de un diol, con un peso molecular promedio en el rango de 200 a 20000, que se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polímeros en bloques de EO/PO, y diglicidiléter de bisfenol-A.

- 15 En una forma particularmente preferida de realización, como combinación emulsionante E1/E2 se emplea una mezcla de las sustancias mencionadas en los ejemplos 1 y 2 (véase abajo).

Otro objeto de la invención son preparaciones acuosas de resina epóxica en forma de emulsiones o dispersiones de una o varias resinas epóxicas en agua, que contienen - respecto de todo el sistema - 1 a 70 % en peso de una resina epóxica y 0,1 a 50% del emulsionante E1 de resina epóxica que se mencionó arriba, preferible 0,1-20%, particularmente preferible 0,1-10% del emulsionante E1.

- 20 En una forma de realización, estas preparaciones acuosas de resina epóxica contienen - respecto de todo el sistema - adicionalmente 0,1-50 % en peso de otro emulsionante E2 de resina epóxica, diferente de E1. E2 es preferentemente un producto de reacción de un diol, con un peso molecular promedio en el rango de 200 a 20000, el cual se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polímeros en bloque de EO/PO, y diglicidiléter de bisfenol-A. Se prefiere emplear el emulsionante E2 en concentraciones de 0,5-20 %, particularmente preferible en concentraciones de 0,5-10%.

En una forma muy particularmente preferida de realización estas preparaciones acuosas de resina epóxica contienen como combinación emulsionante E1/E2 una mezcla de las sustancias mencionadas en los ejemplos 1 y 2 o los ejemplos 1 y 3 (véase abajo).

- 30 En una forma preferida de realización las preparaciones acuosas de resina epóxica de acuerdo con la invención, principalmente aquellas que contienen la combinación emulsionante E1/E2, presentan las siguientes propiedades:

- Viscosidad Brookfield \leq 2000 mPas (a 25°C);

- Tamaño de partícula \leq 1 μ m

- Contenido de sólidos: aproximadamente 65%

- 35 • Estabilidad al almacenamiento \geq 6 meses

- Estabilidad al congelamiento – descongelamiento \geq 3 ciclos

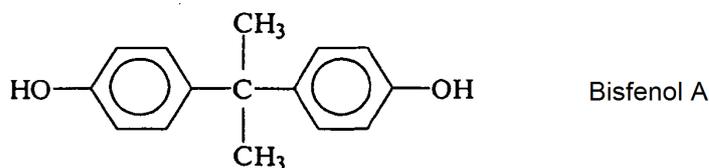
Las resinas epóxicas (a emulsificarse)

- 40 Las resinas epóxicas H a emplearse en el contexto de la presente invención, las cuales son sustancias a emulsionarse o dispersarse en agua, tal como ya se había mencionado, no están restringidas per se según su naturaleza, aparte de que se excluyen resinas epóxicas que se auto-emulsionan o auto-dispersan ellas mismas en agua a 20 °C (puesto que no necesitan de emulsionante alguno).

- 45 Las resinas epóxicas H son principalmente poliepóxidos que no se auto-emulsionan o se auto-dispersan ellos mismos en agua, que tienen en promedio, al menos, dos grupos epóxicos por molécula. Estos compuestos epóxicos pueden ser aquí tanto saturados como también insaturados, así como alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos y también pueden tener grupos hidroxilo. Además pueden contener tales sustituyentes que no provocan reacciones secundarias entorpecedoras en las condiciones de mezcla y reacción, como por ejemplo

5 sustituyentes alquilo o arilo, grupos de éter y similares. Preferentemente estos compuestos epóxicos son poli(glicidiléteres) a base de alcoholes polihídricos, preferentemente bihídricos, fenoles, productos de hidrogenación de estos fenoles y/o de novolacas (productos de reacción de fenoles mono- o polihídricos con aldehídos, principalmente formaldehído en presencia de catalizadores ácidos). Los pesos equivalentes de epóxido (EEW) de estos Compuestos epóxicos se encuentran preferentemente entre 100 y 2000, principalmente entre 170 y 250. El peso equivalente de epóxido de una sustancia se define en tal caso como aquella cantidad de la sustancia (en gramos) que contiene 1 mol de anillos oxirano.

10 Como fenoles polihídricos se consideran preferentemente los siguientes compuestos: resorcinol, hidroquinona, 2,2-A-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), mezclas de isómeros del dihidroxidifenilmetano (bisfenol F), tetrabromobisfenol A, 4,4'-dihidroxi-difenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3-dimetildifenilpropano, 4,4'-dihidroxi-difenilo, 4,4'-dihidroxi-benzofenol, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-etano, bis-(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano, bis-(4-hidroxifenil)-metano, bis-(4-hidroxifenil)-éter, bis-(4-hidroxifenil)-sulfona, entre otros, así como los productos de cloración y bromación de los compuestos previamente mencionados; bisfenol A se prefiere en este caso de manera particularmente preferida



15 También son adecuados los poli(glicidiléteres) de alcoholes polihídricos como resinas epóxicas H. Como ejemplos de alcoholes polihídricos de este tipo pueden mencionarse etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, polioxipropilenglicoles (n = 1 - 20), 1,3-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,2,6-hexantriol, glicerina, isosorbide y bis-(4-hidroxiciclohexil)-2,2-propano.

20 También pueden emplearse poli(glicidiléteres) de ácidos policarboxílicos como resinas epóxicas H, que se obtienen por reacción de epiclorhidrina o compuestos epóxicos similares con un ácido policarboxílico alifático, cicloalifático o aromático, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 2,6-naftalindicarboxílico y ácido linolénico dimerizado. Ejemplos son adipato de diglicilo, ftalato de diglicidilo y hexahidroftalato de diglicidilo.

También pueden usarse mezclas de varias resinas epóxicas.

25 Por lo demás, pueden emplearse tanto resinas epóxicas sólidas a 20 °C, como también resinas epóxicas líquidas a 20 °C. Las resinas epóxicas líquidas son principalm ente aquellas que a 20 °C tienen una viscosidad Brookfield en el rango de 500 a 20000 mPas.

En una forma particularmente preferida de realización se emplean resinas epóxicas H líquidas que tienen un peso molecular promedio en el rango de 340 a 400 y principalmente 370 a 385.

30 Preparación de emulsiones / dispersiones acuosas

35 La preparación de emulsiones o dispersiones acuosas de resinas epóxicas usando los emulsionantes E1 o una mezcla de emulsionantes E1/E2, puede efectuarse mediante puede efectuarse de acuerdo con todos los métodos conocidos per se para el experto en la materia. De esta manera, en la literatura especializada y en la de patentes se encuentran innumerables ejemplos de métodos de emulsión. La siguiente bibliografía demuestra a manera de ejemplo la amplitud de los métodos posibles:

- E.M. Michalski/ M. Ehreiser, Farbe & Lack 8/2006, páginas 22-26
- EP 0941286, Ejemplos 5-11
- Hoja de datos técnicos del producto "Disponil ® 23", fórmula guía (Cognis GmbH)

Ejemplos

40 Abreviaturas:

EEW = peso equivalente de epóxido (Epoxy Equivalent Weight)

rpm = revoluciones por minuto

Sustancias usadas:

Polyglykol M2000S: producto comercial de la empresa Clariant

ZP: glicidiléter de pentaeritritol-5,5PO (producto de adición de 5,5 mol de óxido de propileno a 1 mol de pentaeritritol)

5 Anchor 1040: catalizador, BF₃-Aminkomplex, empresa Air-products

Pluronic PE 6800 polímero en bloques de EO/PO, producto comercial de la empresa BASF

Diglicidiléter de bisfenol A: "DER 331", producto comercial de la empresa DOW

Pluronic F 88: polímero en bloques de EO/PO, producto comercial de la empresa BASF

Ejemplo 1: emulsionante reactivo A:

10 En un matraz de cuatro bocas de 1 L, equipado con mezclador, termómetro, condensador de reflujo y purgado con N₂ se pesaron 330 g (0,1681 mol) de poliglicol M2000S y 110g (0,4950 equivalentes de epóxido) de ZP y se fundió calentando mediante baño de aceite. Al material fundido se adicionaron a 104°C, revolviendo, 2,1 g de Anchor 1040 y se calentó la mezcla a 130-133°C. Después de 5 horas de tiempo de reacción a la temperatura indicada se determinó un número de epóxido de 1,19% de oxígeno de epóxido y un EEW de 1344,5g/equivalente y el contenido
15 del matraz se enfrió a aproximadamente 70°C y se se scargó.

Se obtuvieron 431,8 g de un material fundido ligeramente turbio, de color amarillo claro, que se solidificó a temperatura ambiente.

Ejemplo 2: Emulsionante reactivo B:

20 En un matraz de cuatro bocas de 1 L, equipado con mezclador, termómetro, condensador de reflujo y purgado con N₂ se pesaron 297,1g (0,0354 mol) de Pluronic PE 6800 y 200,9g (0,5259 mol) de diglicidiléter de bisfenol A y se fundió calentando mediante baño de aceite. Al material fundido homogeneizado se adicionaron revolviendo, a 106°C, 4,0 g de Anchor 1040 y se calentó la mezcla a 140°C. Después de 3 horas de tiempo de reacción a la temperatura indicada se determinó un número de epóxido de 2,78% de oxígeno de epóxido y el contenido del matraz se enfrió a 130°C. Al alcanzar la temperatura se adicionaron rápidamente otros 502 g de diglicidiléter de
25 bisfenol A y después de entremezclar minuciosamente y de enfriar a aproximadamente 70°C, se descarga el producto. Se obtuvieron 975,0 g de un líquido ostensiblemente turbio, viscoso, de color amarillo claro, que se solidificó a temperatura ambiente.

Ejemplo 3: Emulsionante reactivo C

30 En un matraz de cuatro bocas de 1 L, equipado con mezclador, termómetro, condensador de reflujo y purgado con N₂ se pesaron 297,1g (0,0354 mol) de Pluronic F 88 y 200,9g (0,5259 mol) de diglicidiléter de bisfenol A y se fundió calentando mediante baño de aceite. Al material fundido homogeneizado se adicionaron, revolviendo, a 109 °C, 2,0 g de Anchor 1040 y la mezcla se calentó a 130 °C. Después de 3 horas de tiempo de reacción a la temperatura indicada se determinó un número de epóxido de 2,93% de oxígeno de epóxido y el contenido del matraz se enfrió a
35 102 °C. Al alcanzar la temperatura se adicionaron rápidamente otros 500g de diglicidiléter de bisfenol A y después de entremezclarse minuciosamente y de enfriarse a aproximadamente 70°C, se descargó el producto. Se obtuvieron 970,3 g de un líquido ligeramente turbio, viscoso, de color amarillo claro, que se solidificó a temperatura ambiente.

Ejemplo 4: Emulsionante reactivo D

40 En un matraz de cuatro bocas de 1 L, equipado con mezclador, termómetro, condensador de reflujo y purgado con N₂, se pesaron 330 g (0,1681 mol) de poliglicol M2000S y 128,7g (0,4942 equivalentes de epóxido) de ZP y se fundieron calentando por medio de un baño de aceite. Al material fundido homogeneizado se adicionaron a 81 °C, revolviendo, 1,8g de Anchor 1040 y la mezcla se calentó a 130-133°C. En el curso de la reacción se dosificaron en total 1,0 g de Anchor1040 en 4 porciones. Después de 16 horas de tiempo de reacción a la temperatura indicada se determinó un número de epóxido de 0,97% de oxígeno de epóxido y un EEW de 1649g/equivalente y el contenido del matraz se enfrió a aproximadamente 70°C y se se scargó.

45 Se obtuvieron 443,4g de un material fundido ligeramente turbio, rojo-marrón, que se solidificó a temperatura ambiente.

Ejemplo 5: Preparación de la emulsión:

En un vaso de aluminio con 250 ml de volumen se pesaron 80g (0,2094mol) de diglicidiléter de bisfenol A y 20 g (0,0107 de equivalente de epóxido) del emulsionante reactivo D descrito en el ejemplo 4 y se homogeneizó (etapa de revuelta 1-2) por medio de un mezclador Pendraulik, equipado con un disco dentado dispersor de 38 mm.

5 Después de una homogeneización completa se adicionaron a porciones 20 g de agua desalinizada completamente mediante un gotero mientras se revolvió (etapa 1). Aquí se generó primero una emulsión agua/aceite que luego se invirtió rápidamente en emulsión aceite en agua. Una vez efectuada la inversión de fases se dispersó por 20 min en la etapa de revuelta 4, luego se adicionaron lentamente durante un lapso de tiempo de 1h, 60 g de agua con ayuda de un embudo gotero. Se obtuvieron 172 g de una emulsión blanca, muy fluida, con un EEW de 410 g / equivalente,

10 con una viscosidad de 70 mPas (Brookfield, 25°C, husillo 31, 50 rpm) y un tamaño de partícula promedio de 718 nm (Coulter LS 13-320, láser-dispersión de luz).

Ejemplo 6: Preparación de la emulsión:

En un reactor de 2 L de laboratorio con esmerilados planos, equipado con mezclador, condensador de reflujo, embudo gotero, termómetro y calentamiento por aceite, se pesaron 500g (1,3089 mol) de diglicidiléter de bisfenol A,

15 62,5g (0,0379 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo A descrito en el ejemplo 1 y 62,5g (0,2208 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo B descrito en el ejemplo 2. Los componentes se calentaron revolviéndose a 50°C y se homogeneizaron por 60 min, luego se enfriaron a 35°C. Se adicionaron 125,0 g de agua completamente desalinizada en 7 min por medio de un embudo gotero. En tal caso se formó primero una emulsión agua en aceite la cual se invirtió inmediatamente en una emulsión aceite/agua durante la homogeneización. La emulsión formada de esta manera se homogeneizó por 20 min con velocidad de revuelta máxima, luego se diluyó lentamente (aproximadamente por 1,5h) con un total de 183 g de agua completamente desalinizada. Después de otra homogeneización (aproximadamente 1h) se descargó a través de un tamiz rápida ED de 1000 µm. Se obtuvieron 892,8 g de una emulsión blanca, ligeramente viscosa, con un EEW (peso de equivalente de epóxido) de

20 316,2 y una viscosidad (Brookfield, 25°C, husillo 31, 50 rpm) de 1930 mPas y un tamaño de partícula promedio de

25 538 nm (Coulter LS 13-320, láser-dispersión de luz).

Ejemplo 7: Preparación de la emulsión

En un reactor de 1 L de laboratorio con esmerilados planos, equipado con mezclador, condensador de reflujo, embudo gotero, termómetro y calentamiento por baño de aceite se pesaron 364,0 g (0,9529mol) de diglicidiléter de bisfenol A, 24,0 g (0,0833 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo B descrito en el ejemplo 2 y 12,0 g

30 (0,0088 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo A descrito en el ejemplo 1 y se calentó revolviendo a 60°C. Luego se desconectó el mezclador y se adicionaron rápidamente 44,0 g de agua completamente desalinizada. Después de conectar nuevamente el mezclador se obtuvo inmediatamente una emulsión aceite en agua, en cuyo caso la temperatura cayó a 53 °C. La emulsión se revolvió por 30 min a 400 rpm y a continuación se diluyó lentamente con 171,7 g de agua completamente desalinizada por un lapso de tiempo de aproximadamente 1,5 h. La temperatura cayó en este caso de 46°C a 38°C.

35

La emulsión terminada se homogeneizó por 2 h a 38-33°C y se descargó a través de un tamiz rápido ED de 1000 µm. Se obtuvieron 572,8 g de una emulsión blanca, ligeramente viscosa con un EEW de 304,6 eq/g así como una viscosidad (Brookfield, 25°C, husillo 31, 50 rpm) de 1510 mPas y un tamaño de partícula promedio de 722 nm (Coulter LS 13-320, láser- dispersión de luz).

Ejemplo 8: Preparación de la emulsión

En un reactor de 1 L de laboratorio con esmerilados planos, equipado con mezclador, condensador de reflujo, embudo gotero, termómetro y calentamiento por baño de aceite se pesaron 340,0 g (0,8901mol) de diglicidiléter de bisfenol A, 40,0 g (0,1434 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo B descrito en el ejemplo 3 y 20,0g

45 (0,0139 equivalentes de epóxido) del emulsionante reactivo A descrito en el ejemplo 1 y se calentó 60°C revolviendo. Luego se desconectó el mezclador y se adicionaron rápidamente 48,0 g de agua completamente desalinizada. Después de reconectar el mezclador se obtuvo inmediatamente una emulsión aceite / agua, en cuyo caso la temperatura cayó a 52°C. La emulsión se revolvió por 30 min a 400 rpm y a continuación se diluyó lentamente con 167,7 g de agua completamente desalinizada por un lapso de tiempo de aproximadamente 1,5h. La temperatura cayó en tal caso de 52°C a 35°C. La emulsión preparada se homogeneizó calentando ligeramente por

50 1h a 35-50°C y después de 2h de reposo a 50°C se descargó a través de un tamiz rápido ED de 1000 µm. Se obtuvieron 573,6 g de una emulsión blanca, ligeramente viscosa, con un EEW de 312,6 eq/g y una viscosidad (Brookfield, 25°C, husillo 31, 50 rpm) de 628 mPas y un tamaño de partícula promedio de 490 nm (Coulter LS 13-320, láser – dispersión de luz).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuestos E1, que pueden obtenerse haciendo reaccionar (a) 1 mol de un poliol con al menos tres grupos OH, seleccionado del grupo de pentaeritritol y trimetilolpropano, con 1 a 100 mol de óxido de propileno o con 1 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, la cual contiene al menos 65 mol% de óxido de propileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno - para obtener un producto intermedio Z1, (b) haciendo reaccionar el producto intermedio Z1 con epíclorhidrina, con la condición de que reaccionen en promedio al menos dos de los grupos OH presentes en Z1, en cuyo caso se genera un producto intermedio Z2, (c) haciendo reaccionar el producto intermedio Z2 con un producto de adición de 10 a 100 mol de óxido de etileno o 10 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, la cual contiene al menos 65 mol% de óxido de etileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno -, a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 22 átomos de C, con la condición de que reaccione en promedio al menos una función epóxica del producto intermedio Z2 y se conserve en promedio al menos una función epóxica proveniente del producto intermedio Z2.
- 10
- 15 2. Uso de compuestos E1, que pueden obtenerse haciendo reaccionar (a) 1 mol de en poliol con al menos tres grupos OH, seleccionado del grupo de pentaeritritol y trimetilolpropano, con 1 a 100 mol de óxido de propileno o con 1 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, la cual contiene al menos 65 mol% de óxido de propileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno -, para obtener un producto intermedio Z1, (b) haciendo reaccionar el producto intermedio Z1 con epíclorhidrina, con la condición de que reaccionen en promedio al menos dos de los grupos OH presentes en Z1, en cuyo caso se genera un producto intermedio Z2, (c) haciendo reaccionar el producto intermedio Z2 con un producto de adición de 10 a 100 mol de óxido de etileno o 10 a 100 mol de una mezcla de óxido de etileno y de propileno, la cual contiene al menos 65 mol% de óxido de etileno - respecto de la suma de óxido de etileno y de propileno -, a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 22 átomos de C, con la condición de que reaccione en promedio al menos una función epóxica del producto intermedio Z2 y se conserve en promedio al menos una función epóxica proveniente del producto intermedio Z2, como emulsionante para resinas epóxicas, adecuadas para la preparación de emulsiones o dispersiones acuosas de resinas epóxicas.
- 20
- 25 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, en cuyo caso, al preparar los compuestos E1 en el paso (a), se emplea exclusivamente óxido de propileno.
- 30 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 2 o 3, en cuyo caso, al preparar los compuestos E1 en el paso (a), se emplea exclusivamente óxido de propileno, con la condición de que 1 mol del poliol reaccione con 3 a 20 mol de óxido de propileno.
- 35 5. Uso según una de las reivindicaciones 2 a 4, en cuyo caso, al preparar los compuestos E1 en el paso (c), el producto intermedio Z2 reacciona con un producto de adición de 10 a 50 mol de óxido de etileno a 1 mol de un monoalcohol con 1 a 4 átomos de C.
6. Mezclas de emulsionante que se componen de 1-99 % en peso del emulsionante de resina epóxica E1 de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5 y 1-99 % en peso de otro emulsionante E2 de resina epóxica, diferente de E1.
- 40 7. Mezclas de emulsionante de acuerdo con la reivindicación 6, en cuyo caso el emulsionante E2 de resina epóxica es un producto de reacción de un diol, con un peso molecular promedio en el rango de 200 a 20000, el cual se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polímeros en bloques de EO/PO, y diglicidiléter de bisfenol A.
- 45 8. Preparaciones acuosas de resina epóxica en forma de una emulsión o dispersión de una o varias resinas epóxicas en agua las cuales contienen - cada una respecto de todo el sistema - 1 a 70 % en peso de una resinas epóxicas y 0,1 a 50% del emulsionante E1 de resina epóxica de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 5.
9. Preparaciones acuosas de resina epóxica de acuerdo con la reivindicación 8, en cuyo caso están contenidos adicionalmente 0,1-50 % en peso - respecto de todo el sistema - de otro emulsionante E2 de resina epóxica, diferente de E1.
10. Preparación acuosa de resina epóxica de acuerdo con la reivindicación 9, en cuyo caso el emulsionante E2 de resina epóxica es un producto de reacción de un diol, con un peso molecular promedio en el rango de 200 a 20000, el cual se selecciona del grupo de los polietilenglicoles, polipropilenglicoles y polímeros en bloques de EO/PO, y diglicidiléter de bisfenol A.