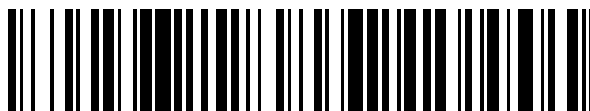


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 373**

51 Int. Cl.:

C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/54 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2011 PCT/US2011/062186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.06.2012 WO12082342**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2011 E 11849665 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 2652039**

54 Título: **Sistemas epoxídicos y sistemas poliméricos de amina mejorados y métodos para elaborarlos**

30 Prioridad:

13.12.2010 US 996709

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

10.07.2020

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)
Avenue Jean Monnet 1
1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**CORLEY, LARRY STEVEN;
HITE, JERRY R. y
ELMORE, JIM D.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 773 373 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

Sistemas epoxídicos y sistemas poliméricos de amina mejorados y métodos para elaborarlos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a tensioactivos y dispersiones acuosas de resinas epoxídicas. En un aspecto, la invención se refiere a tensioactivos con funcionalidad amina mejorados y a tensioactivos con funcionalidad epoxi mejorados preparados mediante reacción de una composición epoxídica y una composición de amina formadas a partir de una combinación de polioxialquileno-poliol.

Antecedentes de la invención

10 Se han conocido dispersiones acuosas de resinas epoxídicas durante muchos años. Sin embargo, el rendimiento de estas dispersiones como elementos de recubrimientos se ha considerado inferior a sus homólogos a base de disolvente. Se sabe que los tensioactivos empleados para hacer que el componente epoxídico pueda emulsionarse, tales como etoxilatos de nonilfenol, poli(oxietileno)etanolos iniciados por alquilfenol, poli(oxipropileno)-poli(oxietileno)etanolos iniciados por alquilfenol, y copolímeros de bloque que contienen un bloque de poli(oxipropileno) interno y dos bloques de poli(oxietileno)etanol externos migran fácilmente a las superficies de contacto donde, se especula, afectan de manera perjudicial al rendimiento de la película.

15 El documento US 2004/063901 da a conocer un tensioactivo con funcionalidad epoxi formado a partir de la reacción de un epóxido con una composición de amidoamina que comprende el producto de reacción de compuestos de poliamina primaria con una composición de ácido policarboxílico de polioxialquileno-poliéter a una razón en peso equivalente correspondiente de al menos 4,0:1.

20 Además, ya que las dispersiones acuosas de resinas epoxídicas se han usado más ampliamente en la industria, se requieren propiedades de manejo mejoradas tales como estabilidad de almacenamiento. La estabilidad de almacenamiento de muchas dispersiones epoxídicas a base de agua se degrada a lo largo del tiempo debido a la presencia de átomos de nitrógeno de amina en las moléculas de tensioactivo. A medida que el pH de dispersiones a base de agua aumenta por encima de 9,8, la estabilidad de almacenamiento ya no puede medirse en años, sino que más bien se mide en meses.

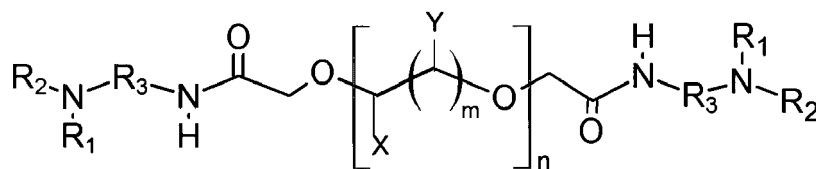
25 También sería deseable disminuir el tamaño de partícula de los sólidos, o disminuir la cantidad de tensioactivo requerida a un nivel de sólidos dado, o para dispersar sólidos a un tamaño de partícula dado usando menos tensioactivo. A menudo, una mayor cantidad de tensioactivo necesaria para disminuir el tamaño de partícula y dispersar eficazmente los sólidos en agua conduce a pH aumentado y estabilidad de almacenamiento reducida. Disminuir el nivel de tensioactivo para controlar el pH provoca un aumento del tamaño de partícula.

30 Por tanto, existe la necesidad de formar tensioactivos mejorados para formar dispersiones acuosas de resinas epoxídicas.

Sumario de la invención

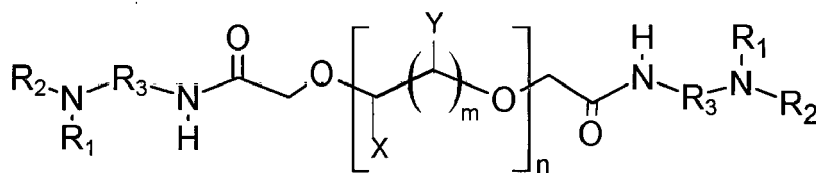
35 Las realizaciones de la invención se refieren a tensioactivos para su uso en dispersiones acuosas de resinas epoxídicas y para su uso en composiciones poliméricas de amina. Los tensioactivos pueden modificarse además funcionalmente para su uso como agentes de curado en composiciones epoxídicas. En un aspecto, la invención se refiere a tensioactivos con funcionalidad epoxi mejorados preparados mediante reacción de una composición epoxídica y una composición de amidoamina formadas a partir de una combinación de polioxialquileno-poliol terminados en ácido.

40 En un aspecto de la invención, se proporciona una composición de amidoamina, que incluye un producto reactivo de una composición de polioxialquileno terminado en ácido de dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido, con diferente peso molecular, en la que la composición de polioxialquileno terminado en ácido tiene una polidispersidad de 1,1 o más y los dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido tienen desde el 50% hasta el 100% de grupos terminales carboxílicos oxidados a partir de grupos terminales hidroxilo y un compuesto de diamina que comprende un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria o un grupo sustituyente amina secundaria, en la que el producto de reacción comprende un compuesto de amidoamina que tiene la fórmula de:



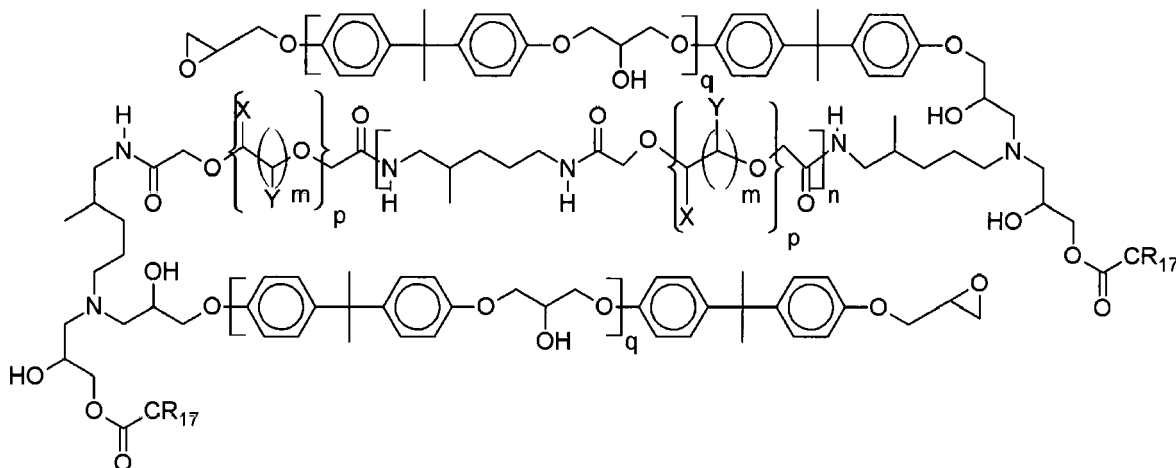
en la que cada uno de R₁ y R₂ comprende un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, comprendiendo al menos uno de R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno, R₃ es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, n es un número promedio desde 18 hasta 500, X es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos, e Y es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona un método para formar una composición de amidoamina que incluye proporcionar una composición de polioxialquileo terminado en ácido de dos o más compuestos de polioxialquileo-poliol terminados en ácido, en la que la composición de polioxialquileo terminado en ácido tiene una polidispersidad de 1,1 o más y los dos o más compuestos de polioxialquileo-poliol terminados en ácido tienen desde el 50% hasta el 100% de grupos terminales carboxílicos oxidados a partir de grupos terminales hidroxilo, proporcionando un compuesto de diamina que comprende un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria o un grupo sustituyente amina secundaria, y haciendo reaccionar la composición de polioxialquileo terminado en ácido y el primer compuesto de diamina para formar un producto de reacción, en la que el producto de reacción comprende un compuesto de amidoamina que tiene la fórmula de:



en la que cada uno de R₁ y R₂ comprende un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, comprendiendo al menos uno de R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno, R₃ es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, n es un número promedio desde 18 hasta 500, X es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos, e Y es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos.

En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición epoxídica que incluye un producto de reacción preparado haciendo reaccionar un componente epoxídico y una composición de amidoamina, en la que el producto de reacción comprende un tensioactivo con funcionalidad epoxi que tiene la estructura:



, y m es desde 1 hasta 11, n es desde 1 hasta 3, q es desde 0 hasta 8, p es desde 18 hasta 500, X es un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo,

subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos, y cada Y es un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos, y R₁₇ puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, y subconjuntos y combinaciones de los mismos.

5 **Breve descripción del dibujo**

Los expertos en la técnica apreciarán fácilmente las ventajas y los aspectos adicionales de la divulgación, ya que se entienden mejor por referencia a la siguiente descripción detallada cuando se considera junto con el dibujo adjunto en el que como caracteres de referencia se designan elementos parecidos o similares a lo largo de varias figuras del dibujo y en el que:

10 La figura 1 es un gráfico que ilustra la estabilidad del tamaño de partícula de dispersión epoxídica a 25°C para dispersiones epoxídicas formadas con el material y el procedimiento descritos en el presente documento en comparación con las dispersiones epoxídicas de la técnica anterior.

Descripción detallada de la invención

15 Las realizaciones de la invención se refieren a tensioactivos para su uso en dispersiones acuosas de resinas epoxídicas y para su uso en composiciones poliméricas de amina. Los tensioactivos pueden modificarse funcionalmente para su uso como agentes de curado en composiciones epoxídicas. En un aspecto, la invención se refiere a tensioactivos con funcionalidad epoxi mejorados preparados mediante reacción de una composición epoxídica y una composición de amidoamina formadas a partir de una combinación de polioxialquileno-poliol

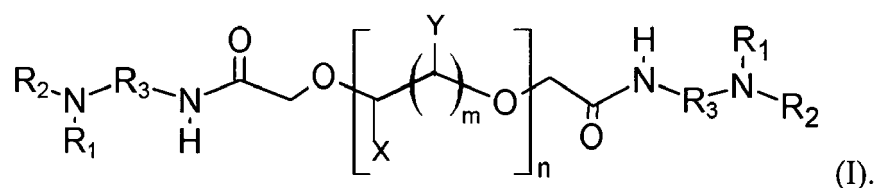
20 Algunas realizaciones de la invención se refieren a la formación de tensioactivos a partir de combinaciones de dos o más compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminados en ácido (también conocidos como polioxialquileno-poliol oxidados y polioxialquilenos carboxilados) que tienen diferentes pesos moleculares. Un tensioactivo puede ser un protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina elaborado a partir de la combinación de compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido. Los tensioactivos de polioxialquileno funcionalizados con poliamidoamina se hacen reaccionar entonces para formar tensioactivos con funcionalidad epoxi, que pueden formarse por separado o *in situ* con una resina epoxídica. Los tensioactivos con funcionalidad epoxi pueden usarse para formar dispersiones epoxídicas acuosas. Los tensioactivos con funcionalidad epoxi también pueden hacerse reaccionar además para formar tensioactivos terminados en amina, tensioactivos terminados en amina que pueden usarse para dispersiones poliméricas de amina acuosas o como agentes de curado para composiciones epoxídicas. Pueden elaborarse recubrimientos termoestables y formulaciones de apresto de fibras a partir de las dispersiones descritas en el presente documento.

35 Se descubrió de manera sorprendente e inesperada que las combinaciones de polioxialquileno-poliol parcialmente oxidados de peso molecular diferente proporcionan tensioactivos reactivos superiores inesperados para emulsionar polímeros con funcionalidad epoxi y con funcionalidad amina en dispersiones de "resina en agua". Las propiedades superiores observadas incluyeron un tamaño de partícula reducido y una vida útil de almacenamiento mejorada con un contenido de sustancias no volátiles (mayor) mejorado y dispersiones de polímero epoxídico de viscosidad (menor) mejoradas.

40 En un aspecto de la invención, se forma una composición de amidoamina del protensioactivo descrito en el presente documento a partir de un producto reactivo de una composición que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido de dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido que tienen una polidispersidad combinada de 1,1 o más, oxidándose los compuestos de polioxialquileno-poliol de desde el 50% hasta el 100% de conversión de grupo hidroxilo a grupo carboxilo, y un compuesto de diamina que comprende un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria o un grupo sustituyente amina secundaria.

45 Fabricación de una composición y un compuesto de amidoamina

En un aspecto, un compuesto de amidoamina, tal como un protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina (también denominado en el presente documento protensioactivo de amidoamina) que se forma mediante los procedimientos descritos en el presente documento puede tener la fórmula de:



50 R₁ es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un sustituyente alifático ramificado

o lineal, un sustituyente cicloalifático, un sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono. R_2 es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un sustituyente alifático ramificado o lineal, un sustituyente cicloalifático, un sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, comprendiendo al menos uno de R_1 y R_2 un átomo de hidrógeno. R_3 es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, m puede ser 1, 2 ó 3, y n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500. Para las unidades de repetición, x puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos. Y puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos. Los oxialquilenos pueden polimerizarse al azar o en bloque.

El protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina de fórmula (I) pueden tener un índice de amina de desde 8 hasta 30, tal como desde 12 hasta 24, por ejemplo, desde 14 hasta 18. El protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina puede ser hidrófilo.

El protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina de fórmula (I) puede tener un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 200 hasta 22.000, tal como de desde 2.000 hasta 12.000, por ejemplo, desde 4.000 hasta 10.000. El peso molecular promedio en número (M_n) puede ser desde 180 hasta 20.000, tal como desde 1.800 hasta 11.000, por ejemplo, de 3.000 a 8.000. El peso molecular promedio en número (nominal) representa el peso total del polímero dividido por el número total de moléculas en el peso total.

De manera adicional, la distribución de peso molecular puede abordarse además con respecto a un peso molecular promedio Z (M_z) y un peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) tal como entiende comúnmente un experto en la técnica con respecto al análisis de distribución de peso molecular. El peso molecular promedio Z (M_z) puede ser desde 300 hasta 30.000, tal como desde 3.000 hasta 20.000, por ejemplo, de 5.000 a 14.000. El peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) puede ser desde 400 hasta 40.000, tal como desde 4.000 hasta 27.000, por ejemplo, desde 6.500 hasta 19.000.

En un aspecto, el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina puede formarse a partir de dos o más compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido (también conocidos como polioxialquileno-poliol oxidado y polioxialquilenos carboxilados) que tienen diferentes pesos moleculares que se hacen reaccionar con al menos una diamina tal como se describe en el presente documento.

El al menos un compuesto de diamina puede incluir un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria o un grupo sustituyente amina secundaria. La reacción puede producirse con o sin un exceso de diamina, incluyendo una razón equivalente de amina con respecto a ácido de desde 12:1 hasta 2:3.

Alternativamente, el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina puede formarse a partir de un compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido que se ha hecho reaccionar con al menos una diamina. El compuesto de al menos una diamina puede incluir un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina secundaria. La reacción puede producirse con un exceso de diamina, incluyendo una razón equivalente de amina con respecto a ácido de desde 3:1 hasta 1:2.

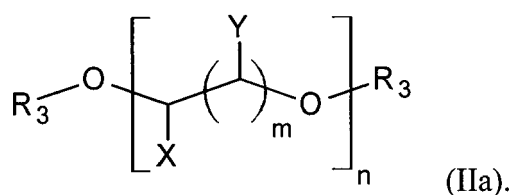
En una realización del protensioactivo, el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina puede formarse a partir de una combinación de dos o más compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido que tienen diferentes pesos moleculares tal como se describe en el presente documento que se hacen reaccionar con la al menos una diamina. Por ejemplo, una combinación de un primer compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido y un segundo compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido que tiene un peso molecular mayor que el peso molecular del primer compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido, compuestos que se hacen reaccionar con la al menos una diamina. La reacción puede producirse con una razón equivalente de amina con respecto a ácido de desde 12:1 hasta 1:2.

En otro aspecto, el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina puede formarse formando por separado amidoaminas a partir de dos o más compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido y combinando entonces los productos de las reacciones en una combinación de protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina. Cada reacción puede ser con al menos una diamina tal como se describe en el presente documento y cada reacción puede tener la misma diamina o diferente. Cada una de las reacciones puede realizarse con el procedimiento descrito en el presente documento y puede producirse con una razón equivalente de amina con respecto a ácido de desde 12:1 hasta 1:2.

Una realización de la composición de protensioactivo implica la formación de una mezcla de amidoamina a partir de una combinación de dos compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido juntos en una razón

de combinación de desde 3:17 hasta 17:3, tal como una razón de combinación de 11:9, de un polioxialquileno-poliol terminado en ácido de primer peso molecular con un polioxialquileno-poliol terminado en ácido de segundo peso molecular. Alternativamente, la combinación puede ser desde el 15% en peso hasta el 85% en peso, por ejemplo, el 45%, de un polioxialquileno-poliol terminado en ácido de primer peso molecular y desde el 85% en peso hasta el 15% en peso, por ejemplo, el 55%, de un polioxialquileno-poliol terminado en ácido de segundo peso molecular. El segundo compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido tiene un peso molecular mayor que el peso molecular del primer compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido. El polioxialquileno-poliol terminado en ácido de primer peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso de desde 200 hasta 5.000, tal como desde 2.000 hasta 5.000 tal como se describe a continuación, y el polioxialquileno-poliol terminado en ácido de segundo peso molecular puede tener un peso molecular promedio en peso de desde más de 4.000 hasta 16.000 tal como se describe a continuación.

Los compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido pueden tener la fórmula:



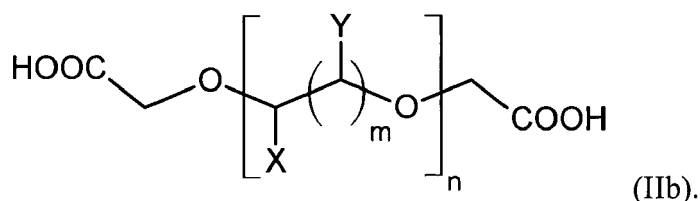
R_3 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y el grupo sustituyente de hidrocarburo tiene un grupo hidroxilo terminal o un grupo carboxilo terminal. Para las unidades de repetición, m puede ser desde 1-11 y n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500 para cada uno de los respectivos compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido. X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo o un grupo sustituyente hidroximetilo. Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo o un grupo sustituyente hidroximetilo. Los compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido pueden ser polímeros al azar o de bloque. Los compuestos que contienen polioxialquileno-poliol pueden tener desde el 50% hasta el 100%, tal como desde el 70% hasta el 95%, de los grupos terminales hidroxilo oxidados para formar los grupos sustituyentes terminados en ácido (grupos terminales ácido carboxílico/grupos terminales carboxilo).

El peso molecular promedio en peso (M_w) del compuesto que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido de fórmula (IIa) puede ser desde 200 hasta 22.000, tal como desde 2.000 hasta 10.000, por ejemplo, de 4.000 a 10.000. El peso molecular promedio en número (M_n) puede ser desde 180 hasta 20.000, tal como desde 1.800 hasta 11.000, por ejemplo, de 3.000 a 8.000. El peso molecular promedio en número (nominal) representa el peso total del polímero dividido por los números de moles totales de moléculas que contiene el polímero.

De manera adicional, la distribución de peso molecular puede abordarse además con respecto a un peso molecular promedio Z (M_z) y un peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) tal como entiende comúnmente un experto en la técnica con respecto al análisis de distribución de peso molecular. El peso molecular promedio Z (M_z) puede ser desde 300 hasta 30.000, tal como desde 3.000 hasta 20.000, por ejemplo, de 5.000 a 14.000. El peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) puede ser desde 400 hasta 40.000, tal como desde 4.000 hasta 27.000, por ejemplo, desde 6.500 hasta 19.000.

Para una composición combinada de dos o más compuestos que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido, la composición puede tener una polidispersidad de más de 1,1. En un aspecto, una composición de este tipo puede tener una polidispersidad desde 1,15 hasta 5, tal como desde 1,22 hasta 1,70. La polidispersidad se calcula mediante la división del peso molecular promedio en peso (M_w) entre el peso molecular promedio en número (M_n).

Los ejemplos de compuestos adecuados que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácido incluyen polioxietilenglicoles terminados en ácido, polipropilenglicoles terminados en ácido, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, cada uno de los dos o más compuestos que contienen polioxietilenglicol terminado en ácido pueden tener la fórmula:



n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500 para cada uno de los respectivos compuestos de

5 polioxialquilenglicol. Para las unidades de repetición, m puede ser desde 1-11 y n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500 para cada uno de los respectivos compuestos que contienen polioxietilenglicol terminado en ácido. X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo o un grupo sustituyente hidroximetilo. Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo o un grupo sustituyente hidroximetilo. Los compuestos que contienen polioxietilenglicol terminado en ácido pueden ser polímeros al azar o de bloque. Los compuestos que contienen polioxietilenglicol pueden tener desde el 50% hasta el 100%, tal como desde el 70% hasta el 95%, de los grupos terminales hidroxilo oxidados para formar los grupos terminales ácido carboxílico.

10 El peso molecular promedio en peso del compuesto que contiene polioxietilenglicol terminado en ácido de fórmula (IIb) puede ser desde 200 hasta 22.000, tal como desde 2.000 hasta 10.000, por ejemplo, de 4.000 a 10.000. El peso molecular promedio en número (M_n) puede ser desde 180 hasta 20.000, tal como desde 1.800 hasta 11.000, por ejemplo, de 3.000 a 8.000. El peso molecular promedio en número (nominal) representa el peso total del polímero dividido por los números de moles totales de moléculas que contiene el polímero.

15 De manera adicional, la distribución de peso molecular puede abordarse además con respecto a un peso molecular promedio Z (M_z) y un peso molecular promedio Z+1 (M_{z+1}) tal como entiende comúnmente un experto en la técnica con respecto al análisis de distribución de peso molecular. El peso molecular promedio Z (M_z) puede ser desde 300 hasta 30.000, tal como desde 3.000 hasta 20.000, por ejemplo, de 5.000 a 14.000. El peso molecular promedio Z+1 (M_{z+1}) puede ser desde 400 hasta 40.000, tal como desde 4.000 hasta 27.000, por ejemplo, desde 6.500 hasta 9.000.

20 En una realización, puede formarse una composición de los compuestos que contienen polioxialquilenglicol terminado en ácido oxidando una mezcla de dos o más compuestos de polioxialquilenol-poliol, tales como dos o más compuestos de polioxialquilenglicol. Alternativamente, puede formarse una composición de los compuestos que contienen polioxialquilenglicol terminado en ácido oxidando independientemente cada uno de dos o más compuestos de polioxialquilenol-poliol, tales como dos o más compuestos de polioxialquilenglicol, y combinando entonces los respectivos compuestos que contienen polioxialquilenol-poliol terminado en ácido en una composición.

25 O bien oxidados por separado y luego combinados o bien oxidados en combinación, la razón de combinación de dos compuestos de polioxialquilenol-poliol puede ser desde 3:17 hasta 17:3, tal como una razón de combinación de desde 4:1 hasta 1:4, por ejemplo 11:9, de un polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular con respecto a un polioxialquilenol-poliol de segundo peso molecular. Alternativamente, la razón de combinación puede representarse mediante un porcentaje en peso desde el 15% en peso hasta el 85% en peso, por ejemplo, el 45%, de un polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular y desde el 85% en peso hasta el 15% en peso, por ejemplo, el 55%, de un polioxialquilenol-poliol de segundo peso molecular. El segundo polioxialquilenol-poliol tiene un peso molecular mayor que el peso molecular del primer polioxialquilenol-poliol.

30 Algunos compuestos de polioxialquilenol-poliol pueden oxidarse o carboxilarse/acidificarse para formar compuestos que contienen polioxialquilenol-poliol terminado en ácido mediante oxidación de los polioxialquilenol-poliolos incluyendo, pero sin limitarse a, los procedimientos descritos en la patente estadounidense n.º 6.235.931

35 En una realización de un procedimiento de formación, se añade gas que contiene oxígeno al polioxialquilenol-poliol en presencia de un radical libre (por ejemplo, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinilo) y un ácido inorgánico (por ejemplo, ácido nítrico) en agua para oxidar los grupos hidroxilo a grupos ácido carboxílico. Si se desea polialquilenol-poliol terminado en diácido, sustancialmente todos los grupos alcohol se oxidan a grupos ácido carboxílico. Los compuestos que contienen polialquilenol-poliol terminado en ácido también pueden elaborarse mediante síntesis de éteres de Williamson en la que se hace reaccionar un polioxialquilenol-poliol con ácido cloroacético y/o ésteres en presencia de una base.

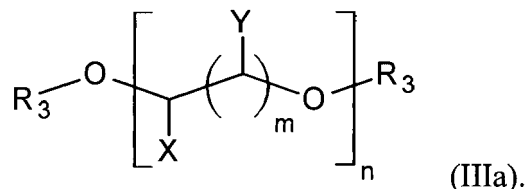
40 En una realización de las condiciones de reacción, la temperatura puede ser desde 20°C hasta 70°C, y a presiones en el intervalo de desde presión atmosférica hasta 100 psig. Tras la reacción, el agua y el ácido inorgánico restante se destila del reactor.

45 En una realización, la composición de dos compuestos que contienen polioxialquilenol-poliol terminado en ácido puede formarse oxidando una mezcla de compuestos de polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular y segundo peso molecular, tales como polioxietilenglicoles, que tienen diferentes pesos moleculares a una razón de combinación de desde 3:17 hasta 17:3, tal como una razón de combinación de 11:9, de un polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular con respecto a un polioxialquilenol-poliol de segundo peso molecular. El polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular puede tener un peso molecular de desde 200 hasta 5.000, y el polioxialquilenol-poliol de segundo peso molecular puede tener un peso molecular de desde más de 4.000 hasta 16.000. El polioxialquilenol-poliol de segundo peso molecular tiene un peso molecular mayor que el polioxialquilenol-poliol de primer peso molecular.

50 Los polioxialquilenol-poliolos descritos en el presente documento incluyen, y no se limitan a, polioxialquilenol-poliolos polimerizados por catalizador de metal alcalino y de cianuro de doble metal. Los polioxialquilenol-poliolos pueden autoiniciarse con agua, iniciarse con cualquier glicol, incluyendo, y sin limitarse a, dioles líquidos o glicerina, iniciarse

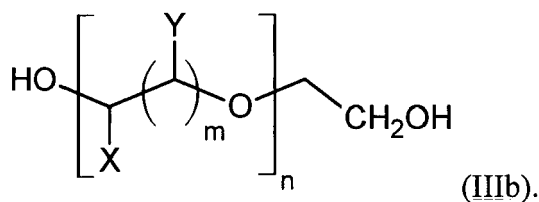
con bisfenoles, o iniciarse con otros compuestos orgánicos de hidrógeno activo incluyendo aminas primarias o secundarias.

Los ejemplos de compuestos de polialquileno-poliol adecuados pueden tener la fórmula:



- 5 R_3 puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y cada uno de los grupos sustituyentes de hidrocarburo pueden tener un grupo hidroxilo terminal. Para las unidades de repetición, m puede ser desde 1-11 y n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500 para cada uno de los compuestos de polioxilalquileno-poliol. X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, un grupo hidroxilo terminal, y subconjuntos y combinaciones de los mismos. Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, un grupo hidroxilo terminal, y subconjuntos y combinaciones de los mismos. Los polioxilalquileno-poliolios adecuados incluyen polioxi-etileno-(poliéter) glicoles (PEG), polipropileno-poliéter glicoles, 1,2-polibutileno-poliéter glicoles, 1,4-polibutileno-poliéter glicoles, y combinaciones de los mismos. Cada uno de los polioxilalquilenglicoles puede comprender un monoalquiléter de polioxi-etilenglicol o un monoalquiléter de un copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno u óxido de butileno ("polioxilalquilenglicol"), o un copolímero de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno o poli(óxido de butileno) ("polioxilalquilenglicol").

Los ejemplos de compuestos de polioxi-etilenglicol (PEG) adecuados pueden tener la fórmula:



- 20 Para las unidades de repetición, m puede ser desde 1-11 y n puede ser un número promedio desde 18 hasta 500, por ejemplo, 230 para compuestos de mayor peso molecular, y n puede ser desde 5 hasta 150, por ejemplo, 91, para compuestos de menor peso molecular. X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, un grupo hidroxilo terminal, y subconjuntos y combinaciones de los mismos. Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, un grupo hidroxilo terminal, y subconjuntos y combinaciones de los mismos.

- 25 Para las unidades de repetición, m puede ser desde 1 hasta 11 y n puede ser desde 18 hasta 500, por ejemplo, 230, para compuestos de mayor peso molecular, y n puede ser desde 5 hasta 150, por ejemplo, 91, para compuestos de menor peso molecular.

- 30 O bien de manera individual o bien en combinación, el peso molecular promedio en número (M_n) de compuestos de polioxilalquilenglicol puede ser desde 180 hasta 20.000, tal como desde 1.800 hasta 11.000, por ejemplo, de 3.000 a 8.000. El peso molecular promedio en número (nominal) representa el peso total del polímero dividido por los números totales de moléculas que contiene el polímero. O bien de manera individual o bien en combinación, el peso molecular promedio en peso (M_w) de compuestos de polioxilalquilenglicol puede ser desde 200 hasta 22.000, tal como desde 2.000 hasta 10.000, por ejemplo, de 4.000 a 10.000.

- 35 De manera adicional, la distribución de peso molecular puede abordarse además con respecto a un peso molecular promedio Z (M_z) y un peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) tal como entiende comúnmente un experto en la técnica con respecto al análisis de distribución de peso molecular. El peso molecular promedio Z (M_z) puede ser desde 300 hasta 30.000, tal como desde 3.000 hasta 20.000, por ejemplo, de 5.000 a 14.000. El peso molecular promedio $Z+1$ (M_{z+1}) puede ser desde 400 hasta 40.000, tal como desde 4.000 hasta 27.000, por ejemplo, desde 6.500 hasta 19.000.

- 40 Para una composición combinada de dos o más polioxilalquileno-poliolios, la composición puede tener una polidispersidad de más de 1,1, tal como desde 1,15 hasta 1,70 o desde 1,25 hasta 1,55, por ejemplo, de 1,35 a 1,45, que se calcula mediante la división del peso molecular promedio en peso (M_w) entre el peso molecular promedio en número (M_n).

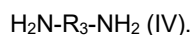
En un ejemplo, el compuesto de polioxialquileno-poliol de primer peso molecular puede tener n en el intervalo de 5 a 150, tal como desde 45 hasta 115, por ejemplo, 91, contemplando un primer peso molecular promedio en número desde 2.000 hasta 5.000, tal como 4000 y un primer peso molecular promedio en peso de desde 2.200 hasta 5.500, tal como 4.400. El compuesto de polioxialquileno-poliol de segundo peso molecular puede tener n en el intervalo de 18 a 500, tal como desde 90 hasta 365, por ejemplo, 230, contemplando un segundo peso molecular promedio en número de desde 4.000 hasta 18.000, tal como desde 4.000 hasta 16.000, por ejemplo, 8000 y un segundo peso molecular promedio en peso de desde 4.400 hasta 17.600, tal como 8.800. En un ejemplo, los respectivos compuestos de polioxialquileno-poliol de primer peso molecular promedio en peso y segundo peso molecular promedio en peso pueden mezclarse en una razón molar de 45:55. El valor promedio de n en la combinación puede ser desde 100 hasta 205, por ejemplo, n puede ser 150.

Los polioxialquileno-poliolos contienen generalmente una distribución de compuestos con un número variable de unidades de oxietileno y/u otras unidades promedio de oxialquileno, y el número de unidades citado es el número completo real más próximo al promedio estadístico y el máximo de la distribución. El número completo real tal como se usa en el presente documento se refiere a un número que es un número entero positivo o fracciones de números enteros.

Los compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácidos, o bien de manera individual o bien en combinación, pueden hacerse reaccionar entonces con al menos un compuesto de poliamina, tal como al menos un compuesto de diamina, para formar el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina tal como se describe en el presente documento.

La reacción se realiza en un recipiente de reacción en condiciones de condensación. Las condiciones de reacción adecuadas implican calentar los materiales de partida a temperaturas que oscilan entre 100°C y 250°C, a presión atmosférica, y destilar el subproducto de condensación, agua. Junto con el agua, también pueden retirarse compuestos de poliamina en exceso mediante destilación. Para mejorar adicionalmente la retirada de agua y cualquier compuesto de poliamina en exceso, puede usarse presión a vacío o presión de recipiente reducida, tal como desde 10 hasta 200 mmHg (Torr) tras la reacción inicial.

En una realización del compuesto de diamina, cada grupo amina del compuesto de diamina es una amina primaria, y el compuesto de diamina tiene la fórmula:



R₃ es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono. El grupo sustituyente de hidrocarburo divalente puede contener opcionalmente uno o más átomos de oxígeno y/o nitrógeno no reactivos, en la estructura principal. Los átomos de nitrógeno pueden estar presentes hasta un promedio de 4 átomos de nitrógeno secundario y/o terciario por estructura en el grupo R₃. Los átomos de oxígeno pueden estar presentes hasta un promedio de 4 átomos o menos en el grupo R₃. Por tanto, la fórmula (IV) incluye compuestos de diamina secundaria que incluyen la fórmula HR₂N-R₃-NHR₂, y R₂ es un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un sustituyente alifático ramificado o lineal, un sustituyente cicloalifático, un sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

Los ejemplos de diaminas adecuadas incluyen, por ejemplo, m-xililendiamina, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,3-pentanodiamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, polioxipropilendiaminas, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexanodiamina, isoforondiamina, 2,4(6)-toluendiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,2-diaminociclohexano, para-diaminodiciclohexilmetano (PACM), y combinaciones de los mismos. Las aminas que contienen oxígeno adecuadas incluyen, por ejemplo, 1,10-diamino-4,7-dioxadecano, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano, 1,13-diamino-4,7,10-trioxatridecano, y combinaciones de los mismos.

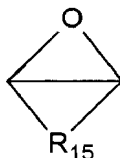
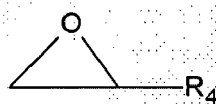
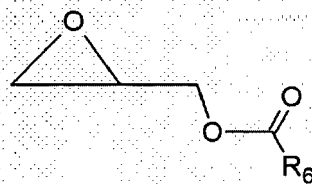
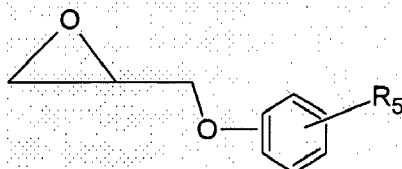
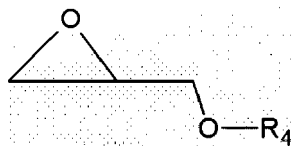
La amina según la fórmula (IV) puede añadirse en un exceso molar sobre los compuestos que contienen polioxialquileno-poliol terminado en ácidos. Los compuestos de diamina en exceso pueden añadirse a una razón molar con respecto a los grupos con funcionalidad ácido carboxílico de desde 6:1 hasta 2:1, tal como desde 5:1 hasta 3:1, por ejemplo, desde 4:1 hasta 3,2:1. Cuando se usa una cantidad en exceso de compuestos de diamina, pueden retirarse compuestos de diamina sin reaccionar tras la reacción.

De manera adicional, puede introducirse un compuesto monoepoxídico simultánea o secuencialmente con la diamina para formar además el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina. El compuesto monoepoxídico puede ser un compuesto monoepoxídico tal como se describe en el presente documento, y puede incluir, por ejemplo, un éster glicídico de un ácido carboxílico terciario C₁₀. El compuesto monoepoxídico puede añadirse en una cantidad suficiente para controlar la cantidad de hidrófobo diepoxídico a del 5% al 40% de hidrófobo en una posterior adición de componente diepoxídico, tal como para formar un tensioactivo con grupo epoxi terminal y/o una dispersión epoxídica.

La temperatura de reacción entre la composición de amidoamina y la adición opcional de los compuestos monoepoxídicos no está limitada. Las temperaturas de reacción adecuadas oscilan entre 60°C y 150°C y a una

presión a vacío o presión de recipiente reducida, tal como desde 1 kPa hasta 30 kPa.

Los compuestos monoepoxídicos adecuados incluyen:



5

10

15

20

25

30

en los que R_4 y R_6 son iguales o diferentes y son un sustituyente alquilo ramificado o lineal, cicloalquilo, polioxilalquilo o alqueno que tiene desde 2 hasta 100 átomos de carbono, opcionalmente ramificado; y R_5 es hidrógeno o un alquilo ramificado o no ramificado que tiene 1-18 átomos de carbono. Puede haber más de un tipo de grupo R_5 unido al anillo aromático. R_{15} es un sustituyente arilo o alquilo divalente que tiene desde 3 hasta 20 átomos de carbono.

Las categorías incluirían los oxiranos de olefinas incluyendo óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, óxido de estireno; glicidil éteres de alcoholes monovalentes tales como alcoholes metílicos, etílicos, butílicos, 2-etilhexílicos y dodecílicos; glicidil éteres de los aductos de óxido de alqueno de alcoholes que tienen al menos 8 átomos de carbono mediante la adición secuencial de óxido de alqueno al correspondiente alcohol (ROH), tal como aquellos comercializados con el nombre Neodol®; glicidil éteres de fenoles monovalentes tales como fenol, cresol, y otros fenoles sustituidos en las posiciones o ó p con alquilo C_1 - C_{21} ramificado o no ramificado, grupos aralquilo, alcarilo o alcoxilo tales como nonilfenol; ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos tales como el éster glicidílico del ácido caprílico, el éster glicidílico del ácido cáprico, el éster glicidílico del ácido láurico, el éster glicidílico del ácido esteárico, el éster glicidílico del ácido araquídico y los ésteres glicidílicos de ácidos alfa-monocarboxílicos, alfa-dialquilmonocarboxílicos descritos en la patente estadounidense n.º 3.178.500, ésteres glicidílicos de alcoholes insaturados o ácidos carboxílicos insaturados tales como el éster glicidílico del ácido neodecanoico; oleato de metilo epoxidado, oleato de n-butilo epoxidado, palmitoleato de metilo epoxidado, linoleato de etilo epoxidado y similares; aílil glicidil éter, y acetales de glicidaldehído.

Los ejemplos específicos de agentes de ocupación de los extremos con monoglicidilo incluyen alquil glicidil éteres con 1-18 átomos de carbono lineales en la cadena de alquilo tal como butil glicidil éter o una mezcla de alquilos C_8 - C_{14} , cresil glicidil éter, fenil glicidil éter, nonilfenilglicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, el éster glicidílico del ácido neodecanoico, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adicionales de grupos monoepoxi adecuados incluyen los monoácidos glicidados y epóxidos formados a partir de alfa-olefinas y glicidoxialquilalcoxisilanos.

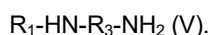
Los ejemplos comerciales de resinas monoepoxídicas preferidas incluyen, por ejemplo, modificadores HELOXY® 62, 63, 64, 65 y 116, y resina CARDURA® E-10, todos disponibles de Momentive Specialty Chemicals de Columbus

Ohio.

Los compuestos monoepoxídicos de base alifática son habitualmente de carácter hidrófobo, lo que tiende a mejorar las propiedades de coalescencia de la mezcla agente de curado-epóxido en la que los compuestos monoepoxídicos se usan a bajas temperaturas, y tiende a reducir la temperatura de transición vítrea de la película o el recubrimiento.

5 La menor temperatura de transición vítrea mejora la resistencia al impacto de la película curada. Los compuestos monoepoxídicos de monoglicídulo de base aromática pueden tener la ventaja de volver la película curada más rígida, resistente químicamente y resistente a tensiones a altas temperaturas. Puede usarse uno cualquiera de estos tipos de los compuestos monoepoxídicos, y las combinaciones de los mismos también son ventajosas para lograr un equilibrio global de solubilidad, coalescencia, resistencia mecánica y resistencia química en los productos finales.

10 Alternativamente, en otra realización de la diamina, un grupo amina es una amina primaria, y el otro grupo amina es una amina secundaria, y la diamina puede tener la fórmula:



15 R_3 es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, y opcionalmente que contiene uno o más átomos de oxígeno y/o átomos de nitrógeno no reactivos en la estructura principal. R_1 es un grupo divalente alifático ramificado o lineal, un grupo divalente cicloalifático o un grupo divalente aromático que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, y opcionalmente que contiene uno o más átomos de oxígeno o de nitrógeno no reactivos en la estructura principal. Cada uno de R_1 y R_3 puede tener además un grupo sustituyente terminal seleccionado del grupo de un grupo alquilo (es decir, un grupo metilo), un grupo hidroxilo, un grupo alquilitio, y combinaciones y subconjuntos de los mismos. Alternativamente, R_1 y R_3 pueden comprender un anillo común.

20 Alternativamente, la fórmula (V) puede modificarse para tener un segundo grupo R_1 en el segundo átomo de nitrógeno. Por tanto, la fórmula (V) puede incluir compuestos de diamina secundaria que incluyen la fórmula $HR_1N\text{-}R_3\text{-NHR}_1$, y R_1 es un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un sustituyente alifático ramificado o lineal, un sustituyente cicloalifático, un sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono.

25 Los ejemplos de diaminas adecuadas que contienen un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria incluyen, por ejemplo, N-metiletildiamina, N-butil-1,6-hexanodiamina, N-ciclohexil-1,3-propanodiamina, N-(2-aminoetil)piperazina, aminoetiletanolamina, N-metil-1,4-ciclohexanodiamina, N-oleil-1,3-propanodiamina, N-cocoalquil-1,3-propanodiamina, N-(metiltio)etil-1,3-propanodiamina, N-(decil lineal o ramificado)oxipropil-1,3-propanodiamina, N-(tridecil lineal o ramificado)oxipropil-1,3-propanodiamina, N-cocoalquilo oxipropil-1,3-propanodiamina, N-(octil/decil)oxipropil-1,3-propanodiamina, y combinaciones de los mismos.

30 La amina según la fórmula (V) puede añadirse en una razón de equivalentes de grupos con funcionalidad ácido carboxílico con respecto a moles de amina de desde 2:1 hasta 1:2, tal como desde 3:2 hasta 2:3, por ejemplo, desde 3:2 hasta 1:1. Como tal, en algunas realizaciones, la amina según la fórmula (V) puede añadirse sin un exceso molar sobre la combinación de dos o más compuestos que contienen polioxilalquileno-poliol terminado en ácido. Preferiblemente, no se añade ningún grupo monoepoxi, o bien simultánea o bien posteriormente, a la reacción con el compuesto de amina de fórmula (V). Cualquier material de amina en exceso puede retirarse después de la reacción de amina y/o reacción de grupo monoepoxi.

35 Alternativamente, la amina según la fórmula (V) puede añadirse en una razón de equivalentes de grupos con funcionalidad ácido carboxílico con respecto a moles de amina de desde 2:1 hasta 1:2, tal como desde 3:2 hasta 2:3, desde 3:2 hasta 1:1, a una composición que tiene uno o más compuestos que contienen polioxilalquileno-poliol terminado en ácido. En una realización alternativa de este tipo, puede añadirse grupo monoepoxi de manera simultánea o posteriormente a la reacción con el compuesto de amina de fórmula (V). Cualquier material de amina en exceso puede retirarse después de la reacción de amina y/o reacción de grupo monoepoxi.

40 En un aspecto, la invención se refiere a tensioactivos con funcionalidad epoxi mejorados para dispersiones acuosas de resinas epoxídicas. Una vez se fabrica la composición de amidoamina, el tensioactivo con funcionalidad epoxi se elabora haciendo reaccionar la composición de amidoamina con extremos parcialmente ocupados opcionalmente con al menos una resina diepoxídica que tiene una funcionalidad mayor que un grupo epóxido por molécula. El tensioactivo con funcionalidad epoxi puede ser un tensioactivo no iónico formado *in situ* cuando se hace reaccionar con una composición con funcionalidad epoxi en exceso. El componente epoxídico puede ser una resina epoxídica o una mezcla de una resina epoxídica y un compuesto fenólico. El protensioactivo de polioxielileno funcionalizado con poliamidoamina de la composición de amidoamina se pone en contacto con el componente epoxídico en condiciones efectivas para hacer reaccionar el grupo amina y el grupo epóxido.

45 Un tensioactivo con funcionalidad epoxi puede prepararse haciendo reaccionar el protensioactivo de polioxielileno funcionalizado con poliamidoamina formado a partir de la combinación original de compuestos de polioxilalquileno-poliol con al menos un componente epoxídico que tiene una funcionalidad mayor que un epóxido por grupo en condiciones efectivas para hacer reaccionar el grupo amina y el grupo epoxi. El componente epoxídico puede tener

la misma razón estequiométrica o razón equivalente, o puede tener un exceso estequiométrico o exceso equivalente de grupos sustituyentes epoxi con respecto a grupos amina. La razón equivalente de la amina con respecto al grupo epoxi puede ser de al menos 1:2, tal como en el intervalo de desde 1:6, hasta 1:500, por ejemplo, en el intervalo de desde 1:6 hasta 1:30.

5 La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura desde temperatura ambiental hasta una temperatura elevada suficiente para hacer reaccionar el grupo amina y el grupo epóxido, tal como en el intervalo de desde 50°C hasta 200°C a presión atmosférica durante un tiempo efectivo para producir los productos de reacción. El avance de la reacción puede monitorizarse y dirigirse para producir el producto deseado midiendo el peso equivalente de grupo epoxi de la mezcla de reactivos. Generalmente, la mezcla de reacción se calienta hasta que los equivalentes de grupo epoxi igual a los equivalentes de amina añadidos se consumen, lo que es generalmente de una hora o más. Puede hacerse reaccionar más de una resina epoxídica con el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina.

15 Los componentes epoxídicos usados en la producción del tensioactivo pueden ser cualquier resina epoxídica reactiva que tiene una equivalencia de 1,2-epoxi, oxirano, en promedio, mayor de un grupo epóxido por molécula, y en algunas aplicaciones, tal como desde 1,5 hasta 6,5 grupos epóxido por molécula. La resina epoxídica puede ser saturada o insaturada, lineal o ramificada, alifática, cicloalifática, aromática o heterocíclica, y puede portar sustituyentes que no interfieren de manera material con la reacción con el ácido carboxílico. Tales sustituyentes pueden incluir bromo o flúor. La resina epoxídica puede ser monomérica o polimérica, líquida o sólida, pero es preferiblemente líquida o un sólido de bajo punto de fusión a temperatura ambiente. Generalmente, los componentes epoxídicos contienen una distribución de compuestos con un número variable de unidades de repetición.

20 Las resinas epoxídicas adecuadas incluyen glicidil éteres preparados haciendo reaccionar epíclorohidrina con un compuesto que contiene al menos 1,5 grupos hidroxilo aromáticos llevada a cabo en condiciones de reacción alcalinas. Los ejemplos de resinas epoxídicas adecuadas para su uso en la invención incluyen, además de las resinas epoxídicas mencionadas anteriormente, grupos monoepoxi, diglicidil éteres de compuestos dihidroxilados, resinas epoxídicas novolacas, grupos epoxi cicloalifáticos, poliésteres glicidílicos de poli(ácidos carboxílicos), resinas acrílicas que contienen metacrilato de glicidilo, y combinaciones de los mismos.

25 Además, el componente epoxídico puede ser una mezcla de resinas epoxídicas que puede hacerse reaccionar con el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina. En una realización de este tipo, la resina epoxídica puede comprender una resina de monoepóxido y una resina epoxídica difuncional y/o multifuncional, preferiblemente una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de desde 0,7 hasta 1,3 y una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de al menos 1,5, preferiblemente, al menos 1,7, más preferiblemente desde 1,8 hasta 2,5. La mezcla puede añadirse o hacerse reaccionar con la composición de amidoamina por etapas o simultáneamente. Por ejemplo, el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina de la composición de amidoamina puede hacerse reaccionar en primer lugar con una resina de monoepóxido y luego con una resina diepoxídica. En otro ejemplo, el componente epoxídico puede hacerse reaccionar con una resina epoxídica novolaca y una resina diepoxídica por etapas o al mismo tiempo en cualquier orden.

30 Si se desea, el tensioactivo puede recuperarse de la mezcla de reacción o elaborarse "*in situ*." Para proporcionar el tensioactivo *in situ* en el componente epoxídico deseado, el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina puede hacerse reaccionar en el componente epoxídico deseado. Para el método *in situ*, el componente epoxídico debe estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar componente epoxídico sin reaccionar y el aducto de tensioactivo.

35 El método *in situ* puede incluir proporcionar un protensioactivo con funcionalidad epoxi de amidoamina en el que el residuo del componente epoxídico (resto hidrófobo), que se hizo reaccionar con el protensioactivo de polioxietileno funcionalizado con poliamidoamina, es el mismo que la resina epoxídica en bruto que se dispersa. El residuo del componente epoxídico (resto hidrófobo) es el mismo que la resina epoxídica en bruto cuando el resto hidrófobo del tensioactivo tiene el mismo espectro IR que el espectro IR de la resina epoxídica en bruto. Cuando el tensioactivo se recupera, la razón equivalente de la amina con respecto al grupo epoxi está preferiblemente dentro del intervalo de desde 1:30 hasta 1:6.

40 Además, para proporcionar el tensioactivo *in situ* en una resina epoxídica avanzada, la composición de amidoamina puede hacerse reaccionar en las mezclas de resinas diepoxídicas, tales como diglicidil éteres de fenoles dihidroxilados, con fenoles dihidroxilados durante la reacción de avance o puede hacerse reaccionar en la resina después de la reacción de avance. En una reacción de avance, generalmente la resina diepoxídica y el fenol dihidroxilado se dejan reaccionar en una razón molar de 7,5:1 a 1,1:1 en presencia de un catalizador de avance, produciendo una resina epoxídica avanzada que tiene un peso por índice de grupo epoxi de desde 225 hasta 3.500. Normalmente, se usa desde el 0,1 hasta 15% en peso de la composición de amidoamina, basado en la resina epoxídica o resina epoxídica y compuesto fenólico. Se prefiere añadir la composición de amidoamina después de la reacción de avance, ya se separen los productos avanzados o se proporcionen tal cual.

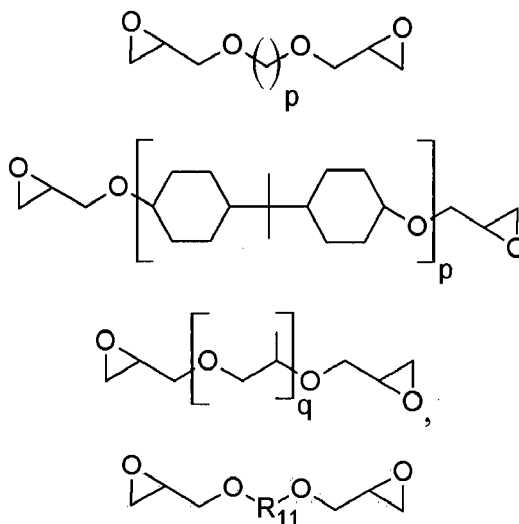
45 Las resinas diepoxídicas adecuadas pueden incluir resinas epoxídicas difuncionales, resinas diepoxídicas, tales como un diglicidil éter de un fenol dihidroxilado, un diglicidil éter de un fenol dihidroxilado hidrogenado, un glicidil éter

alifático ramificado o lineal, resina epoxídica novolaca o un grupo epoxi cicloalifático.

5 Pueden producirse diglicidil éteres de fenoles dihidroxilados, por ejemplo, haciendo reaccionar una epihalohidrina con un fenol dihidroxilado en presencia de un álcali. Los ejemplos de fenoles dihidroxilados adecuados incluyen: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A); 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilfenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; bis(2-hidroxi-1-naftil)metano; 1,5-dihidroxi-naftaleno; 1,1-bis(4-hidroxi-3-alkilfenil)etano y similares. También pueden obtenerse fenoles dihidroxilados adecuados a partir de la reacción de fenol con aldehídos tales como formaldehído (bisfenol F). Los glicidil éteres de fenoles dihidroxilados incluyen productos de avance de los diglicidil éteres de fenoles dihidroxilados anteriores con fenoles dihidroxilados tales como bisfenol A, tal como los descritos en las patentes estadounidenses n.ºs 3.477.990 y 4.734.468.

10 Pueden producirse diglicidil éteres de fenoles dihidroxilados hidrogenados, por ejemplo, mediante hidrogenación de fenoles dihidroxilados seguido por una reacción de glicidación con una epihalohidrina en presencia de un catalizador de ácido de Lewis y posterior formación del glicidil éter mediante reacción con hidróxido de sodio. Los ejemplos de fenoles dihidroxilados adecuados se enumeran anteriormente.

15 Pueden producirse glicidil éteres alifáticos, por ejemplo, haciendo reaccionar una epihalohidrina con un diol alifático ramificado o lineal o diol de arilo en presencia de un catalizador de ácido de Lewis, y luego mediante conversión del producto intermedio de halohidrina en el glicidil éter mediante reacción con hidróxido de sodio. Los ejemplos de glicidil éteres alifáticos preferidos incluyen los correspondientes a las fórmulas:



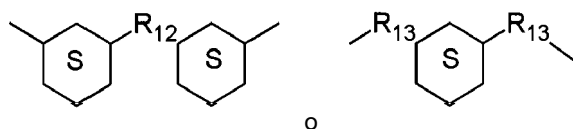
20

en las que:

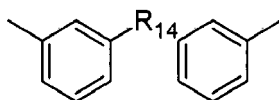
p es un número entero desde 1 hasta 12, preferiblemente desde 1 hasta 4,

q es un número entero desde 4 hasta 24, preferiblemente desde 4 hasta 12, y

25 R₁₁ puede ser un grupo cicloalifático divalente que tiene las estructuras y fórmulas:



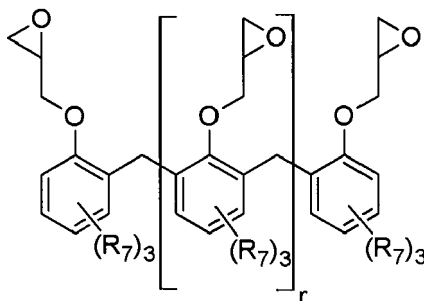
en las que R₁₂ y R₁₃ son cada uno independientemente un grupo alquileno, o un grupo arilalifático divalente que tiene la fórmula



30 en la que R₁₄ es un grupo alquileno. El término alifático o cicloalifático incluye compuestos que tienen átomos de oxígeno y/o azufre en o sobre la estructura principal.

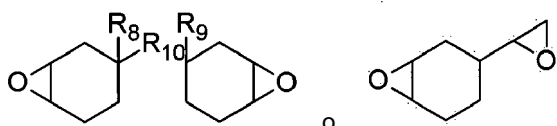
Los ejemplos de glicidil éteres alifáticos adecuados incluyen, por ejemplo, diglicidil éteres de 1,4-butanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, hexanodiol, polipropilenglicol, y dioles y glicoles similares; y triglicidil éteres de trimetiloletano y trimetilolpropano.

Pueden producirse resinas epoxídicas novolacas mediante condensación de formaldehído y un fenol seguido por glicidación mediante reacción con una epihalohidrina en presencia de un álcali. El fenol puede ser, por ejemplo, fenol, cresol, nonilfenol y t-butilfenol. Los ejemplos de las resinas epoxídicas novolacas preferidas incluyen aquellos correspondientes a la fórmula:

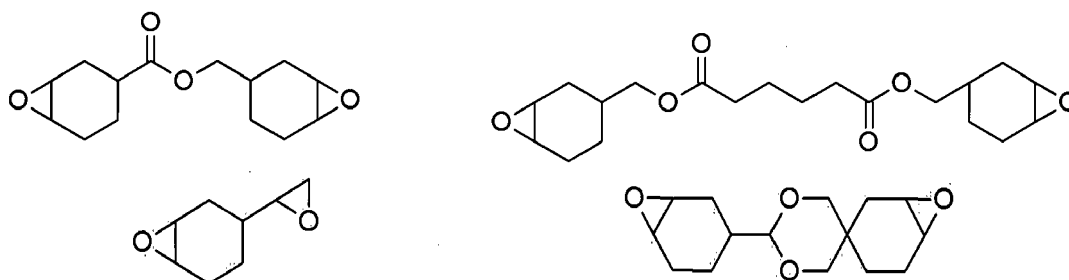


5 en la que R_7 es independientemente un hidrógeno o un grupo alquilo C_1-C_{10} y r es un número real desde 0 hasta 6. Las resinas epoxídicas novolacas contienen generalmente una distribución de compuestos con un número variable de unidades de fenoximetileno glicidadas, r . Generalmente, el número citado de unidades es el número más próximo al promedio estadístico, y el máximo de la distribución.

10 Pueden producirse grupos epoxi cicloalifáticos epoxidando un compuesto que contiene cicloalqueno con más de un enlace olefínico con ácidos peroxicarboxílicos, tales como ácido peracético. Los ejemplos de los grupos epoxi cicloalifáticos preferidos incluyen los correspondientes a las fórmulas:



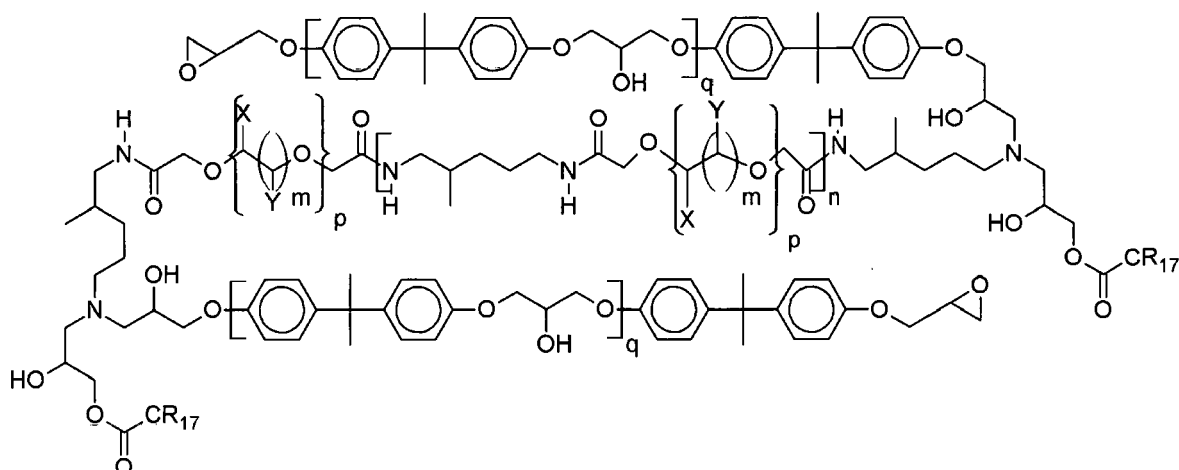
15 en las que R_{10} es un grupo alifático divalente que contiene opcionalmente grupo(s) éter o éster o junto con R_9 o R_8 forman un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos, y R_9 y R_8 son independientemente hidrógeno o R_9 o R_8 junto con R_{10} forman un anillo espiro que contiene opcionalmente heteroátomos tales como oxígeno. Preferiblemente, R_{10} contiene desde 1 hasta 20 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos epoxi cicloalifáticos incluyen, por ejemplo, carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-(3,4-epoxi)ciclohexano, el espirodiacetal diepoxídico producido mediante condensación de 2 moles de 4-ciclohexenocarboxaldehído con pentaeritritol seguido por epoxidación de los dobles enlaces, adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) y dióxido de vinilciclohexeno [4-(1,2-epoxietil)-1,2-epoxiciclohexano]. Los grupos epoxi cicloalifáticos incluyen compuestos de las estructuras y fórmulas de:



25 Los ejemplos comerciales de resinas epoxídicas preferidas incluyen, por ejemplo, resinas EPON® DPL-862, 828, 826, 825, 1001, 1002, resina EPONEX® 1510, modificadores HELOXY® 32, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 71, 107, 116, resina EPON® DPS155, resina EPON® HPT 1050 y resina CARDURA® E-10, todos disponibles de Momentive Specialty Chemicals de Columbus Ohio, y resinas epoxídicas ERL-4221, -4289, -4299, -4234 y -4206 disponibles de Union Carbide.

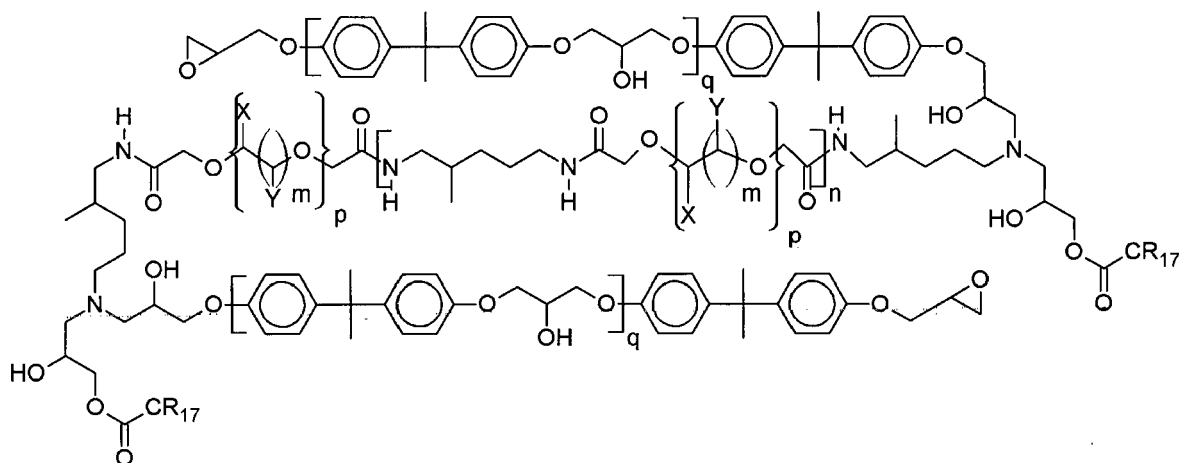
30 La reacción de la composición de amidoamina con el componente epoxídico tal como se describió anteriormente forman un tensioactivo con funcionalidad epoxi. Para la formación *in situ* de tensioactivo con funcionalidad epoxi, tal como en un exceso de componente epoxídico o en una dispersión acuosa, el tensioactivo con funcionalidad epoxi puede comprender desde el 1% en peso hasta el 20% en peso, tal como desde el 1% en peso hasta el 10% en peso, por ejemplo, desde el 1% en peso hasta el 4% en peso de la composición resultante.

35 En una realización del tensioactivo con funcionalidad epoxi, el tensioactivo puede tener la fórmula:



- 5 , y m puede ser desde 1 hasta 11, n puede ser desde 1 hasta 3, q puede ser desde 0 hasta 8, tal como desde 0 hasta 4, y p puede ser desde 18 hasta 500. X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos. Cada Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos. R₁₇ puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, y subconjuntos y combinaciones de los mismos. R₁₇ puede comprender además desde 1 hasta 50 carbonos, y puede incluir además átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

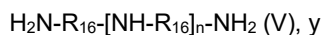
El tensioactivo con funcionalidad epoxi puede tener la fórmula:



- 10 Para unidades de repetición, m puede ser desde 1 hasta 3, n puede ser 1,2, q puede ser desde 1,9 hasta 2,3, y p puede ser desde 81 hasta 210. X puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente metilo. Cada Y puede ser un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente metilo. R₁₇ puede ser un grupo acilo terciario.

- 15 El tensioactivo con funcionalidad epoxi puede convertirse en un compuesto con funcionalidad amina. El compuesto con funcionalidad amina puede usarse como agente de curado para una composición epoxídica o como tensioactivo para una composición polimérica de amina. El agente de curado tal como se describe en el presente documento puede producirse haciendo reaccionar los tensioactivo con funcionalidad epoxi descritos en el presente documento y al menos un componente de amina, tal como un componente de amina, tal como se describe en el presente documento.

- 20 El al menos un componente de amina puede incluir una poliamina. La poliamina puede tener al menos un grupo amina primaria y al menos un grupo amina secundaria. Un ejemplo no limitativo de un compuesto de poliamina que tiene grupos amina primero y segundo se representa por la fórmula:



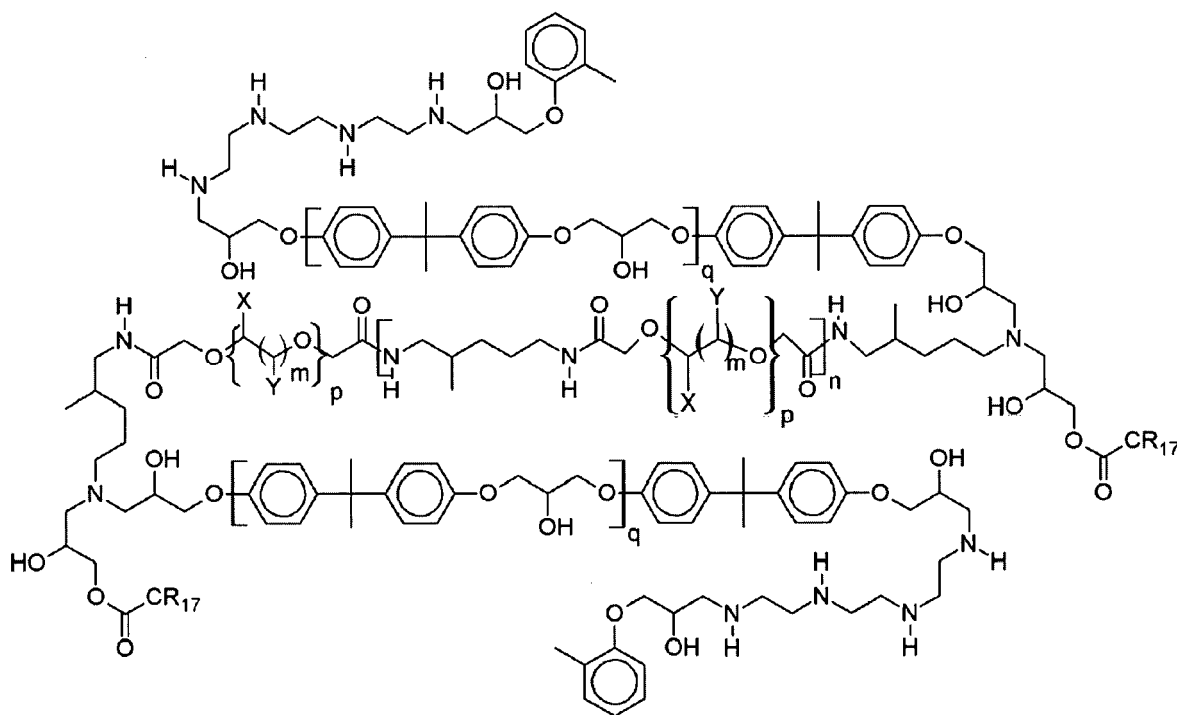
- 25 Para unidades de repetición, n puede ser un promedio de números enteros entre 1 y 10, preferiblemente entre 1 y 4, y R₁₆ es un radical de hidrocarburo ramificado o no ramificado divalente que tiene desde 1 hasta 24 átomos de carbono, uno o más grupos arilo o alquilarilo, o uno o más grupos alicíclicos, siempre que el compuesto de poliamina primaria tenga un total de desde 2 hasta 18 átomos de carbono. Preferiblemente, R₁₆ es un radical alquilenol inferior que tiene desde 1 hasta 10, tal como desde 2 hasta 6, átomos de carbono.

Los ejemplos de los compuestos de poliamina incluyen etilendipoliaminas, butilendipoliaminas, propilendipoliaminas, pentilendipoliaminas, hexilendipoliaminas, heptilendipoliaminas, y combinaciones de las mismas. También se incluyen los homólogos superiores de tales aminas y piperazinas sustituidas con aminoalquilo relacionadas. Los ejemplos específicos de poliaminas incluyen 1,2-diaminoetano, tris(2-aminoetil)-amina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,2- y 1,4-butanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,4,7-triazaheptano, 1,4,7,10-tetraazadecano, 1,9,17-triazaheptadecano, 2,5,8-trimetil-1,4,7,10-tetraazadecano, 1,4,7,10,13-pentaazatridecano, 1,4,7,10,13,16-hexaazahexadecano, 1,5,9-triazanonano, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)benceno, 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4-diamino-1-metilbenceno, 2,6-diamino-1-metilbenceno, polimetilpolifenilamina, 1,2-diaminociclohexano, 1-amino-3-(aminometil)-3,5,5-trimetilciclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 4,4'-diaminodifenilmetano, y combinaciones de los mismos. También son útiles homólogos superiores, obtenidos mediante condensación de dos o más de las alquilenaminas ilustradas anteriormente.

El agente de curado tal como se describe en el presente documento puede producirse haciendo reaccionar el componente con funcionalidad epoxi y al menos un componente de amina en una razón de átomo de hidrógeno activo de amina con respecto a grupo epoxi de 2:1 o más, tal como desde 5:1 hasta 30:1, o ejemplo, desde 5:1 hasta 15:1, produciendo de ese modo un producto terminado en amina. El agente de curado tal como se describe en el presente documento tiene un peso equivalente de nitrógeno de amina de al menos 50, preferiblemente al menos 65, tal como desde 100 hasta 400.

De manera adicional, el compuesto con funcionalidad amina puede tener los extremos ocupados con un compuesto monoepoxídico haciendo reaccionar los compuestos en condiciones efectivas para hacer reaccionar los átomos de hidrógeno activo de amina restantes con los grupos epoxi o bien antes o bien después de la dispersión. El producto terminado en amina puede hacerse reaccionar con un grupo monoepoxi en una razón de átomo de hidrógeno activo de amina restante con respecto a grupo epoxi de 3:1 o más, tal como desde 5:1 hasta 10:1, por ejemplo 8:1 para proporcionar un producto con los extremos ocupados. La reacción se lleva a cabo normalmente a una temperatura dentro del intervalo de desde 50°C hasta 100°C durante un tiempo efectivo para producir los productos de reacción. Generalmente, la mezcla de reacción se calienta hasta que los equivalentes de amina consumidos son iguales a los equivalentes de grupo epoxi (esencialmente todos los grupos epoxi se consumen).

En una realización del compuesto con funcionalidad amina, el compuesto con funcionalidad amina puede tener la siguiente fórmula y m puede ser desde 1 hasta 11, n puede ser desde 1 hasta 2, q puede ser desde 0 hasta 8, y p puede ser desde 45 hasta 500:



X puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos. Cada Y puede ser un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos. R₁₇ puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, y subconjuntos y combinaciones de los mismos. R₁₇ puede comprender además desde 1 hasta 50 carbonos, y puede incluir además átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre.

De manera adicional, puede introducirse un compuesto monoepoxídico simultánea o secuencialmente con la poliamina para hacer reaccionar adicionalmente cualquier grupo sustituyente pendiente para formar el compuesto con funcionalidad amina. El compuesto monoepoxídico puede ser cualquiera de los compuestos monoepoxídicos tal como se describe en el presente documento. Los ejemplos específicos de agentes de ocupación de los extremos con monoepóxido incluyen alquilo glicidil éteres con 1-18 átomos de carbono lineales en la cadena de alquilo tal como butil glicidil éter o una mezcla de alquilo C₈-C₁₄, glicidil éteres, cresil glicidil éter, fenil glicidil éter, nonilfenilglicidil éter, p-terc-butilfenil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, el éster glicidílico del ácido neodecanoico, y combinaciones de los mismos.

Además, el agente de curado tal como se describe en el presente documento puede dispersarse en una disolución acuosa. La dispersión puede contener agua y el agente de curado tal como se describe en el presente documento. Tal composición puede proporcionarse mezclando el agua en el agente de curado tal como se describe en el presente documento antes de ocupar los extremos o después de ocupar los extremos con o sin la presencia de un tensioactivo. Puede usarse cualquier tensioactivo convencional útil para el emulsionamiento o la dispersión de agentes de curado en disoluciones acuosas. Sin embargo, los agentes de curado tal como se describe en el presente documento pueden autoemulsionarse y no necesitan ningún tensioactivo adicional para proporcionar la disolución, emulsión o dispersión de agente de curado acuosa.

El compuesto con funcionalidad amina, también denominado polímero aducido con funcionalidad amina, puede dispersarse en agua para dar una dispersión blanca con un diámetro promedio de tamaño de partícula en micrómetros de D_v desde 0,2 hasta 1, por ejemplo, 0,516, y S_a desde 0,2 hasta 0,7, por ejemplo, 0,423. El contenido de sustancias no volátiles de esta dispersión puede ser desde el 50% hasta el 55%, por ejemplo, el 51,6% y el índice de amina del polímero de amina no volátil puede ser desde 225 hasta 275, por ejemplo, 257. Esta dispersión polimérica con funcionalidad amina puede usarse en combinación con una dispersión epoxídica tal como se describe en el presente documento para elaborar la pintura de imprimación de alto rendimiento, tal como se describe en el ejemplo 18.

El agente de curado tal como se describe en el presente documento puede ser útil para curar una resina epoxídica sólida o líquida, pura, en disolventes orgánicos o en agua. Cualquier resina epoxídica descrita en el presente documento para producir el agente de curado tal como se describe en el presente documento puede curarse mediante el agente de curado tal como se describe en el presente documento. El agente de curado puede ser útil para aplicaciones de recubrimiento ambientales así como aplicaciones de recubrimiento de horneado. La temperatura de curado puede variar dependiendo de la aplicación, normalmente en el intervalo de 5°C a 200°C.

Estos agentes de curado tal como se describe en el presente documento pueden usarse para curar eficazmente un sistema de resina epoxídica acuosa. Los ejemplos preferidos de las resinas epoxídicas acuosas son resinas epoxídicas a base de bisfenol A que tienen desde 350 hasta 10.000 de peso molecular no disperso iónicamente en agua con o sin codisolventes de glicol éter. Los ejemplos comerciales de las resinas epoxídicas acuosas incluyen, por ejemplo, resina EPI-REZ™ 3520, 3522, 3540 y 5522 disponibles de Momentive Specialty Chemicals, Inc. Los agentes de curado tal como se describe en el presente documento son compatibles con dispersiones acuosas sin usar sales de ácido. Estos sistemas curables contienen, agua, una o más resinas epoxídicas y uno o más agentes de curado tal como se describe en el presente documento. Estos sistemas de resina epoxídica curable acuosa pueden curarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas o catalizarse adicionalmente con un acelerador de amina terciaria disponible comercialmente, tal como 2,4,6-tris(dimetilaminometilfenol) u otros fenoles para curar a temperaturas inferiores. Los ejemplos de tales materiales son agente de curado EPI-KURE™ 3253 de Momentive Specialty Chemicals, Inc. o DMP-30 de Rohm y Haas. Estas bajas temperaturas normalmente oscilan entre 5°C y 20°C. Para los sistemas de resina epoxídica acuosa, la temperatura de curado típica con o sin un acelerador oscila entre 5°C y 200°C. Normalmente, estos agentes de curado se usan para formular recubrimientos termoestables que tienen buena protección frente a la corrosión del sustrato recubierto.

Dispersiones de resina epoxídica acuosa

Una dispersión de resina epoxídica acuosa puede incluir agua, al menos una resina epoxídica tal como se describe en el presente documento, y el protensioactivo de polioxilalquileno funcionalizado con poliamidoamina, protensioactivo que puede o bien funcionalizarse con grupo epoxi *in situ* con la al menos una resina epoxídica o puede funcionalizarse con grupo epoxi antes de ponerse en contacto con la al menos una resina epoxídica de la dispersión.

Las dispersiones de resina epoxídica acuosa formadas en el presente documento tal como se describió anteriormente presentaron varias propiedades mejoradas con respecto a dispersiones de la técnica anterior. Una propiedad mejorada es estabilidad en anaquel mejorada tal como se demuestra mediante la estabilidad mejorada del contenido de grupo epoxi, estabilidad mejorada del pH y estabilidad mejorada de la viscosidad.

En un aspecto, se observó una viscosidad mejorada o equivalente a lo largo del tiempo para los tensioactivos basados en la combinación en el presente documento usados para formar las dispersiones de resina epoxídica descritas en el presente documento en comparación con las composiciones no de combinación de la técnica anterior. En un ejemplo, una dispersión de resina epoxídica acuosa formada a partir de la amidificación conjunta de

composición que contiene polioxialquileno-poliol terminado en ácido de una combinación 55:45 de componentes de polioxietilenglicol de peso molecular de 4000 Mw/8000 Mw tal como se formó en el ejemplo 10 a continuación se observó que tenía una viscosidad de menos de 1700 cps después de 8 meses, menos de 1800 cps después de 10 meses, y menos de 1900 cps después de 15 meses de almacenamiento. En cambio, composiciones a base de en polioxietilenglicol de 4000 MW y composiciones a base de en polioxietilenglicol de 4600 MW presentaron cada una viscosidades de más de 4.000 cps a los 8 meses.

Las dispersiones acuosas formadas en el presente documento se observaron que tenían un cambio desde 0 hasta 3 unidades de pH en un periodo de tiempo para duplicar la viscosidad o superar 6000 cps. Ejemplos adicionales de estas mejoras se muestran en los ejemplos y las tablas descritos en el presente documento.

En un aspecto, el tamaño de partícula promedio en las dispersiones de resina epoxídica acuosa formadas en el presente documento tal como se describe en el presente documento está en el orden de menos de 1,50 μm , tal como desde 0,2 hasta 1,2 μm , por ejemplo, desde 0,65 hasta 0,87 μm de tamaño y comparable con la técnica anterior de desde 0,74 hasta 0,88 de tamaño. Es deseable usar un tamaño de partícula lo más pequeño posible a un contenido de polímero epoxídico lo más alto posible para obtener una economía mejorada y coalescencia mejorada, obteniendo de ese modo propiedades mecánicas y propiedades químicas de la película óptimas.

En una dispersión acuosa típica tal como se describe en el presente documento útil para aplicaciones de recubrimiento, la cantidad del componente de resina epoxídica, que incluye el tensioactivo con funcionalidad epoxi, (también conocido como el contenido de sólidos o contenido de sustancias no volátiles) puede ser desde el 20 hasta el 75% en peso, preferiblemente desde el 55 hasta el 65% en peso, basándose en la dispersión total. Generalmente, agua y una resina epoxídica que tiene una funcionalidad de más de 0,8 grupos epóxido por molécula se mezclan en condiciones efectivas para proporcionar una emulsión de aceite en agua en presencia de un tensioactivo con funcionalidad epoxi mencionado anteriormente en una cantidad que oscila entre el 1% en peso y el 6% en peso, tal como entre el 2% en peso y el 5% en peso, por ejemplo, entre el 3,5% en peso y menos del 4,5% en peso, basándose en el peso de sólidos. Dado que se aumenta la eficacia del tensioactivo con funcionalidad epoxi tal como se describe en el presente documento, la cantidad requerida para dispersar la resina epoxídica se reduce.

Identificar la resina epoxídica por separado del tensioactivo con funcionalidad epoxi es sólo por comodidad dado que el tensioactivo con funcionalidad epoxi puede elaborarse *in situ* en la resina epoxídica. Las dispersiones pueden elaborarse añadiendo el tensioactivo y agua a la resina epoxídica que va a dispersarse o produciendo el tensioactivo "*in situ*" tal como se describió anteriormente. Estas dispersiones también pueden elaborarse añadiendo la resina epoxídica a la composición de amidoamina y agua. El tensioactivo puede producirse *in situ* añadiendo protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina a la resina epoxídica a una temperatura efectiva para hacer reaccionar la amidoamina y resina epoxídica, o añadiendo el protensioactivo de polioxialquileno funcionalizado con poliamidoamina a una resina epoxídica difuncional y fenol dihidroxilado antes o durante la reacción de avance tal como se describió anteriormente.

Puede usarse uno o más protensioactivos de amidoamina con funcionalidad epoxi. Opcionalmente, puede usarse un cotensioactivo junto con el tensioactivo con funcionalidad epoxi. Opcionalmente, la dispersión también contiene acetona. En una realización, la dispersión contiene acetona y al menos un modificador de resina o una resina líquida hidrófoba no volátil. La acetona puede estar presente en una cantidad del 0,5% en peso o más, más preferiblemente en una cantidad desde el 1% en peso hasta el 3% en peso, tal como el 1,5% en peso.

Pueden obtenerse composiciones de recubrimiento útiles mezclando un agente de curado de resina epoxídica con funcionalidad amina con la dispersión de resina epoxídica acuosa mencionada anteriormente. Las dispersiones de resina epoxídica acuosa y los agentes de curado descritos anteriormente pueden servir como componentes de pinturas y recubrimientos para su aplicación a sustratos tales como, por ejemplo, estructuras de metal o cementosas. Para forzar el curado de la composición de recubrimiento hasta finalización, los recubrimientos que pueden obtenerse a partir de estas dispersiones también pueden calentarse durante de 30 a 120 minutos a una temperatura elevada, preferiblemente dentro del intervalo de 50°C a 120°C.

Para preparar tales pinturas y recubrimientos, las dispersiones de resina epoxídica acuosa y/o agentes de curado se combinan con pigmentos primarios, extensores y anticorrosivos, y opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes antiespumantes, modificadores de la reología y reactivos de desgaste y deslizamiento. La composición de recubrimiento de resina epoxídica tal como se describe en el presente documento puede incluir otros aditivos, tales como elastómeros, estabilizantes, extensores, plastificantes, pastas de pigmento, antioxidantes, agentes de nivelado o espesamiento y/o codisolventes, agentes humectantes, cotensioactivos, diluyentes reactivos, cargas, catalizadores, y combinaciones de los mismos. La selección y cantidad de estos pigmentos y aditivos depende de la aplicación prevista de la pintura y se reconoce generalmente por los expertos en la técnica.

El diluyente reactivo puede ser cualquier compuesto hidrófobo no volátil que es líquido y puede fluir a temperatura ambiente, ya sea puro o en un disolvente hidrófobo tal como xileno o butanol. Una sustancia es no volátil cuando cumple la definición según la norma ASTM D 2369-93 o ASTM D 3960-93. Para una composición de recubrimiento, el diluyente reactivo (también conocido como modificador de resina o resina líquida hidrófoba) debe ser compatible (por ejemplo, no resta resistencia frente a la corrosión, o alto brillo, etc.) con los agentes de curado en la

composición de recubrimiento, por ejemplo, tal como agentes de curado de amina.

Un diluyente reactivo puede estar presente en una cantidad de hasta el 25% en peso, tal como desde el 1 hasta el 10% en peso basándose en la cantidad total de componentes. Los diluyentes reactivos preferibles incluyen, por ejemplo, monoglicidil éteres alifáticos, resinas de urea-formaldehído o ésteres monoglicidílicos alifáticos. Los diluyentes de monoepóxido preferibles son aquellos que contienen un alcohol alifático C₈₋₂₀ glicidado inmiscible en agua, alquil C₁₋₁₈-fenol glicidil éter o ácido carboxílico terciario glicidado. El componente de monoepóxido puede contener estructuras alicíclicas y aromáticas, así como halógeno, azufre, fósforo, y otros de tales heteroátomos. Los diluyentes reactivos pueden ser, por ejemplo, hidrocarburos insaturados epoxidados tales como óxidos de ciclohexeno y deceno; glicidil éteres de alcoholes monohidroxilados tales como 2-etilhexanol, dodecanol y eicosanol; ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos tales como ácido hexanoico; acetales de glicidaldehído; y similares. El diluyente reactivo preferido es el glicidil éter de alcoholes alifáticos C₈₋₁₄ monohidroxilados. Los diluyentes reactivos están disponibles comercialmente como modificador HELOXY™ 7 (alquil C₈-C₁₀ glicidil éter), modificador HELOXY™ 9 (alquil C₁₀₋₁₁ glicidil éter) de Momentive Specialty Chemicals y resina CYMEL UF™ 216-10 (disolución de alto contenido de sólidos de urea-formaldehído alquilada) de Cytec Industries Inc. La dispersión acuosa también puede contener un diluyente de monoepóxido como diluyente reactivo.

Los ejemplos de pigmentos primarios incluyen dióxido de titanio de rutilo, tal como KRONOS® 2160 (Kronos, Inc.) y TI-Pure® R-960 de Du Pont, dióxido de titanio pulido, óxido de hierro rojo, óxido de hierro amarillo y negro de carbono. Los ejemplos de pigmentos extensores incluyen metasilicato de calcio, tal como 10ES WOLLASTOKUP® (NYCO Minerals, Inc.), sulfato de bario, tal como SPARMITE® (Harcros Pigments, Inc.) y silicato de aluminio, tal como ASP® 170 (Englehard Corp.). Los ejemplos de pigmentos anticorrosivos incluyen fosfosilicato de calcio y estroncio, tal como HALOX SW111 (Halox Pigments), trifosfato de aluminio modificado con ion zinc, tal como K-WHITE® 84 (Tayca Corp.) y fosfato de zinc y aluminio básico hidratado, tal como HEUCOPHOS® ZPA (Heuco Tech, Ltd.).

Pueden incluirse tensioactivos adicionales en pinturas y recubrimientos epoxídicos a base de agua para mejorar la humectación tanto del pigmento como del sustrato. Tales tensioactivos son normalmente no iónicos, cuyos ejemplos incluyen TRITON® X-100 y TRITON X-405 (Dow Chemical Company), y SURFYNOL® 104 (Air Products and Chemicals).

Los agentes antiespumantes y desespumantes suprimen la generación de espuma durante la fabricación de la pintura o el recubrimiento. Los desespumantes útiles incluyen DREWPLUS® L-475 (Drew Industrial Div.), concentrado DEE FO® PF-4 (Ultra Additives) y BYK® 033 (BYK-Chemie).

Se emplean aditivos reológicos para obtener propiedades de aplicación adecuadas. Existen tres tipos de aditivos que proporcionan el espesamiento y adelgazamiento por cizalladura deseados requeridos para recubrimientos epoxídicos a base de agua; concretamente, hidroxietilcelulosa, arcillas de hectorita modificadas orgánicamente y espesantes asociativos. NATROSOL® 250 MBR y NATROSOL Plus (Aqualon) son ejemplos de compuestos de hidroxietilcelulosa modificados y BENTONE® LT (RHEOX, Inc.) es representativo de una arcilla de hectorita. Optiflo™ (Southern Clay) es un espesante asociativo útil.

Los agentes de desgaste y antideslizantes mejoran la resistencia temprana a la abrasión por el lavado químico o el tránsito peatonal ligero. A este respecto, se usan polidimetilsiloxanos y ceras de polioxietileno. Un ejemplo de un agente antideslizante de cera disponible comercialmente es MICHEM LUBE® 182 (MICHELMAN, INC.).

Las composiciones de pintura y recubrimiento curables pueden aplicarse a un sustrato con brocha, pulverizador o rodillos. Las dispersiones acuosas de la presente invención también pueden usarse como componentes de adhesivos y apresto de fibras.

Otros usos para los protensioactivos, tensioactivos, dispersión acuosa y agentes de curado tal como se describe en el presente documento pueden incluir membranas de control de la humedad para curar hormigón así como adhesivos delgados para materiales laminados metálicos de múltiples capas.

De manera adicional, el agente de curado de resina epoxídica puede ser cualquier agente de curado eficaz para curar (o reticular) la resina epoxídica dispersada en la disolución acuosa incluyendo los agentes de curado elaborados a partir del protensioactivo de amidoamina con funcionalidad epoxi descrito en el presente documento. Los agentes de curado son generalmente compatibles con agua (es decir, pueden diluirse y/o dispersarse).

Otros agentes de curado o coagentes de curado adecuados para su uso con las dispersiones incluyen aquellos empleados normalmente con resinas epoxídicas, tales como aminas alifáticas, arilalifáticas y aromáticas, poliamidas, amidoaminas y aductos de grupo epoxi-amina, resinas de melamina-formaldehído y resinas de formaldehído fenólico. Los agentes de curado presentan niveles variables de compatibilidad con agua, dependiendo de la naturaleza de los materiales de partida empleados para su preparación.

Preferiblemente, para curar a temperatura ambiente o temperaturas menores, los otros agentes de curado o coagentes de curado adecuados pueden tener una razón de combinación de equivalente de epóxido con respecto a equivalente de hidrógeno de amina de desde 1:0,75 hasta 1:1,5. Otros agentes de curado o coagentes de curado

adecuados de este tipo que pueden incluir agentes de curado de polialquilenamina son aquellos que son solubles o pueden dispersarse en agua y que contienen más de 2 átomos de hidrógeno activo por molécula tal como dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, etc. Los ejemplos incluyen 1,6-hexanodiamina, 1,3-pentanodiamina, 2,2(4),4-trimetil-1,6-hexanodiamina, bis(3-aminopropil)piperazina, N-aminoetilpiperazina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 2,4(6)-toluendiamina y también aminas cicloalifáticas tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,4-diamino-2,5-dietilciclohexano, 1,2-diamino-4-etilciclohexano, 1,2-diamino-4-ciclohexilciclohexano, isoforondiamina, norbornandiamina, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 1,1-bis(4-aminociclohexil)etano, 2,2-bis(4-aminociclohexil)propano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3-amino-1-(4-aminociclohexil)propano, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, y combinaciones de los mismos. Como aminas aralifáticas, se emplean en particular aquellas aminas en las que los grupos amino están presentes en el radical alifático, por ejemplo, m- y p-xililendiamina o sus productos de hidrogenación. Las aminas pueden usarse solas o como mezclas.

Para aplicaciones de curado a mayor temperatura, pueden usarse resinas aminoplásticas como agentes de curado para resinas epoxídicas que tienen un peso equivalente alto, por ejemplo, mayor de 700. Generalmente, se usa desde el 5 hasta el 40, tal como desde el 10 hasta el 30, por ejemplo, el 30% en peso de resinas aminoplásticas, basado en el peso combinado de la resina epoxídica y la resina aminoplástica. Las resinas aminoplásticas adecuadas son los productos de reacción de ureas y melaminas con aldehídos eterificados adicionalmente en algunos casos con un alcohol. Los ejemplos de componentes de resina aminoplástica son urea, etilurea, tiourea, melamina, benzoguanamina y acetoguanamina. Los ejemplos de aldehídos incluyen formaldehído, acetaldehído y propionaldehído. Las resinas aminoplásticas pueden usarse en forma de alquilol pero, preferiblemente, se utilizan en la forma de éter en la que el agente de eterificación es un alcohol monohidroxilado que contiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono. Los ejemplos de resinas aminoplásticas adecuadas son metilol-urea, dimetoximetilol-urea, resinas de urea-formaldehído poliméricas butiladas, hexakis(metoximetil)melamina, resinas de melamina-formaldehído poliméricas metiladas y resinas de melamina-formaldehído poliméricas butiladas.

Los ejemplos comerciales de agentes de curado compatibles con agua incluyen los agentes de curado EPI-CURE™ 8540, 8537, 8290 y 6870 (disponibles de Momentive Specialty Chemicals), agentes de curado ANQUAMINA 401, Casamid 360 y 362 (Air Products); endurecedor HZ350, endurecedores 92-113 y 92-116 (Huntsman); agentes de curado BECKOPOX EH659W, EH623W, VEH2133W (Cytac) y agentes de curado EPOTUF 37-680 y 37-681 (Reichhold Chemical Co.).

La composición de resina epoxídica curable puede curarse a una temperatura dentro del intervalo de desde 5°C hasta 200°C, tal como desde 20°C hasta 175°C, durante un tiempo efectivo para curar la resina epoxídica.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar determinadas realizaciones tal como se describe en el presente documento. Los ejemplos no pretenden limitar el alcance de la solicitud y no deben interpretarse de ese modo. Las cantidades están en partes en peso o en volumen o en porcentajes en peso o en volumen, a menos que se indique lo contrario.

Métodos de prueba

Se determinaron las viscosidades en la dispersión o emulsión obtenida por medio de un viscosímetro Brookfield Synchro Lectric de Brookfield Engineering Laboratories.

Se logró la determinación de los tamaños de partícula de emulsión y dispersión con un clasificador de partículas Brookhaven Bi-DCP de Brookhaven Instruments Corporation y Coulter LS230 a menos que se especifique lo contrario. Dn es el diámetro de tamaño de partícula promedio en número, Dw es el diámetro de tamaño de partícula promedio en masa, Dv es el diámetro de tamaño promedio en volumen y Sa es el diámetro de tamaño de partícula promedio del área de superficie. Todos los datos del tamaño de partícula se informan en micrómetros, μm .

Los índices de amina se informan como miligramos de KOH que es equivalente al contenido de nitrógeno básico de una muestra de un gramo, determinado por valoración ácido-base, procedimiento de prueba de la norma ASTM D2896.

Se determinó el peso equivalente de ácido/peso equivalente de carboxilo mediante el procedimiento de prueba de la norma ASTM D1639.

El peso equivalente de nitrógeno de amina se determinó teóricamente mediante cálculos por lotes usando pesos equivalentes de reactivos y equilibrio de masas por lotes.

Se determinaron los pesos equivalentes de grupo epoxi mediante procedimientos de prueba de la norma ASTM D1652 y D4142.

Se presentan ejemplos de composiciones y procedimientos para formar las composiciones tal como sigue.

El ejemplo 1A es un ejemplo comparativo de una composición del estado de la técnica y un procedimiento de la oxidación de polioxietilenglicol (PEG) que tiene un peso molecular promedio en número de 4600 y un elevado nivel de carboxilo (patente estadounidense 6.956.086 B2, ejemplo 1).

5 A un reactor de acero inoxidable con una capacidad de aproximadamente 1150 litros, se le añadieron 601,5 kg de PEG 4600 y 45,4 kg de agua para formar una mezcla. Se calentó la mezcla hasta 60°C y se agitó para disolver el PEG. Luego, se cargaron 5,41 kg de radical libre de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (4-hidroxi-TEMPO) y una mezcla de 7,14 kg de ácido nítrico al 67% y 21,9 kg de agua al reactor mientras se agitaba. Luego se cerró la ventilación del reactor y se añadió oxígeno al reactor. Se añadió suficiente oxígeno para llevar y mantener el reactor a una presión de oxígeno de 25 psig (172 kPa) además del aire que estaba en el reactor antes de la adición de oxígeno. Se mantuvo el reactor a 57-63°C mientras se agitaba durante 4 horas a medida que se añadía oxígeno adicional desde el cilindro a través de un conjunto regulador para mantener la presión de oxígeno añadido a 172 kPa. En este punto, la presión del cilindro había descendido en 1975 psig (13,62 MPa), lo que indica que se habían transferido 8,38 kg de oxígeno desde el cilindro hasta el reactor. Luego se apagó el flujo de oxígeno y se continuó la reacción durante dos horas adicionales a esta temperatura mientras se agitaba para consumir la mayor parte del oxígeno en el espacio de cabeza del reactor.

Al final de este tiempo, la presión de oxígeno añadido en el espacio de cabeza del reactor había descendido hasta 9,6 psig (66 kPa) y la tasa de consumo de oxígeno se había vuelto muy lenta. Se ventiló el oxígeno restante y se aplicó vacío al reactor para reducir la presión absoluta hasta 13,5 kPa. Se aumentó la temperatura del reactor hasta 93°C para destilar el agua y el ácido nítrico restante en el acumulador superior. Se continuó la destilación durante 1,5 horas. Se rompió el vacío para muestrear el producto para determinar el peso equivalente de ácido. El peso equivalente de ácido fue de 2382, correspondiente al 93% de oxidación de los grupos terminales alcohol. Se drenó el acumulador superior. Este PEG oxidado se usó para preparar el protensioactivo de poliamidoamina comparativo del estado de la técnica en el ejemplo 4.

El ejemplo 1B es un ejemplo de la oxidación de polioxietilenglicol (PEG) que tiene un peso molecular promedio en número de 4600 hasta un elevado nivel de carboxilo.

A un reactor de acero inoxidable con una capacidad de aproximadamente 57 litros, se le añadieron 30 kg de PEG 4600 (con un peso equivalente de hidroxilo de 2300) y 2,53 kg de agua para formar una mezcla. Se calentó la mezcla hasta 60°C y se agitó para disolver el PEG. Luego, se cargaron 0,54 kg de 4-hidroxi-TEMPO (disuelto en 1,08 kg de agua) y una mezcla de 0,18 kg de ácido nítrico al 67% y 0,45 kg de agua al reactor mientras se agitaba. Luego se cerró la ventilación del reactor y se añadió oxígeno al reactor desde un cilindro con un regulador. Se añadió suficiente oxígeno para llevar y mantener el reactor a una presión de oxígeno de 25 psig (170 kPa) además del aire que estaba en el reactor antes de la adición de oxígeno. Se mantuvo el reactor a 60°C mientras se agitaba durante 9,5 horas a medida que se añadía oxígeno adicional del cilindro a través de un conjunto regulador para mantener la presión de oxígeno adicional a 170 kPa. Se extrajeron muestras periódicamente del reactor y se determinó el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida (que pudo usarse a su vez para calcular el porcentaje de oxidación) en la muestra seca mediante valoración.

Después de 9,5 horas, se tomó una muestra final y se detuvo el flujo de oxígeno al reactor mientras se analizaba la muestra. La valoración de la muestra seca mostró un peso equivalente de carboxilo de 2440, correspondiente a una conversión del 94,3% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Cuando se obtuvo el resultado analítico, se ventiló el oxígeno en el reactor y se purgó el reactor con nitrógeno.

Luego, se aumentó la temperatura del reactor hasta aproximadamente 105°C a medida que la presión del reactor se reducía hasta aproximadamente 1700 Pa. Se destilaron agua y otras sustancias volátiles del reactor durante aproximadamente 3 horas hasta que se detuvo esencialmente la extracción del destilado. Se cargó el producto fundido restante en el reactor en cubos. El producto tenía un peso equivalente de ácido de 2410 sin secado posterior y 2440 en una muestra secada durante 15 minutos en un horno de aire a 150°C. El último valor correspondió a un grado de oxidación de los grupos terminales hidroxilo a carboxilo del 94,7%.

El ejemplo 2 es un ejemplo de la oxidación de polioxietilenglicol (PEG), peso molecular promedio en número de 4000, hasta un elevado nivel de carboxilo.

A un reactor de acero inoxidable con una capacidad de aproximadamente 57 litros, se le añadieron 30 kg de PEG 4000 (con un peso equivalente de hidroxilo de 2085) y 2,95 kg de agua para formar una mezcla. Se calentó la mezcla hasta 60°C y se agitó para disolver el PEG. Luego, se cargaron 0,57 kg de 4-hidroxi-TEMPO (disuelto en 1,06 kg de agua) y una mezcla de 0,18 kg de ácido nítrico al 67% y 0,45 kg de agua al reactor mientras se agitaba. Luego se cerró la ventilación del reactor y se añadió oxígeno al reactor desde un cilindro con un regulador. Se añadió suficiente oxígeno para llevar y mantener el reactor a una presión de oxígeno de 35 psig (240 kPa) además del aire que estaba en el reactor antes de la adición de oxígeno. Se mantuvo el reactor a 56-61°C mientras se agitaba durante 5,5 horas a medida que se añadía oxígeno adicional desde el cilindro a través de un conjunto regulador para mantener la presión de oxígeno adicional a 240 kPa. Se extrajeron muestras periódicamente del reactor y se determinó el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida (que pudo usarse a su vez para calcular el porcentaje de oxidación) en la muestra seca mediante valoración.

Después de 5,25 horas, el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida fue de 7620, que correspondía a la conversión del 27,4% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Para elevar la tasa de oxidación, se aumentó la presión de oxígeno hasta 50 psig (345 kPa por encima de la presión del aire de partida) después de 5,5 horas. Se continuó la reacción a la presión aumentada durante una hora adicional antes de que se ventilara el reactor y se detuvo la reacción por la noche.

Luego, se presurizó el reactor con oxígeno hasta 50 psig (345 kPa) por encima del atmosférico y se volvió a calentar hasta 56-61°C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura y presión de oxígeno, mientras se agitaba, durante 4,5 horas adicionales. Al final de este tiempo, se tomó una muestra y se detuvo el flujo de oxígeno al reactor mientras se analizaba la muestra. La valoración de la muestra seca mostró un peso equivalente de carboxilo de 2597, correspondiente a una conversión del 80,3% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Cuando se obtuvo el resultado analítico, se ventiló el oxígeno en el reactor y se purgó el reactor con nitrógeno. Luego se diluyó el producto con agua hasta un contenido de sólidos del 52% (para retrasar la cristalización del PEG oxidado de la disolución) y se cargó desde el reactor en cubos. La valoración de una muestra seca del producto final mostró un peso equivalente de carboxilo de 2416, correspondiente a una conversión del 86,3% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Este PEG oxidado se usó para elaborar los protensioactivos de poliamidoamina descritos en el ejemplo 5 y en una combinación en el ejemplo 7.

El ejemplo 3 es un ejemplo de la oxidación de polioxietilenglicol (PEG), peso molecular promedio en número de 8000, hasta un elevado nivel de carboxilo.

A un reactor de acero inoxidable con una capacidad de aproximadamente 57 litros, se le añadieron 30 kg de PEG 8000 (con un peso equivalente de hidroxilo de 4057) y 2,95 kg de agua para formar una mezcla. Se calentó la mezcla hasta 60°C y se agitó para disolver el PEG. Luego, como en el ejemplo 2, se cargaron 0,57 kg de 4-hidroxitempo (disuelto en 1,06 kg de agua) y una mezcla de 0,18 kg de ácido nítrico al 67% y 0,45 kg de agua al reactor mientras se agitaba. Luego se cerró la ventilación del reactor y se añadió oxígeno al reactor desde un cilindro con un regulador. Se añadió suficiente oxígeno para llevar y mantener el reactor a una presión de oxígeno de 50 psig (345 kPa) además del aire que estaba en el reactor antes de la adición de oxígeno. Se mantuvo el reactor a 56-61°C mientras se agitaba durante 5,8 horas a medida que se añadía oxígeno adicional del cilindro a través de un conjunto regulador para mantener la presión de oxígeno adicional a 345 kPa. Se extrajeron muestras periódicamente del reactor y se determinó el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida (que pudo usarse a su vez para calcular el porcentaje de oxidación) en la muestra seca mediante valoración. Después de 5 horas, el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida fue de 7114, que correspondía a la conversión del 57,0% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Después de 5,8 horas, se ventiló el reactor y se detuvo la reacción por la noche.

Luego, se tomó nuevamente una muestra y el peso equivalente de carboxilo de la fracción sólida fue de 6158, que correspondía a la conversión del 65,9% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Se presurizó el reactor con oxígeno hasta 50 psig (345 kPa) por encima del atmosférico y se volvió a calentar hasta 56-61°C. Se mantuvo la mezcla a esta temperatura y presión de oxígeno, mientras se agitaba, durante 2 horas adicionales. Al final de este tiempo, se tomó una muestra y se detuvo el flujo de oxígeno al reactor mientras se analizaba la muestra. La valoración de la muestra seca mostró un peso equivalente de carboxilo de 4995, correspondiente a una conversión del 81,2% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Cuando se obtuvo el resultado analítico, se ventiló el oxígeno en el reactor y se purgó el reactor con nitrógeno. Luego se diluyó el producto con agua hasta un contenido de sólidos del 52% (para retrasar la cristalización del PEG oxidado de la solución) y se cargó desde el reactor en cubos. La valoración de una muestra seca del producto final mostró un peso equivalente de carboxilo de 4940, correspondiente a una conversión del 82,1% de los grupos hidroxilo en carboxilo. Este PEG oxidado se usó para preparar los protensioactivos de poliamidoamina en el ejemplo 6 y en una combinación en el ejemplo 7.

El ejemplo 4A es un ejemplo comparativo de la preparación de una composición de un protensioactivo de amidoamina del estado de la técnica usando el producto del ejemplo 1A como material de partida (patente estadounidense 6.956.086 B2, ejemplo 1).

Luego se enfrió luego el contenido del reactor del ejemplo 1A hasta 68°C y entonces se cargaron al reactor 123,1 kg de 2-metil-1,5-pentanodiamina, Dytek A. Se elevó la temperatura del reactor hasta 202°C durante un periodo de 2,5 horas a medida que se dejó destilar una mezcla de agua y parte de la diamina a presión atmosférica. Cuando el contenido del reactor había alcanzado esta temperatura, se drenó el acumulador superior y se aplicó vacío para destilar por arrastre con vapor la diamina restante. Después de 2,75 horas, la presión del reactor fue de 3 kPa, la temperatura fue de 209°C y se aplicó un burbujeador de nitrógeno para promover la destilación por arrastre con vapor del exceso de diamina. Se continuó la destilación por arrastre con vapor durante 4,5 horas adicionales a vacío y con nitrógeno. Se rompió el vacío y se tomaron muestras del contenido del reactor; el peso equivalente de nitrógeno de amina fue de 2905.

Luego se enfrió el reactor hasta 104°C y se cargó con 317,6 kg de agua para disolver el producto, seguido de 38,1 kg de CARDURA E-10 (un éster glicidílico de un ácido carboxílico terciario C₁₀). Se agitó la mezcla a 93°C durante una hora para hacer reaccionar los grupos epoxi de CARDURA E-10 con los grupos amina del condensado de diamina-polioxietilenglicol oxidado. Se midió el contenido de sólidos y se añadió 63,5 kg de agua adicional para ajustar la concentración de sólidos al nivel deseado. Se cargó el producto en bidones.

El producto final tenía una concentración de sólidos del 63,7% y un peso equivalente de nitrógeno de amina de 3281 (base de sólidos). La cromatografía de permeación en gel (exclusión molecular) del producto (calibración de polioxietilenglicol) mostró un pico de bajo peso molecular a un peso molecular máximo de 4590 (64,2% de área) y un pico de alto peso molecular a un peso molecular máximo de 9268 (31,4% de área, probablemente correspondiente al material acoplado). El área restante correspondía a material de peso molecular de unos pocos cientos. No se observó un ensanchamiento particular del pico de menor peso molecular en la región de bajo peso molecular, correspondiente a la escisión de la cadena. La mezcla total tenía un peso molecular promedio en número de 3758 y un peso molecular promedio en peso de 6260. El porcentaje de compuestos de amidoamina oligoméricos presentes en la composición de amidoamina fue del 31,4% basándose en GPC. La polidispersidad, PD, fue relativamente baja y el M_z fue relativamente bajo (tabla II.).

Este protensioactivo del ejemplo 4A forma un tensioactivo de dispersión epoxidica *in situ* eficiente para baja viscosidad y tamaño de partícula pequeño tal como se demuestra mediante el ejemplo 8 en las tablas III, IV y V). Sin embargo, tal como también se muestra, la viscosidad, el peso equivalente de grupo epoxi y el diámetro de partícula aumentan significativamente con el tiempo, proporcionando así de manera rutinaria una vida útil de almacenamiento muy limitada de menos de un año.

El ejemplo 4B es un ejemplo de la preparación de condensados de producto del ejemplo 1 con 1,3-propanodiaminas alquiladas y sus disoluciones acuosas.

Se equipó un matraz de fondo redondo de 4 bocas de 1 litro con un agitador de paletas, termopar, toma de destilación y toma vacío/purga de nitrógeno. Al matraz se le cargaron las cantidades mostradas en la tabla I del producto del ejemplo 1B (después de la destilación por arrastre con vapor de las sustancias volátiles) y las siguientes aminas: A, una N-oleiltrimetilendiamina, B, una N-(tridecilohipropil ramificado)trimetilendiamina y C, una mezcla de N-((octil/decil)oxipropil)trimetilendiamina.

Se purgó el matraz con nitrógeno y se calentó hasta 215°C a la velocidad de calentamiento máxima establecida por el controlador de temperatura. Se destilaba agua de las mezclas de reacción a medida que avanzaba la reacción de formación de amida. Se mantuvieron las mezclas de reacción durante 1 hora a 215°C en nitrógeno a presión atmosférica y luego durante 30 minutos (1 hora en el caso de las mezclas 3 y 5) a esta temperatura a una presión reducida de 80-160 Pa. Luego se enfriaron las mezclas de reacción hasta aproximadamente 90°C y se añadió agua para elaborar soluciones acuosas. Se determinó el porcentaje de sólidos y la viscosidad Brookfield a 25°C de las disoluciones acuosas. Las disoluciones también se analizaron por cromatografía de permeación en gel (GPC). El cromatograma de GPC de cada disolución mostró tres picos, con un pico de bajo peso molecular a MW 1000-1200, un pico de peso molecular medio a MW 4300-4600 (similar a la posición del pico principal en el material de partida) y un alto pico de peso molecular a MW 9300-9800. Se calculó el porcentaje de área de cada pico y se muestra en la tabla I a continuación.

Tabla I

N.º de mezcla	1	2	3	4	5
Producto del ejemplo 4, gramos	438,25	438,25	438,25	438,25	438,25
equiv. de ácido	0,1796	0,1796	0,1796	0,1796	0,1796
Diamina	A	B	B	C	C
Diamina, peso equiv. de nitrógeno de amina	171,94	165,76	165,76	137,5	137,5
Diamina, gramos	61,75	59,53	44,65	49,38	37,03
equiv. de nitrógeno de amina	0,359	0,359	0,269	0,359	0,269
Equivalentes de nitrógeno: diamina/ácido equiv	2	2	1,5	2	1,5
Destilado, gramos		46,6	14		14,5
Agua añadida, gramos	275	275	275	275	275
Producto, gramos	691	690	739	719	729

Producto, % de sólidos	65,34	66,64	62,11	62,72	62,07
Viscosidad, Brookfield, 25°C, Pa-s	153	3,57	3,11	0,776	0,83
GPC, % de área de pico:					
Bajo	17,5	17,1	27,8	18,8	28,4
Medio	69,7	69,1	54,8	66,4	53,2
Alto	12,8	13,9	17,5	12,8	18,4

Puede observarse a partir de la tabla I que las éter diaminas B y C produjeron condensamos de viscosidad mucho menor en disolución acuosa que aquella de la diamina A de hidrocarburo de cadena larga.

El ejemplo 5 es un ejemplo de la preparación de una composición de protensioactivo de amidoamina usando el producto del ejemplo 2 como material de partida.

- 5 A un matraz de resina equipado con agitación, una manta calefactora, un burbujeador de nitrógeno y un sistema de vacío, se le añadieron 1200,0 gramos de óxido de polioxietileno carboxilado acuoso del ejemplo 2. Se retiró el agua del producto del ejemplo 2 mediante destilación a vacío a 91°C. Luego se añadieron 154,8 gramos de 2-metil-1,5-pentanodiamina (Invista Dytek A) al matraz. Se añadió un condensador al matraz para permitir que el contenido refluyera. Se calentó la mezcla hasta 181°C y se mezcló a esta temperatura durante 45 minutos a reflujo mientras se burbujeaba suavemente con nitrógeno. Se aplicaron vacío y calor para eliminar por destilación agua y Dytek A en exceso para formar los reactivos amidoaminificados. Después de 1 hora a 181°C y 6,7 kPa de presión absoluta, la amidoamina formada del óxido de polioxietileno carboxilado y Dytek A tenía un peso equivalente de nitrógeno de amina de 2639. Luego se burbujeó con vapor el lote con nitrógeno húmedo a 164°C para elevar el peso equivalente de nitrógeno de amina hasta 2865. Después de dejar que se enfriara el lote hasta 110°C, se añadió agua desionizada para reducir los sólidos al 70%. Al lote se le añadió 34 gramos de CARDURA E-10 (un éster glicídico de un ácido carboxílico terciario C₁₀) a 62°C. Después de permitir que se mezclara el lote durante 2 horas a 55-62°C, se diluyó hasta el 64,8% de sólidos y se dejó endurecer durante la noche a temperatura ambiente.

- 20 Se determinó que el peso equivalente de nitrógeno de amina del polímero de amidoamina con los extremos ocupados acuoso fue de 3079. Este protensioactivo se usó entonces para elaborar una dispersión epoxídica tal como se muestra en el ejemplo 11, dispersión epoxídica que se observó que tenía una baja viscosidad. Este protensioactivo también se usó con el protensioactivo del ejemplo 6 para elaborar la dispersión epoxídica del ejemplo 9, dispersión epoxídica que presentó una mejor estabilidad en anaquel en comparación con el ejemplo 8 comparativo del "estado de la técnica".

- 25 El ejemplo 6 es un ejemplo de la preparación de una composición de protensioactivo de amidoamina que usa el ejemplo 3 como material de partida.

- 30 A un matraz de resina equipado con agitación, una manta calefactora, un burbujeador de nitrógeno y un sistema de vacío, se le añadieron 1500,0 gramos de óxido de polioxietileno carboxilado acuoso del producto del ejemplo 3. Se retiró el agua del producto del ejemplo 3 mediante destilación a vacío a 91°C. Luego se añadieron 95,3 gramos de 2-metil-1,5-pentanodiamina (Invista Dytek A) al matraz. Se añadió un condensador al matraz para permitir que el contenido refluyera. Se calentó la mezcla hasta 179°C y se mezcló a esta temperatura durante 45 minutos a reflujo mientras se burbujeaba suavemente con nitrógeno. Se aplicaron vacío y calor para eliminar por destilación agua y Dytek A en exceso para formar los reactivos amidoaminificados. Después de 2,5 horas a 181°C y 5,1 kPa de presión absoluta, la amidoamina formada del óxido de polioxietileno carboxilado y Dytek A tenía un peso equivalente de nitrógeno de amina de 2111. Después de 3 horas de destilación a vacío continua, el peso equivalente de nitrógeno de amina fue de 4531. Luego se burbujeó con vapor el lote con nitrógeno húmedo a 155°C para elevar el peso equivalente de nitrógeno de amina a 5013. Después de dejar que se enfriara el lote hasta 110°C, se añadió agua desionizada para reducir los sólidos hasta el 70%. Luego se añadió 34 gramos de CARDURA E-10 (un éster glicídico de un ácido carboxílico terciario C₁₀) a 66°C. Después de permitir que se mezclara el lote durante 2 horas a 55-62°C, se diluyó hasta el 64,2% de sólidos y se dejó endurecer durante la noche a temperatura ambiente.

- 40 Se determinó que el peso equivalente de nitrógeno de amina del polímero de amidoamina con los extremos ocupados acuoso fue de 5333. Este protensioactivo se usó para elaborar una dispersión epoxídica tal como se muestra en el ejemplo 12, dispersión que tenía un pH bajo y estabilidad superior de contenido de grupo epoxi. Este protensioactivo también se combinó con el protensioactivo del ejemplo 5 para formar la dispersión epoxídica del ejemplo 9 que tenía estabilidad en anaquel mejorada en comparación con la del ejemplo 8 del "estado de la técnica".

- 45 El ejemplo 7 es un ejemplo de la preparación de la composición de protensioactivo de amidoamina de la invención

preferida usando una combinación de los productos del ejemplo 2 y ejemplo 3 como materiales de partida.

- 5 A un reactor de acero inoxidable equipado con una manta calefactora, agitación, un burbujeador de nitrógeno y un sistema de vacío, se le añadieron 2312,1 gramos de óxido de polioxietileno carboxilado acuoso del producto del ejemplo 2 y 1890,0 gramos del producto del ejemplo 3. Se retiró el agua de esta combinación mediante destilación a vacío hasta 105°C y 6,7 kPa de presión absoluta. Luego se añadieron 418,1 gramos de 2-metil-1,5-pentanodiamina (Invista Dytek A) al lote. Se añadió un condensador al matraz para permitir que el contenido refluyera. Se calentó la mezcla hasta 184°C y se mezcló a esta temperatura durante 45 minutos a reflujo mientras se burbujeaba suavemente con nitrógeno. Se aplicaron vacío y calor para eliminar por destilación agua y Dytek A en exceso para formar los reactivos amidoaminificados. Después de 4 horas a 171-188°C y de 13,5 a 5,1 kPa de presión absoluta, la amidoamina formada del óxido de polioxietileno carboxilado y Dytek A tenía un peso equivalente de nitrógeno de amina de 3811. Después de dejar que se enfriara el lote hasta 110°C, se añadió agua desionizada para reducir los sólidos hasta el 70%. Luego se añadió 97,3 gramos de CARDURA E-10 (un éster glicídico de un ácido carboxílico terciario C₁₀) a 66°C. Después de permitir que se mezclara el lote durante 2 horas a 70-83°C, se diluyó hasta el 64,3% de sólidos.
- 10
- 15 Se determinó que el peso equivalente de nitrógeno de amina del polímero de amidoamina con los extremos ocupados fue de 3750. Tal como se esperaba de la dispersidad de peso molecular DP de la combinación del PEG 4000 y PEG 8000, esta combinación coamificada del ejemplo 7 de los respectivos ácidos de PEG oxidados también tiene una dispersidad de peso molecular DP de 1,2895 que es casi igual pero ligeramente inferior en comparación con la de la combinación relevante de los protensioactivos amidoaminificados de los ejemplos 5 y 6 tal como se muestra en la tabla II. Este protensioactivo coamificado también se usó para elaborar el ejemplo 9 de dispersión epoxídica de la invención preferida que tenía una viscosidad más baja, un tamaño de partícula más bajo y una estabilidad en anaquel superior que los ejemplos del estado de la técnica.
- 20

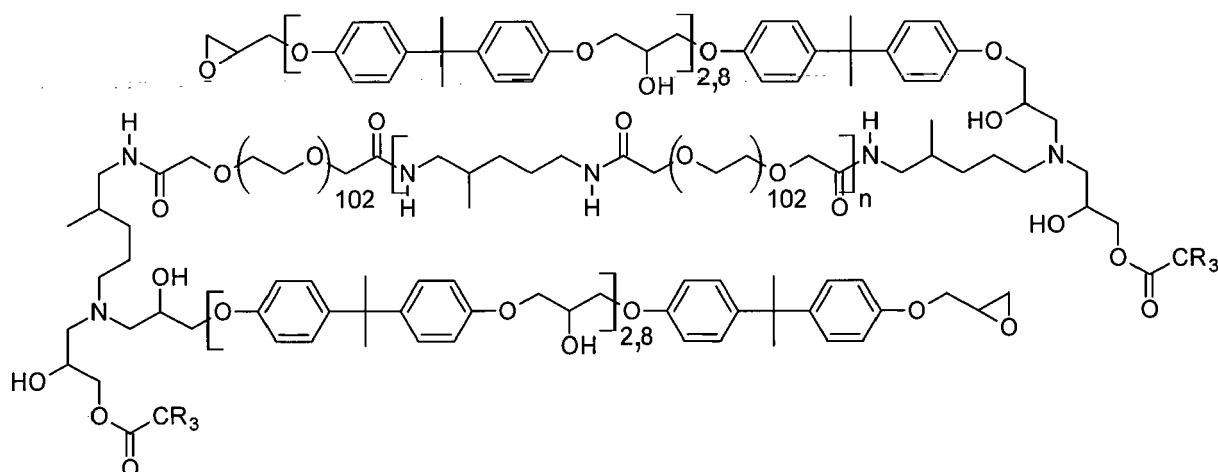
El ejemplo 8 es un ejemplo comparativo de dispersión epoxídica que implica la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de un protensioactivo preparado según el método descrito en el ejemplo 4.

- 25 A un matraz de resina equipado con una manta calefactora, un agitador, una purga de nitrógeno, un sistema de vacío y un condensador, se le añadieron 936,9 gramos de resina EPON 828 y 285,1 gramos de bisfenol A. Se calentó el lote con agitación hasta 115°C. Luego se añadió 1,0 gramo de trifenilfosfina a la mezcla. Se calentó el lote con agitación hasta 132°C y se dejó que fuera exotérmico hasta 190°C. Se mantuvo el lote a 177°C - 190°C durante 45 minutos. Luego se enfrió el lote hasta 132°C y se añadieron 99,3 gramos de monometil éter de propilenglicol. Se sometió a reflujo el lote y se enfrió hasta 105°C. Luego se añadieron a presión atmosférica 84,1 gramos de protensioactivo del ejemplo 4A que tenía un contenido de alto peso molecular del 28,7%, peso equivalente de nitrógeno de 3164 y el 64,7% de sólidos. Se dejó enfriar el lote con agitación hasta 99°C durante 2,5 horas. En este punto, se añadió rápidamente al lote 285,5 gramos de agua desionizada durante 5 minutos. Luego se enfrió el lote con presión reducida hasta 77°C, en cuyo punto el polímero epoxídico y el grupo epoxi del protensioactivo formaron una resina en la dispersión de agua.
- 30
- 35

- Después de mezclar la dispersión durante 1,0 horas adicionales a una presión absoluta de 44,0 kPa (para enfriar el lote hasta 55°C), el tamaño medio de partícula del diámetro Sa (área de superficie) fue de 0,723 micrómetros y el tamaño medio de partícula Dv (volumen) fue de 1,105 micrómetros. En este punto, se retornó el lote a presión atmosférica y se añadieron 13,0 gramos de acetona al lote. Se mezcló el lote durante 15 minutos a 55°C y se añadió 1,26 gramos de disolución de polipropilenglicol al 50% de ácido dodecibenzenosulfónico para controlar el pH a casi neutro. Se mezcló el lote durante 15 minutos adicionales y luego se añadieron 26,0 gramos de modificador HELOXY 8 durante 10 minutos. Se mezcló el lote durante 20 minutos y luego se dejó enfriar durante la noche. A la mañana siguiente, se calentó el lote con agitación durante 1,0 horas hasta 52°C. Se diluyó el lote con agua desionizada durante 2 horas mientras se dejó enfriar la temperatura hasta 48°C.
- 40

- 45 Se mezcló el lote 20 minutos adicionales y luego se filtró a través de una bolsa de filtro de 80 de malla. Se diluyeron adicionalmente las muestras hasta el 55,9%, el 54,2% y el 51,8% de sustancias no volátiles. Las viscosidades Brookfield RVDVI del lote medidas el mismo día en que se diluyeron fueron de 16.740 cP, 7.040 cP y 2.600 cP respectivamente a las medidas con el huso 5 y 20 rpm a 25°C. Las viscosidades iniciales (después de 1 día a 49°C / 2 días a 25°C para permitir la desaireación y el equilibrio del pH) fueron de 15.560 cP, 5.900 cP y 1.620 cP en el % de sólidos respectivo. El tamaño de partícula de esta dispersión epoxídica final fue de Sa 0,743 y Dv 0,942 micrómetros. El peso equivalente de epóxido del contenido de resina fue de 504. El pH del lote después de 1 día a 49°C más 1 día a 25°C fue de 8,60. Tal como se muestra en la tabla III, esta dispersión epoxídica elaborada con el protensioactivo convencional del ejemplo 4, tenía un tamaño de partícula bajo, una viscosidad inicial moderada y un pH relativamente alto. El pH alto contribuyó a las tasas de viscosidad relativamente rápidas y a los aumentos de peso equivalente de grupo epoxi tal como se muestra en la tabla III. Por lo tanto, el aumento de la viscosidad y el peso equivalente de grupo epoxi limita la vida útil de almacenamiento indicada a menos de un año.
- 50
- 55

La estructura para el tensioactivo del estado de la técnica del ejemplo 8 es la siguiente estructura en la que n es 1,2.



El ejemplo 9A es un ejemplo de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de una combinación con razón 55:45 de protensioactivos del ejemplo 5 y ejemplo 6 respectivamente.

5 A un matraz de resina equipado con una manta calefactora, un agitador, una purga de nitrógeno, un sistema de vacío y un condensador, se le añadieron 933,3 gramos de resina EPON 828 y 289,5 gramos de bisfenol A. Se calentó el lote con agitación hasta 105°C. Luego se añadió 1,0 gramo de trifetilfosfina a la mezcla. Se calentó el lote con agitación hasta 132°C y se dejó que fuera exotérmico hasta 190°C. Se mantuvo el lote a 177°C - 190°C durante 45 minutos. Luego se enfrió el lote hasta 136°C y se añadieron 99,3 gramos de monometil éter de propilenglicol. Se sometió a reflujo el lote y se enfrió hasta 105°C. Luego se añadieron 47,0 gramos del ejemplo 5 y 38,4 gramos del ejemplo 6 (85,4 g en total) a presión atmosférica. Se dejó enfriar el lote con agitación hasta 99°C durante 2,0 horas. En este punto, se añadió rápidamente al lote 284,6 gramos de agua desionizada durante 5 minutos. Luego se enfrió el lote con presión reducida hasta 77°C, en cuyo punto el polímero epoxídico y el grupo epoxi de protensioactivo formaron una resina en la dispersión de agua.

15 Después de mezclar la dispersión durante 2,5 horas adicionales a 44,0 kPa de presión absoluta (para enfriar el lote hasta 55°C), el tamaño medio de partícula de diámetro Sa (área de superficie) fue de 0,875 micrómetros y el tamaño medio de partícula Dv (volumen) fue de 1,345. En este punto, se retornó el lote a presión atmosférica y se añadieron 13,0 gramos de acetona al lote. Se mezcló el lote durante 5 minutos a 55°C y se añadió 1,26 gramos de disolución de polipropilenglicol al 50% de ácido dodecilsulfónico para controlar el pH a casi neutro. Se mezcló el lote durante 10 minutos adicionales y luego se añadieron 26,0 gramos de modificador HELOXY 8 durante 10 minutos. Se mezcló el lote durante 20 minutos y luego se dejó enfriar durante la noche. A la mañana siguiente, se calentó el lote con agitación durante 1,0 horas hasta 54°C. Se diluyó el lote con agua desionizada durante 2 horas mientras se dejó enfriar la temperatura hasta 50°C.

25 Se mezcló el lote 20 minutos adicionales y luego se filtró a través de una bolsa de filtro de 80 de malla. Se diluyeron adicionalmente las muestras hasta el 55,7%, el 54,5% y el 52,1% de sustancias no volátiles. Las viscosidades nuevas (tal como se midieron en el ejemplo 8) fueron de 15.160 cP, 6.160 cP y 2.020 cP respectivamente a 25°C. Las viscosidades iniciales (después de 1 día a 49°C / 2 días a 25°C) midieron 15.960 cP, 5.100 cP y 1.480 cP. El tamaño de partícula de esta dispersión epoxídica final fue de Sa 0,862 y Dv 1,428 micrómetros. El peso equivalente de epóxido del contenido de resina fue de 506. El pH del lote después de 1 día a 49°C más 2 días a 25°C fue de 8,18. Tal como se muestra en la tabla III, el pH de esta dispersión y la viscosidad y la tasa de aumento de peso equivalente de grupo epoxi resultantes fueron mejores que el ejemplo 8 de dispersión convencional. Esta dispersión también tuvo mejor estabilidad en anaquel que los ejemplos 11 y 12 tal como se muestra en la tabla IV.

35 El ejemplo 9B es un ejemplo de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de una combinación con razón 85:15 de protensioactivos del ejemplo 5 y ejemplo 6 respectivamente. Esta dispersión epoxídica se elaboró siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 9A excepto que la razón en peso de protensioactivos activos del ejemplo 5 y ejemplo 6 se ajustó a 85:15 respectivamente.

El ejemplo 9C es un ejemplo de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de una combinación con razón 70:30 de protensioactivos del ejemplo 5 y ejemplo 6 respectivamente. Esta dispersión epoxídica se elaboró siguiendo el mismo procedimiento que en el ejemplo 9A excepto que la razón en peso de protensioactivos activos del ejemplo 5 y ejemplo 6 se ajustó a 70:30 respectivamente.

40 El ejemplo 10 es un ejemplo de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir del producto de protensioactivo del ejemplo 7 según la invención.

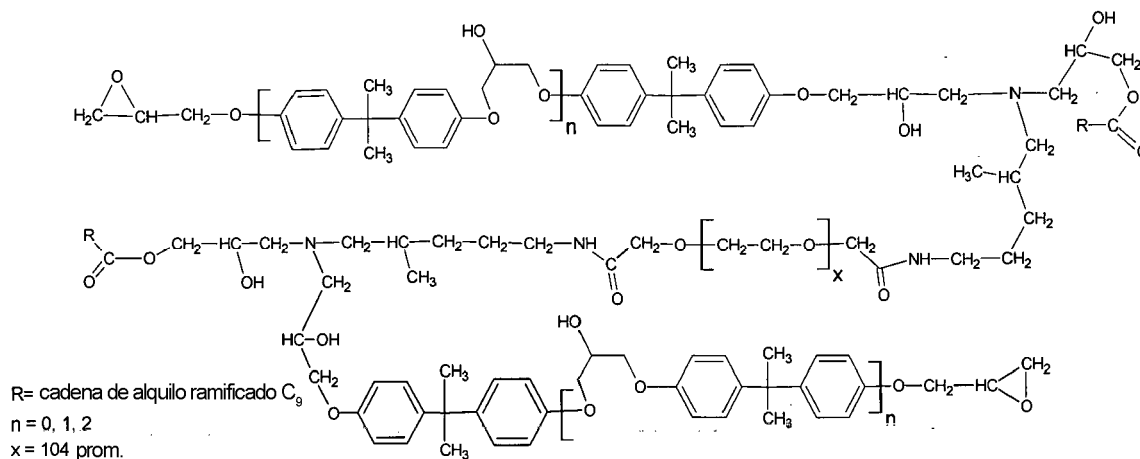
A un matraz de resina equipado con una manta calefactora, un agitador, una purga de nitrógeno, un sistema de vacío y un condensador, se le añadieron 936,8 gramos de resina EPON 828, 285,6 gramos de bisfenol A y 1,0

gramo de trifenilfosfina. Se purgó el matraz con nitrógeno y se redujo la presión hasta 20,3 kPa de presión absoluta. Se calentó el lote con agitación hasta 130°C y se dejó que fuera exotérmico hasta 194°C. Se dejó enfriar el lote hasta 176°C a presión atmosférica durante 1,5 horas. Luego se enfrió el lote hasta 151°C y se añadieron 99,3 gramos de monometil éter de propilenglicol. Se enfrió a reflujo el lote con presión reducida hasta 99°C. Luego se añadieron 84,6 gramos del ejemplo 7 a presión atmosférica. Se dejó enfriar el lote con agitación hasta 96°C durante 1,8 horas. En este punto, se añadió al lote 285,1 gramos de agua desionizada durante 2 minutos. Luego se enfrió el lote con presión reducida hasta 75°C, en cuyo punto el polímero epoxídico y el grupo epoxi de protensioactivo epoxídico formaron una resina en la dispersión de agua.

Después de mezclar esta dispersión durante 1,5 horas adicionales a 37,3 kPa de presión absoluta (para enfriar el lote hasta 57°C), el tamaño medio de partícula de diámetro Sa (área de superficie) fue de 0,869 micrómetros y el tamaño medio de partícula de diámetro Dv (volumen) fue de 1,274 micrómetros. En este punto, se retornó el lote a presión atmosférica y se añadieron 13,0 gramos de acetona al lote. Se mezcló el lote durante 20 minutos a 57°C y se añadió 1,26 gramos de una disolución de polipropilenglicol al 50% de ácido dodecibencenosulfónico para controlar el pH a casi neutro. Se mezcló el lote durante 20 minutos adicionales y luego se añadieron 26,0 gramos de modificador HELOXY 8 durante 10 minutos. Se mezcló el lote durante 1 hora y luego se dejó enfriar hasta 22°C durante la noche. A la mañana siguiente, se calentó el lote con agitación durante 1,25 horas hasta 53°C.

Luego se diluyó el lote hasta el 52,2% de sólidos durante 2 horas mientras se dejaba enfriar la temperatura hasta 32°C. Se mezcló el lote durante 20 minutos adicionales y luego se filtró a través de una bolsa de filtro de 80 de malla. El tamaño de partícula de esta dispersión epoxídica final fue de Sa 0,680 y Dv 1,013 micrómetros. La viscosidad nueva del lote fue de 1.200 cP a 25°C. El peso equivalente de epóxido del contenido de resina fue de 513. El pH del lote después de 1 día a 49°C más 3 días a 25°C fue de 7,47 y la viscosidad fue de 1.060 cP a 25°C medida tal como se describe en el ejemplo 8. Tal como se muestra en la tabla IV, esta dispersión tuvo el perfil de viscosidad inicial más bajo en comparación con el ejemplo 8 del "estado de la técnica", así como todos los demás ejemplos. Esta dispersión también fue la más baja en tamaño de partícula y tuvo un pH más bajo con una excelente estabilidad de peso equivalente de grupo epoxi (véase la tabla III).

Se cree que el tensioactivo del ejemplo 10 tiene la siguiente estructura:



en la que R es una cadena de alquilo ramificado C₉, n es 0, 1 ó 2, y x = 131 promedio obtenido por 55 partes X = 81 + 45 partes X = 192.

El ejemplo 11 es un ejemplo comparativo de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de un protensioactivo preparado según el método descrito en el ejemplo 5.

A un matraz de resina equipado con una manta calefactora, un agitador, una purga de nitrógeno, un sistema de vacío y un condensador, se le añadieron 933,7 gramos de resina EPON 828 y 288,2 gramos de bisfenol A. Se calentó el lote con agitación hasta 110°C. Luego se añadió 1,0 gramo de trifenilfosfina a la mezcla. Se calentó el lote con agitación hasta 132°C y se dejó que fuera exotérmico hasta 190°C. Luego se mantuvo el lote a 177°C - 190°C durante 45 minutos. Luego se enfrió el lote hasta 133°C y se añadieron 99,3 gramos de monometil éter de propilenglicol. Se sometió a reflujo el lote y se enfrió hasta 105°C. A continuación, se añadieron a presión atmosférica 84,0 gramos de lote elaborado mediante el procedimiento del ejemplo 5 pero que tenía un contenido máximo de alto peso molecular del 30,8%, nitrógeno valorable de peso equivalente de 2863 y el 64,8% de sólidos. Se dejó enfriar el lote con agitación hasta 98°C durante 2,25 horas. En este punto, se añadió rápidamente al lote 285,5 gramos de agua desionizada durante 10 minutos. Luego se enfrió el lote con presión reducida hasta 74°C, en cuyo punto el polímero epoxídico y el grupo epoxi del protensioactivo formaron una resina en la dispersión de agua.

Después de mezclar la dispersión durante 2,0 horas adicionales a 44,0 kPa de presión absoluta (para enfriar el lote

hasta 55°C), el tamaño medio de partícula de diámetro Sa (área de superficie) fue de 0,875 micrómetros y el tamaño medio de partícula de volumen (Dv) fue de 1,324 micrómetros. En este punto, se retornó el lote a presión atmosférica y se añadieron 13,0 gramos de acetona al lote. Se mezcló el lote durante 20 minutos a 54°C y se añadió 1,3 gramos de disolución de polipropilenglicol al 50% de ácido dodecilbencenosulfónico para controlar el pH. Se mezcló el lote durante 20 minutos adicionales y luego se añadieron 26,0 gramos de modificador HELOXY 8 durante 10 minutos. Se mezcló el lote durante 35 minutos a 54°C y luego se dejó enfriar sin mezclar hasta 22°C durante la noche. A la mañana siguiente, se calentó el lote muy lentamente hasta 53°C durante una hora. Luego se diluyó el lote con agua desionizada durante 1,5 horas mientras se dejaba enfriar la temperatura hasta 50°C.

Se mezcló el lote 20 minutos adicionales y luego se filtró a través de una bolsa de filtro de 80 de malla. Se diluyeron adicionalmente las muestras hasta el 55,9%, el 53,8% y el 52,0% de sustancias no volátiles. Las viscosidades Brookfield RVDVI del lote medidas el mismo día en que se diluyeron fueron de 27.600 cP, 9.560 cP y 1.700 cP respectivamente medidas con el huso 5 (o 6 para más de 20.000 cP) y 20 rpm a 25°C. Las viscosidades iniciales (después de 1 día a 49°C más 2 días a 25°C para permitir la desaireación y el equilibrio del pH) fueron de 22.200 cP, 5.980 cP y 920 cP en el % de sólidos respectivo. El tamaño de partícula de esta dispersión epoxídica final fue de Sa 0,835 y Dv 1,301 micrómetros. El peso equivalente de epóxido del contenido de resina fue de 518. El pH del lote después de 1 día a 49°C más 1 día a 25°C fue de 8,79. Esta dispersión tuvo una baja viscosidad inicial, pero tanto la viscosidad como el peso equivalente de grupo epoxi no fueron estables y el pH fue alto. La viscosidad de esta dispersión aumentó más rápidamente durante el almacenamiento a 25°C en comparación con el ejemplo 8 tal como se muestra en la tabla IV.

El ejemplo 12 es un ejemplo comparable de la preparación de la dispersión epoxídica elaborada a partir de un protensioactivo preparado según el método descrito en el ejemplo 6.

A un matraz de resina equipado con una manta calefactora, un agitador, una purga de nitrógeno, un sistema de vacío y un condensador, se le añadieron 933,5 gramos de resina EPON 828 y 288,9 gramos de bisfenol A. Se calentó el lote con agitación hasta 104°C. Luego se añadió 1,0 gramo de trifetilfosfina a la mezcla. Se calentó el lote con agitación hasta 132°C y se dejó que fuera exotérmico hasta 190°C. Luego se mantuvo el lote a 177°C - 190°C durante 55 minutos. Luego se enfrió el lote hasta 141°C y se añadieron 99,3 gramos de monometil éter de propilenglicol. Se sometió a reflujo el lote y se enfrió hasta 109°C. A continuación, se añadieron a presión atmosférica 84,7 gramos de lote elaborado mediante el procedimiento del ejemplo 6 pero que tenía un contenido máximo de alto peso molecular del 27,14%, nitrógeno valorable de peso equivalente de 2863 y el 64,2% de sólidos. Se dejó enfriar el lote con agitación hasta 98°C durante 2,0 horas. En este punto, se añadió rápidamente al lote 285,0 gramos de agua desionizada durante 10 minutos. Luego se enfrió el lote con presión reducida hasta 74°C, en cuyo punto el polímero epoxídico y el grupo epoxi de protensioactivo formaron una resina en la dispersión de agua.

Después de mezclar la dispersión durante 1,0 h adicionales a 33,8 kPa de presión absoluta (para enfriar el lote hasta 54°C), el tamaño medio de partícula del diámetro Sa (área de superficie) fue de 0,836 micrómetros y el tamaño medio de partícula Dv (volumen) fue de 1,329 micrómetros. En este punto, se retornó el lote a presión atmosférica y se añadieron 13,0 gramos de acetona al lote. Se mezcló el lote durante 20 minutos a 54°C y se añadió 1,3 gramos de disolución de polipropilenglicol al 50% de ácido dodecilbencenosulfónico para controlar el pH a casi neutro. Se mezcló el lote durante 20 minutos adicionales y luego se añadieron 26,0 gramos de modificador HELOXY 8 durante 10 minutos. Se mezcló el lote durante 1 hora. Se diluyó el lote con agua desionizada durante 1,5 horas mientras se dejó enfriar la temperatura hasta 50°C.

Se mezcló el lote 20 minutos adicionales y luego se filtró a través de una bolsa de filtro de 80 de malla. Se diluyeron adicionalmente las muestras hasta el 55,8%, el 53,9% y el 52,0% de sustancias no volátiles. Las viscosidades Brookfield RVDVI del lote medidas el mismo día en que se diluyeron fueron de 8.060 cP, 3.660 cP y 1.680 cP respectivamente a las medidas con el huso 5 y 20 rpm a 25°C. Las viscosidades iniciales (después de 1 día a 49°C / 2 días a 25°C para permitir la desaireación y el equilibrio del pH) fueron de 15.920 cP, 3.360 cP y 1.460 cP en el % de sólidos respectivo. El tamaño de partícula de esta dispersión epoxídica final fue de Sa 0,873 y Dv 1,288 micrómetros. El peso equivalente de epóxido del contenido de resina fue de 513. El pH del lote después de 1 día a 49°C más 1 día a 25°C fue de 7,29. Aunque se prefería el pH y la estabilidad de peso equivalente de grupo epoxi de esta dispersión, el tamaño de partícula era grande y la viscosidad inicial era mayor que la del ejemplo 10 preferido tal como se muestra en las tablas III y IV).

El ejemplo 13 es un ejemplo de una oxidación conjunta de la combinación de polioxietilenglicol (PEG) preferida de pesos moleculares promedios en número de 4000 y 8000 en una razón de 55 a 45 respectivamente, a un tensioactivo con funcionalidad ácido carboxílico.

La combinación de polioxietilenglicol (PEG) preferida de pesos moleculares promedio en número de 4000 y 8000 en una razón de 55 a 45 (20,0 libras de diol de PEG 4000 y 16,36 libras de diol de PEG 8000) respectivamente se oxidaron juntos de la misma manera que en el ejemplo 3 (también según el procedimiento descrito en la patente estadounidense 6956086 B2, ejemplo 1) como una disolución acuosa a los ácidos dicarboxílicos correspondientes. Se repitió este procedimiento y se combinaron los dos productos. Se ajustaron los ácidos de PEG resultantes a una concentración del 59,4% en agua y se midió que el peso promedio por ácido de los carboxilatos de PEG fue de 3629.

El ejemplo 14 es un ejemplo de la preparación de la composición de protensioactivo de amidoamina usando el ejemplo 13 como material de partida. El contenido del reactor del ejemplo 13 se convirtió en el protensioactivo de amidoamina mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 5. El protensioactivo resultante tuvo un peso equivalente de nitrógeno de amina de 4065 y un contenido de sustancias no volátiles del 63,0%.

- 5 El ejemplo 15 es un ejemplo de la preparación de una dispersión epoxídica mediante el método descrito en el ejemplo 8 usando el protensioactivo del ejemplo 14.

La dispersión epoxídica resultante del protensioactivo del ejemplo 14 tuvo un perfil de tamaño de partícula promedio de diámetro en micrómetro típico de D_v 0,870, S_a 0,623, D_n 0,633 y D_w 0,814. El peso equivalente de grupo epoxi del polímero dispersado fue de 507, la viscosidad fue de 1.220 cP al 52,2% de NV. Esta dispersión epoxídica se usó con la dispersión de agente de curado de amina en el ejemplo 16 para elaborar una pintura de imprimación de alto rendimiento tal como se describe en el ejemplo 17.

El ejemplo 16 es un ejemplo de la preparación de una dispersión de agente de curado de amina usando protensioactivo del ejemplo 14.

De manera similar al procedimiento descrito en la patente estadounidense 6.277.928, ejemplo 1, se hizo reaccionar el protensioactivo del ejemplo 14 en una disolución en exceso de EPON 1001X75 en una razón de 5,5 a 94,5. Se hizo reaccionar posteriormente este aducto de protensioactivo epoxídico en 3 moles de trietilentetramina (TETA) por equivalente de grupo epoxi. Después de que se completara la reacción, se eliminaron por destilación a vacío las sustancias volátiles que incluían 2 moles de TETA en exceso. Luego se añadió un mol de grupo monoepoxi Heloxy 62 por equivalente de amina primaria sin reaccionar. Este polímero aducido con funcionalidad amina se dispersó luego en agua para dar una dispersión blanca con un diámetro de tamaño de partícula en micrómetros promedio de D_v 0,516 y S_a 0,423. El contenido de sustancias no volátiles de esta dispersión fue del 51,6% y el índice de amina del polímero no volátil fue de 257. Esta dispersión polimérica con funcionalidad amina se usó en combinación con la dispersión epoxídica del ejemplo 15 para elaborar la pintura de imprimación de alto rendimiento descrita en el ejemplo 18.

El rendimiento de la pintura Momentive SF 1700 de las dispersiones de grupo epoxi del ejemplo 15 y de amina del ejemplo 16 incluyó unas horas hasta el secado de 1,25 horas, un lápiz de 7 días SF1700 de H y una viscosidad de SF1700 KU en revisiones al inicio y a las 3 horas de 71 y 68 respectivamente. Por el contrario, las dispersiones de grupo epoxi y de amina convencionales comerciales derivadas del protensioactivo del ejemplo 4 incluyeron unas horas hasta el secado de SF1700 de 1,75 horas, un lápiz de 7 días SF1700 de H y una viscosidad de SF1700 KU al inicio y a las 3 horas de 54 y 78 respectivamente.

El ejemplo 17 es un ejemplo de la preparación de una dispersión de agente de curado de amina usando protensioactivo del ejemplo 7.

De manera similar al procedimiento descrito en la patente estadounidense 6.277.928, ejemplo 1, se hizo reaccionar el protensioactivo del ejemplo 7 en una disolución en exceso de EPON 1001X75 en una razón de 5,5 a 94,5. Se hizo reaccionar posteriormente este aducto de protensioactivo epoxídico en 3 moles de trietilentetramina (TETA) por equivalente de grupo epoxi. Después de que se completara la reacción, se eliminaron por destilación a vacío las sustancias volátiles que incluían 2 moles de TETA en exceso. Luego se añadió un mol de grupo monoepoxi Heloxy 62 por equivalente de amina primaria. Luego se dispersó este polímero aducido con funcionalidad amina en agua para dar una dispersión blanca con un diámetro promedio de tamaño de partícula en micrómetros de D_v 0,331 y S_a 0,219. El contenido de sustancias no volátiles de esta dispersión fue del 51,2% y el índice de amina del polímero no volátil fue de 242. Esta dispersión polimérica con funcionalidad amina se usó en combinación con la dispersión epoxídica del ejemplo 15 para preparar la pintura de imprimación de alto rendimiento descrita en el ejemplo 18.

El rendimiento de la pintura Momentive SF 1700 de las dispersiones de grupo epoxi del ejemplo 15 y de amina del ejemplo 17 incluyó unas horas hasta el secado de 1,5 horas, un lápiz de 7 días SF1700 de F+ y una viscosidad de SF1700 KU en revisiones al inicio y a las 3 horas de 68 y 73 respectivamente. Por el contrario, las dispersiones de grupo epoxi y de amina convencionales comerciales derivadas del protensioactivo del ejemplo 4 incluyeron unas horas hasta el secado de SF1700 de 1,75 horas, un lápiz de 7 días SF1700 de F+ y una viscosidad de SF1700 KU al inicio y a las 3 horas de 54 y 78 respectivamente.

El ejemplo 18 es un ejemplo de la preparación de pinturas de imprimación a partir de dispersiones elaboradas con los protensioactivos de amidoamina anteriores tal como se define en la formulación de punto de partida 1700 publicada por Momentive de la siguiente manera.

Se mezcló 300,0 libras (33,33 galones) de la dispersión de resina epoxídica descrita en el presente documento en el ejemplo 15 con 26,0 libras (2,95 galones) del fenil éter de propilenglicol PPH (de Dow Chemical), 3,0 libras (0,35 galones) del desespumante EFKA® 2526 (de CIBA Specialty Company), 100,0 libras (3,1 galones) del pigmento Ti-Pure® R-960 (de Du Pont), 100,0 libras (4,12 galones) del 10 ES WOLLASTOCOAT® (de NYCO Minerals, Inc.), 67,0 libras (1,83 galones) de las baritinas Sparmite™ A (de Elementis Pigments Inc.), 94,7 libras (3,98 galones) del HALOX® SW-111 (de HALOX Pigments), 7,0 libras (0,3 galones) de la mica molida en húmedo, malla de 325 (de Franklin Industrial Minerals). Se sometió la mezcla a un procedimiento de dispersión a alta

5 velocidad para proporcionar una textura de 5-6 en la escala de Hegman. Se redujo la velocidad de mezclado y entonces se añadió 107,5 libras (11,94 galones) de la resina EPI-REZ 6520-WH-53 (de Momentive Specialty Chemicals), 8,6 libras (0,98 galones) de silano CoatOSil™ 1770 (de Momentive Performance Products) y 142,9 (7,12 galones) de agua. La mezcla en este punto comprende 959,7 libras (80,0 galones) de composición. A esta mezcla se le añadieron 180 libras (19,78 galones) de la dispersión de agente de curado del ejemplo 17 tal como se describe en el presente documento (de Momentive Specialty Chemicals) y 2 libras (0,22 galones) del inhibidor de oxidación instantánea Raybo 60 (de Raybo). La composición se formuló a una estequiometría 1:1 (equivalentes de grupo epoxi:amina).

10 El ejemplo 19 es un ejemplo de la preparación de dispersión epoxídica para el apresto de fibras usando el protensioactivo del ejemplo 7.

15 El protensioactivo del ejemplo 7 también puede usarse para elaborar dispersiones epoxídicas a base de agua para apresto de fibras o adhesivos que contienen disolventes volátiles orgánicos reducidos o no. A un recipiente de resina de 3 litros se le añadió 99,7 gramos de resina epoxídica líquida, EPON 828, 102,5 gramos de protensioactivo acuoso del ejemplo 7 y 200,0 gramos de agua desionizada. Se añadieron al matraz un agitador y un condensador de agua de refrigeración para contener el vapor de agua durante el calentamiento del lote con mezclado a 180°F.

20 Se permitió que reaccionara el lote durante 1 hora a esta temperatura y luego se añadió 1,6 gramos de ácido dodecibencenosulfónico. Luego se diluyó el lote adicionalmente con 200,0 gramos de agua, se dejó enfriar hasta 160°F y luego se añadieron 1.141,8 gramos de EPON 828 adicional durante 30 minutos con un buen mezclado. Se dejó enfriar el lote hasta 125°F con mezclado durante 2 horas, y luego se añadió 140,0 gramos de agua seguido de 0,7 gramos de desespumante Rhodaline 640. Se mezcló el lote durante 1,5 horas a 125-132°F y luego se diluyó hasta el 54,2% de NV con 340,3 gramos adicionales de agua con 11,0 gramos de OptifloH600VF añadido. Después de dejar enfriar lentamente el lote hasta 25°C, sin mezclado durante 16 horas, la viscosidad fue de 1.240 cP medida mediante el huso Brookfield 5 a 20 rpm. El tamaño de partícula fue de Dv 0,71, el peso equivalente de grupo epoxi del polímero dispersado fue de 197,2 y el pH fue de 6,9.

25 El ejemplo 20 es la preparación de una composición de protensioactivo de amidoamina usando el ejemplo 13 e isodecilo xipropil-1,3-diaminopropano como material de partida.

30 A un matraz de resina de 4 bocas de 3 litros equipado con agitación, una manta calefactora, un burbujeador de nitrógeno y un sistema de vacío, se le añadieron 2195,1 gramos de óxido de polioxietileno carboxilado acuoso del ejemplo 13. Se retiró el agua del producto del ejemplo 13 mediante destilación a vacío a 91°C. Luego se añadieron al matraz 118,2 gramos de isodecilo xipropil-1,3-diaminopropano. Se purgó el matraz con nitrógeno y se calentó hasta 215°C a la velocidad de calentamiento máxima establecida por el controlador de temperatura. Se destiló agua de las mezclas de reacción a medida que avanzaba la reacción de formación de amida. Se mantuvieron las mezclas de reacción durante 3 horas a 165°C en nitrógeno con un azeótropo de xileno y una trampa para recoger agua de amidificación. Se retiraron el xileno y el agua residual a presión reducida con un fuerte burbujeo de nitrógeno. Luego se enfrió el producto de amidoamina hasta aproximadamente 90°C y se diluyó con agua hasta el 65,0% de sólidos. Se determinó que el peso equivalente de nitrógeno de amina del polímero de amidoamina con los extremos ocupados acuoso (base de sólidos) fue de 3610. Este protensioactivo se usó para elaborar el ejemplo 21 de dispersión epoxídica que era de baja viscosidad.

40 El ejemplo 21 es un ejemplo de la preparación de una dispersión epoxídica mediante el método descrito en el ejemplo 10 usando el protensioactivo del ejemplo 20.

45 Se elaboró la dispersión mediante el mismo procedimiento que en el ejemplo 10 pero usando el ejemplo 20 de protensioactivo. La dispersión epoxídica resultante usando el protensioactivo del ejemplo 20 tuvo un perfil de tamaño de partícula promedio de diámetro en micrómetros típico de Dv 1,39, Dn 0,84 y Dw 1,14. El peso equivalente de grupo epoxi del polímero dispersado fue de 529, la viscosidad fue de 360 cps al 53,75% de NV y el pH de la dispersión fue de 8,38 después de 24 horas a 25°C.

La tabla II a continuación indica el peso molecular de los protensioactivos de amidoamina de ejemplos comparativos entre el procedimiento y la composición de la técnica anterior y la composición y procedimientos tal como se describen en el presente documento.

Tabla II

Ejemplo de protensioactivo	Protensioactivo	M _n	M _w	M _z	M _{z+1}	PD
	PEG					
4	4600	5326	6237	7699	9693	1,1710
5 y 6	Combinación 55:45 de 4000 y 8000	5585	7234	9568	12319	1,2952

	después de amidoaminificarse					
7	55:45 de 4000 y 8000 coamidificado	5893	7599	9787	12101	1,2895
5	4000	4306	5246	6701	8697	1,2118
6	8000	8115	9751	11694	13998	1,2016
13	55:45 de 4000 y 8000 cooxidado	6716	8010	9468	10869	1,193

Tal como se observa a partir de la tabla II, la polidispersidad (PD) de los protensioactivos amidoaminificados o coamidificados de las combinaciones de PEG fue mayor que la de los protensioactivos formados a partir de un único compuesto de PEG.

5 La tabla III a continuación indica ejemplos comparativos entre las composiciones de la técnica anterior, las dispersiones 1, 2 y 3, y las composiciones tal como se describen en el presente documento, dispersiones 4, 5 y 6. El tamaño de partícula de dispersión epoxídica más pequeño, el pH más bajo, la viscosidad más baja y la mayor vida útil de almacenamiento de las dispersiones epoxídicas 5 y 6, que son las más preferidas para la utilidad comercial.

Tabla III

N.º de dispersión	1	2	3	4	5	6
Ejemplo de protensioactivo	4	5	6	5/6	7	14
Ejemplo de dispersión epoxídica	8	11	12	9A	10	15
Tensioactivo PEG	4600	4000	8000	Combinación 55/45 de 4000/8000	55/45 de 4000/8000 coamidoaminificado	55/45 de 4000/8000 cooxidado
% de tensioactivo	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40	3,40
Viscosidad inicial	2.600	1700	1680	2020	1200	1.220
Tamaño de partícula Dv $\mu\text{m}/\text{SA}$,	0,942/0,743	1,301/0,835	1,288/0,873	1,248/0,862	1,013/0,680	0,87/0,623
pH (inicial)	8,60	8,79	7,29	8,18	7,47	6,74
pH final*	9,23	9,15	9,04	9,04	9,03	9,26
Meses de vida útil de almacenamiento*	>15	9	>15	>15	>15	>10

10 El pH final fue la medición del pH en el momento a temperatura ambiente para duplicar (o superar 6.000 cP) de viscosidad.

15 La tabla IV a continuación proporciona una comparación de la estabilidad de viscosidad con una vida útil de almacenamiento más larga a 25°C. Tal como se muestra a continuación, la dispersión epoxídica elaborada a partir de las combinaciones (ejemplos 9 y 10) proporcionó resultados de viscosidad equivalentes o mejorados en comparación con las dispersiones epoxídicas de la técnica anterior (ejemplos 8, 11 y 12). Las siguientes mediciones de viscosidad están en centipoise (cP o cps).

Tabla IV

Meses	Ej. n.º 11: 4000 MW	Ej. n.º 8: 4600 MW	Ej. n.º 12: 8000 MW	Ej. n.º 9A: combinación 55/45 de 4000 Mw/8000Mw	Ej. n.º 10: combinación 55/45 de 4000 Mw/8000 Mw coamid.
0	1.700	2.600	1.680	2.020	1.200
8	4.720	4.200	2.400	3.340	1.620
10	6.840	4.220	2.440	4.140	1.760
15	19.620	4.360	2.820	4.280	1.820
% - Δ	46	48	13	27	26
% + Δ	1.054	68	68	112	52
Suma de Δ*	1.100	116	81	139	78
Tamaño de partícula en μm Sa/Dv	0,835/1,301	0,743/0,942	0,873/1,288	0,862/1,428	0,680/1,013

* Huso 5 de viscosidad Brookfield a 20 rpm a 25°C

La tabla V a continuación proporciona una comparación de la estabilidad en peso equivalente de grupo epoxi a 25°C durante 15 meses entre las composiciones tal como se describen en el presente documento y las composiciones de la técnica anterior tal como se detalla. El ejemplo más preferido 10 y el ejemplo preferido 9 de la invención han mejorado significativamente la estabilidad de peso equivalente de grupo epoxi con respecto a los ejemplos de control 8 y 11 del estado de la técnica.

5

Tabla V

Meses a 25°C	Control Ej. 8	Combinación Ej. 9A	Coamid. Ej. 10	PEG 4000 Ej. 11	PEG 8000 Ej. 12
0	504	516	513	518	513
15	581	575	560	592	562
% de Δ	15	11	9	14	10

La tabla VI a continuación y el gráfico tal como se muestra en la figura 1, proporcionan una comparación de la estabilidad de tamaño de partícula entre las composiciones tal como se describen en el presente documento y la composición de la técnica anterior tal como se detalla. La tabla VI ilustra la estabilidad de tamaño de partícula de los ejemplos 9 y 10 tal como se describen en el presente documento con respecto al control del estado de la técnica tal como se muestra en el ejemplo 8. La figura 1 ilustra un gráfico que compara la estabilidad de tamaño de partícula de dispersión epoxídica a 25°C para dispersiones epoxídicas tal como se forman en el presente documento en los ejemplos 9A, 9B y 9C en comparación con los ejemplos 11 y 12 de la técnica anterior.

10

Tabla VI

Cambio de Dv	Control Ej. 8	Combinación Ej. 9	Coamida Ej. 10

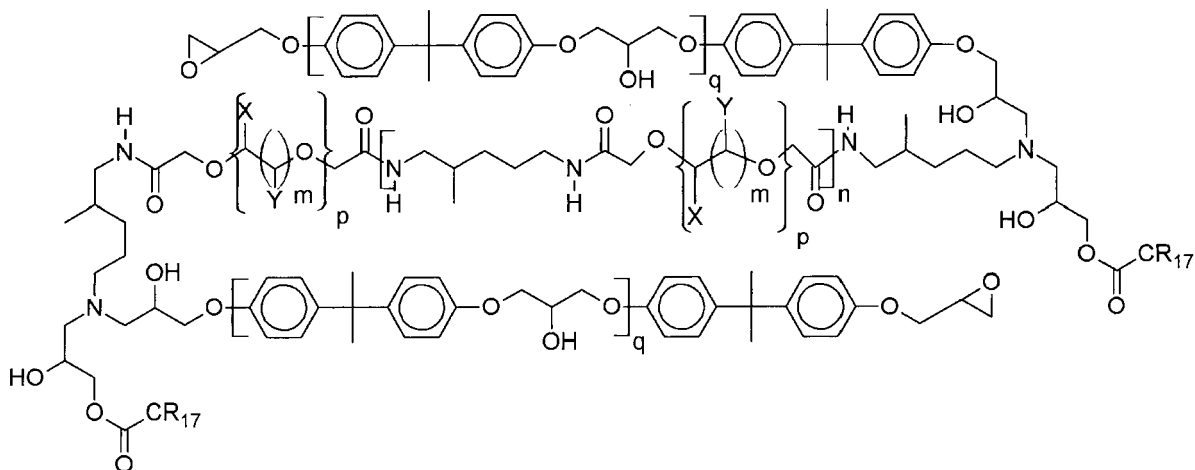
Δ	0,613	0,420	0,312
Dv inicial	0,942	1,248	1,073
Dv a los 10 meses	1,555	1,668	1,385

Si bien la presente invención se ha descrito e ilustrado con referencia a realizaciones particulares, los expertos en la materia apreciarán que la invención se presta a variaciones no necesariamente ilustradas en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Composición epoxídica, que comprende un producto de reacción preparado haciendo reaccionar:
un componente epoxídico; y

5 una composición de amidoamina, en la que el producto de reacción comprende un tensioactivo con funcionalidad epoxi que tiene la estructura:



10 , en la que m es desde 1 hasta 11, n es desde 1 hasta 3, q es desde 0 hasta 8, p es desde 18 hasta 500, X es un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos, y cada Y es un átomo de hidrógeno, un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, subconjuntos de los mismos, o combinaciones de los mismos, y R₁₇ puede ser un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo acilo, y subconjuntos y combinaciones de los mismos, y

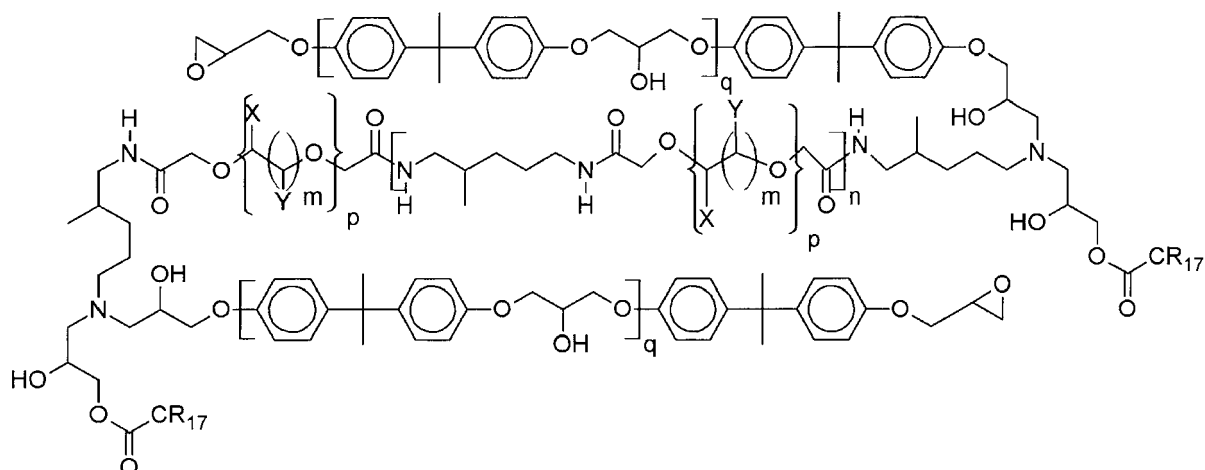
en la que la composición de poliamidoamina es un producto de reacción de amidoamina preparado haciendo reaccionar:

15 una composición de polioxialquileno terminado en ácido de dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido, en la que la composición de polioxialquileno terminado en ácido tiene una polidispersidad de 1,1 o más y los dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido, con diferente peso molecular, tienen desde el 50% hasta el 100% de grupos terminales carboxílicos oxidados a partir de grupos terminales hidroxilo; y

20 un compuesto de diamina que comprende un primer grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria y un segundo grupo sustituyente amina de un grupo sustituyente amina primaria o un grupo sustituyente amina secundaria.

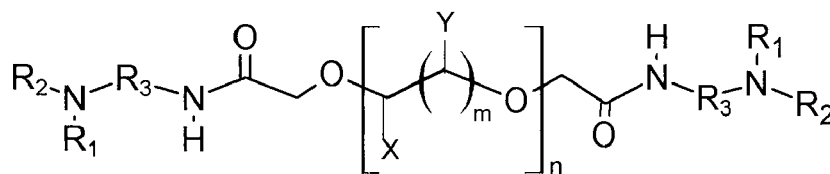
2. Composición epoxídica según la reivindicación 1, en la que el componente epoxídico comprende una resina epoxídica o una mezcla de una resina epoxídica y un compuesto fenólico.

25 3. Composición epoxídica según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción del componente epoxídico y la composición de poliamidoamina comprende un tensioactivo con funcionalidad epoxi que tiene la estructura:



, en la que m es desde 1 hasta 3, n es 1,2, q es desde 1,9 hasta 2,3, y p es desde 81 hasta 210, X es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente metilo, cada Y es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente metilo, y R₁₇ puede ser un grupo acilo terciario.

- 5 4. Composición epoxídica según la reivindicación 3, en la que el compuesto de diamina se proporciona en un exceso estequiométrico de grupos sustituyentes amina con respecto a grupos sustituyentes ácido de la composición de polioxialquileno terminado en ácido.
5. Composición según la reivindicación 3, que comprende además hacer reaccionar la composición de poliamidoamina con un compuesto monoepoxídico.
- 10 6. Composición epoxídica según la reivindicación 3, en la que la composición de poliamidoamina comprende un compuesto de poliamidoamina que tiene la fórmula de:



15 en la que cada uno de R₁ y R₂ comprende un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 1 a 21 átomos de carbono, comprendiendo al menos uno de R₁ y R₂ un átomo de hidrógeno, R₃ es un grupo sustituyente de hidrocarburo divalente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente alifático ramificado o lineal, un grupo sustituyente cicloalifático, un grupo sustituyente aromático, y combinaciones y subconjuntos de los mismos, que tiene de 2 a 18 átomos de carbono, n es un número promedio desde 18 hasta 500, X es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo que consiste en un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos, e Y es un átomo de hidrógeno o un grupo sustituyente seleccionado del grupo de un grupo sustituyente metilo, un grupo sustituyente etilo, un grupo sustituyente hidroximetilo, y combinaciones de los mismos.

- 25 7. Composición epoxídica según la reivindicación 3, en la que cada uno de los dos o más compuestos de polioxialquileno-poliol terminados en ácido se hacen reaccionar por separado con el compuesto de diamina y entonces se entremezclan para formar la composición de poliamidoamina.
8. Composición epoxídica según la reivindicación 1, en la que el componente epoxídico comprende un exceso estequiométrico de grupos sustituyentes epoxi con respecto a grupos amina, y el tensioactivo comprende una dispersión de resina epoxídica acuosa.
- 30 9. Composición epoxídica según la reivindicación 8, en la que el tensioactivo con funcionalidad epoxi comprende desde el 1% en peso hasta el 20% en peso de la dispersión de resina epoxídica acuosa.
10. Composición epoxídica según la reivindicación 8, en la que la dispersión de resina epoxídica acuosa comprende un tamaño de partícula de desde 0,2 hasta 1,2 μm.
- 35 11. Composición epoxídica según la reivindicación 8, en la que la composición de poliamidoamina comprende el 6% en peso o menos de la dispersión de resina epoxídica acuosa.

12. Recubrimiento termoestable que comprende la composición epoxídica según la reivindicación 1.
13. Aprestado de fibras que comprende la composición epoxídica según la reivindicación 1.

FIG 1

