

332714

2704
P. - 32.978

Docket S11186-2



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION, entidad -
norteamericana, establecida en Toledo, Ohio, Estados Unidos
de América, por:

"UN METODO DE HACER DISPERSABLES EN AGUA A COMPUESTOS RESI -
NOSOS".

5 La presente invención se refiere a resinas solu-
bles en agua que llevarán resinas no solubles a solución y,
más en particular, a dispersiones acuosas de resinas que -
contienen una resina insoluble convencional en combinación-
con un derivado de resina epoxídica solubilizado.

10 La multitud de demandas de materiales resinicos
y el avance de la tecnología de los polímeros han dado por
resultado recientemente la expansión del uso de resinas -
epoxídicas desde cero a un consumo anual que puede medirse
en millones de kilos. Sin embargo, a pesar de tales demandas,



la flexibilidad tecnológica y la disponibilidad comercial de un gran número de resinas epoxídicas, éstas últimas no incluyen sistemas de resinas epoxídicas solubles en agua ni compuestos emulsionables en agua que produzcan una emulsión acuosa estable. Además de la inestabilidad y de la efímera "vida en envase o vida útil" de tales emulsiones acuosas que puedan formarse, la necesidad de la presencia de emulsores o agentes emulgentes en el sistema sirve para disminuir o diluir las propiedades deseables de la resina epoxídica y, por consiguiente, para degradar el producto final que se forma a partir de tales emulsiones acuosas.

Como consecuencia, las utilizaciones actuales de las resinas epoxídicas se limitan a soluciones que emplean disolventes anhidros, tales como tolueno, xileno, metil alcohol cetonas y alcoholes, tales como metil isobutil cetona o alcohol metil amílico, alcohol éteres de alcoholen glicol, tales como monobutil éter de etilen glicol, etc., o a emulsiones acuosas que son inestables, molestas por sus vidas en envase extremadamente limitadas y vienen acompañadas por la adulteración de las propiedades de la resina epoxídica. Las mismas condiciones existen con otras resinas insolubles de alto peso molecular, tales como los poliésteres, los poliuretanos, los poliacrilatos, etc.

Por consiguiente, la inmensa mayoría de las aplicaciones de las resinas epoxídicas y otras resinas insolubles llevan consigo la utilización de disolventes anhidros y la limitación requerida a tales sistemas está llena de una pluralidad de detrimentos y aspectos perjudiciales. En el primer caso, la utilización de tales disolventes entraña gastos sustanciales en términos de materiales, tratamiento, aparatos y precau-



ciones necesarias, como resultado de la aptitud para producir llama y la toxicidad de estos materiales. Por ejemplo, en la aplicación de recubrimientos epoxídicos industriales, tales como recubrimientos de imprimación para carrocerías de automóviles, tienen que evacuarse a la atmósfera humos explosivos y tóxicos para proteger tanto el personal como la instalación. Tales precauciones llevan consigo la necesidad de un equipo de evacuación y de comunicación con la atmósfera, de primas de seguro muy aumentadas y de la disipación de materiales costosos. Incluso si se emplean sistemas de recuperación de disolvente, no se obtiene una recuperación total del disolvente y el gasto de tal aparato y su funcionamiento es sustancial. Además, la completa retirada o volatilización de disolventes tales como el tolueno, el xileno y la metil isobutil cetona desde sistemas epoxídicos entraña temperaturas en el margen de 110-143°C. en contraposición a las temperaturas más bajas a las que puede disiparse el agua.

Por consiguiente, puede verse que a pesar del extenso avance del sector de la tecnología de las resinas de elevado peso molecular, existe una notoria deficiencia en su estado presente, es decir, la provisión de soluciones y emulsiones acuosas adecuadas de tales resinas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar dispersiones acuosas de resinas epoxídicas y/o de otras resinas de elevado peso molecular.

Otro objeto es proporcionar soluciones acuosas de resinas epoxídicas y/o de otras resinas de elevado peso molecular.

Un objeto más es proporcionar emulsiones acuosas desacostumbradas de resinas epoxídicas y/o de otras resinas de elevado peso molecular.

Un objeto más es proporcionar emulsiones acuosas



desacostumbradas de resinas epoxídicas y/o de otras resinas de elevado peso molecular.

Un objeto adicional es proporcionar métodos para hacer dispersables en un medio acuoso a resinas epoxídicas -
5 y/u otras resinas de elevado peso molecular.

Todavía otro objeto es proporcionar materiales - de recubrimiento que comprendan dispersiones acuosas de resinas epoxídicas.

Otro objeto es proporcionar un método para recu -
10 brir fibras de vidrio con revestimientos desacostumbrados, - durante su formación por adelgazamiento.

El término "dispersión acuosa", tal como se uti -
liza en esta memoria, está destinado a connotar y abarcar -
tanto soluciones como dispersiones y puede definirse como -
15 una suspensión de partículas coloidales o mayores de una - resina epoxídica líquida o sólida o de otra resina de elevado peso molecular en una fase o medio acuoso.

La expresión "resina epoxídica", tal como se -
utiliza en esta memoria, está destinada a connotar y abarcar -
20 las resinas que pueden definirse como poliéteres que contie - nen grupos oxirano terminales, que están separados por radi - cales alternantes aromáticos y/o alifáticos.

Los objetos precedentes se obtienen por medio de la combinación de una resina o resinas epoxídicas convencio -
25 nales y/u otra u otras resinas de elevado peso molecular con una resina epoxídica que haya sido modificada para hacerla - soluble en agua, y dispersar las resinas combinadas en una - fase acuosa.

La resina epoxídica modificada comprende la sal
30 de ácido del producto de reacción de una composición epoxídi-



de reacción final, pero inadecuada para reaccionar con cada grupo oxirano cuando hay más de uno presente, en el curso de la reacción. En las reacciones en que intervienen compuestos epoxídicos que contienen entre 2 a 8 anillos de oxirano, -
5 se ha visto que la reacción de solamente uno de los grupos oxirano con un mol de hidrógeno de amina activo es adecuada para obtener la solubilidad en agua deseada y llevará otras moléculas no solubles a solución con ella.

Puede obtenerse la reacción del compuesto epoxídico y la amina bajo condiciones moderadas y durante períodos de reacción relativamente cortos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar adecuadamente un éter glicídílico de bis fenol A -
10 y epiclorohidrina y dietanolamina a una temperatura de 100°C. en un período de una hora. La reacción se conduce preferiblemente
15 en un medio de reacción, tal como diacetona alcohol, aunque pueden emplearse también otros medios, tales como isopropanol, acetona, tolueno, hidrocarburos clorados y similares.

El producto de condensación de epóxido-amina derivado de la reacción precedente se solubiliza después a través de la formación de su correspondiente sal de ácido. Para tal solubilización, son adecuados ácidos orgánicos o inorgánicos, como viene demostrado por el hecho que el producto de reacción de epóxido-amina ha sido adecuadamente solubilizado por la formación de las correspondientes sales de los ácidos
20 acético, láctico, fosfórico, clorhídrico y sulfúrico.
25

Al preparar la sal, puede añadirse el ácido a la mezcla de producto de reacción y medio de reacción hasta que se obtiene un pH ligeramente en el lado ácido. La sal puede mantenerse entonces en estado de mezcla durante su almacenaje o puede mantenerse la mezcla incluso durante el uso final
30



si el medio de reacción se considera inocuo en tal uso, Por ejemplo, cuando se utiliza tolueno como medio de reacción, puede añadirse agua acidificada para disolver el producto de reacción y formar la sal de ácido que puede eliminarse después al separar la fase. Alternativamente, puede formarse el producto de reacción en un medio de reacción en el que es soluble, es decir, diacetona alcohol, puede añadirse ácido para formar la sal y puede formarse una solución acuosa cuando se desee por la simple adición de agua.

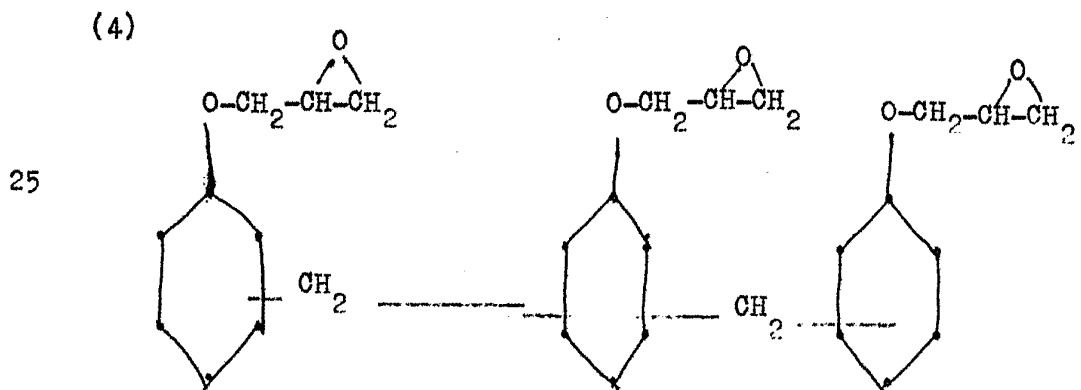
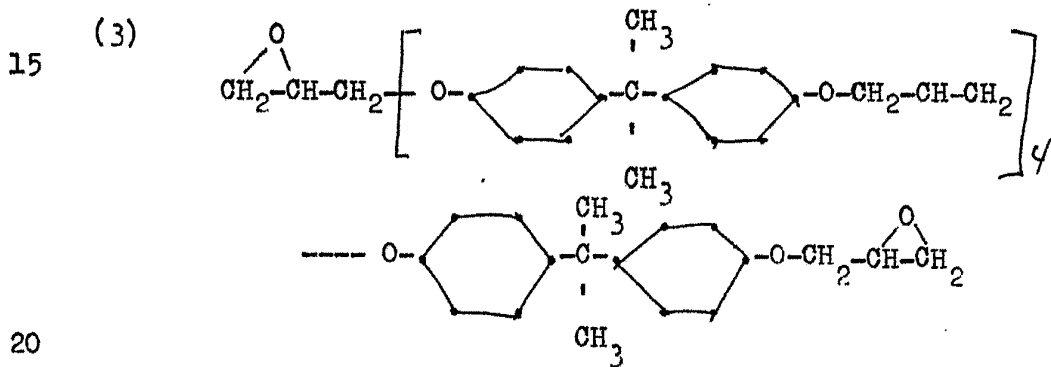
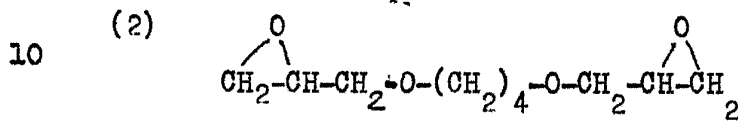
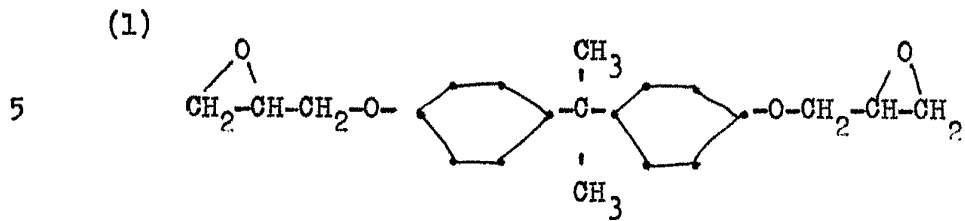
10 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos que son susceptibles de las técnicas de solubilización procedentes son los compuestos epoxídicos resinosos que pueden definirse como poliéteres que contienen grupos oxirano terminales que están separados por radicales alternantes aromáticos y/o alifáticos y que contienen al menos un grupo oxirano por molécula. Entre tales compuestos se incluyen los éteres glicídicos de fenoles, tales como el producto de reacción de epíclorohidrina y bis fenol A o fenoles sustituidos, tales como los metil fenoles, por ejemplo, o-cresol, o fenoles halogenados, los éteres glicídicos de productos de condensación de fenoles polivalentes y aldehídos, tales como los epóxidos de nvolace, los polidienos epoxidados, tales como polibutadieno epoxidado, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, policloruro de vinilo, polietilenos, polipropilenos, etc.

25 Las fórmulas estructurales de diversos tipos de epóxidos que han sido aminados y solubilizados satisfactoriamente son las siguientes:

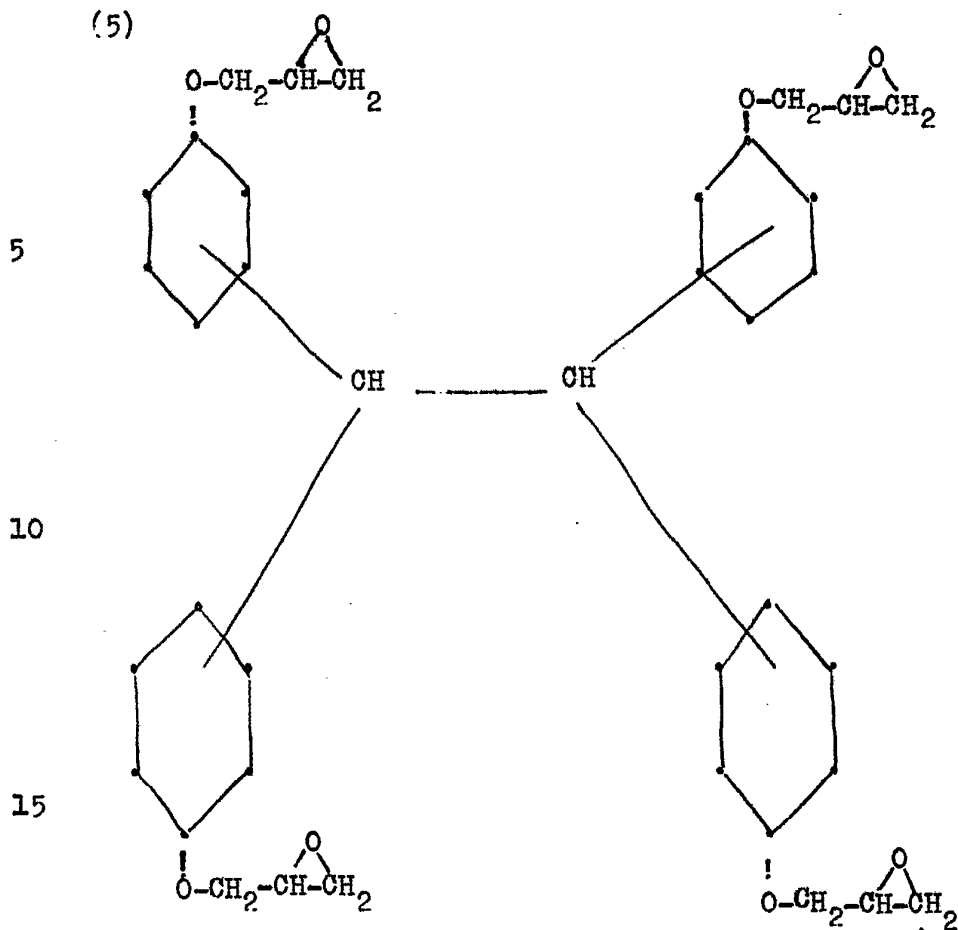
30



Composiciones específicas de los tipos generales precedentes, incluyen las siguientes:

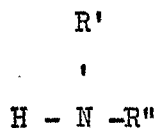


30



20 El compuesto de amina que es hecho reaccionar con los
compuestos epoxídicos precedentes puede describirse como -
una amina primaria o secundaria que tiene al menos una va -
lencia del átomo de nitrógeno satisfecha por un radical ali -
fático que contiene al menos un grupo hidroxilo, como viene -
expresado por la fórmula siguiente:

25



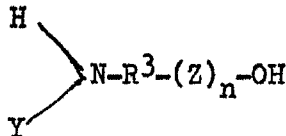
30

en la que H es hidrógeno, R' es un radical hidrocarbonado -
alifático que contiene al menos un grupo hidroxilo, y R'' es -
hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático que contiene -



al menos un grupo hidróxi o un grupo alcoholo que tiene no más de 6 átomos de carbono.

Más específicamente, el compuesto de amina que contiene el radical hidrocarbonado alifático o radicales que tienen al menos un grupo hidróxi, puede ilustrarse por la fórmula:



en la que R_3 es un radical hidrocarbonado alifático que tiene no más de 6 átomos de carbono, y que incluye:

1) las alcohol y dialcohol aminas y sus isómeros, cuando n es 0, por ejemplo, etanolamina, n -propanolamina, butanolamina, dietanolamina, metil amino etanol, etil amino etanol, isopropanolamina, di(iso)propanolamina, 2-amino-1-butanol, y similares.

2) amino éteres y condensados de óxido de alcoholeno - cuando Z es un grupo éter, por ejemplo, un grupo $-O-R-$, siendo R un radical hidrocarbonado divalente que tiene menos de 6 átomos de carbono, y teniendo n un valor de menos de 25, por ejemplo 2-amino etilo, 2-hidroxi etil éter, polioxietilen aminas, polioxipropilen aminas y similares,

3) condensados de alcoholes polivalentes, hidróxi alcohol aminas y amino alcoholodíoles, cuando Z es un grupo $R-OH$ o $R(OH)_2$, por ejemplo, 1,2,3,4,5,6 hexahidroxi amina, tris (hidroximetil) aminometano, 2-amino-2-metil 1, 3-propanodiol y similares.

En la tabla I que sigue se han indicado reaccionantes de amina adecuados:

30

TABLA I.

2500



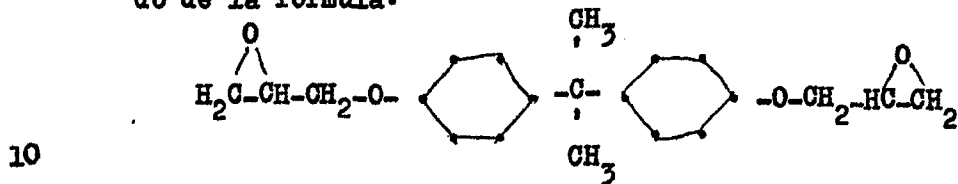
H	N	R	(Z)	n	OH	Tipos de compuestos representados.
HIDROGENO, ALCOHILLO O UNO DE LOS RADICALES Z.	Y	UN RADICAL HIDROCARBONADO ALIFATICO QUE NO TIENE MAS DE 6 ATOMOS DE CARBONO	—	0		a) ALCANOLAMINAS ETANOLAMINA n-propanolamina butanolamina b) ALCOHIL ALCANOLAMINAS metil amino etanol etil amino etanol c) DIALCANOLAMINAS: dietanolamina di (iso) propanolamina d) ISOMEROS isopropanolamina 2-amino-1-butanol
			- O - R -	1-25		a) AMINO ETERES: 2-amino etil, 2-hidrosietil eter b) CONDENSADOS DE OXIDO DE ALCOHILENO: polietilen amina polixipropilen amina
			$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ - \text{R} - \\ \\ \text{H} \\ \text{or} \\ \text{OH} \\ \\ - \text{R} - \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1		a) CONDENSADOS DE ALCOHOLES POLI-VALENTES. 1,2,3,4,5,6 - hexahidroxi amina b) HIDROXI AMINAS: tris(hidroxi metil aminometano) 2-amino-2-metil 1,3-propanediol

25 OCT 1944

Los ejemplos 1-15 que siguen indican la preparación de la sal de ácido soluble en agua de tales condensados de amina - epóxido.

EJEMPLO 1

5 A 371 partes en peso de diacetona alcohol se añadieron 105 partes en peso de dietanolamina y 371 partes de un diepóxido de la fórmula:



15 La diacetona alcohol y el diepóxido fueron mezclados y mantenidos a 100°C y se añadió a ellos lentamente la dietanolamina durante un período de una hora con una acción de mezcla concienzuda durante la adición de la dietanolamina. Se añadió después ácido acético a la mezcla hasta que se obtuvo un pH de 7. El producto resultante comprendía un líquido amarillo pálido que fué almacenado a temperatura ambiente durante un período de más de un mes y demostró ser capaz de disolución en agua caliente después de tal almacenaje. Además, el producto de reacción, junto con la fase del medio de reacción, es decir, diacetona alcohol, se empleó en la preparación de una solución acuosa, a partir de la cual fueron coladas y secadas películas sobre placas o láminas de vidrio, y la cual se utilizó como composición de cola o apresto para la formación de fibras de vidrio. Las películas coladas presentaron una claridad, una duración y una resistencia a la abrasión y a la humedad notables. Las fibras de vidrio que fueron encoladas en su formación con la solución de la sal de epóxido-amina, poseían resistencias mecánicas desacostumbradas, resistencia a los efectos nocivos de la abrasión mutua y compatibilidad con resinas de impregnación epéxicas y de poliéster.

20

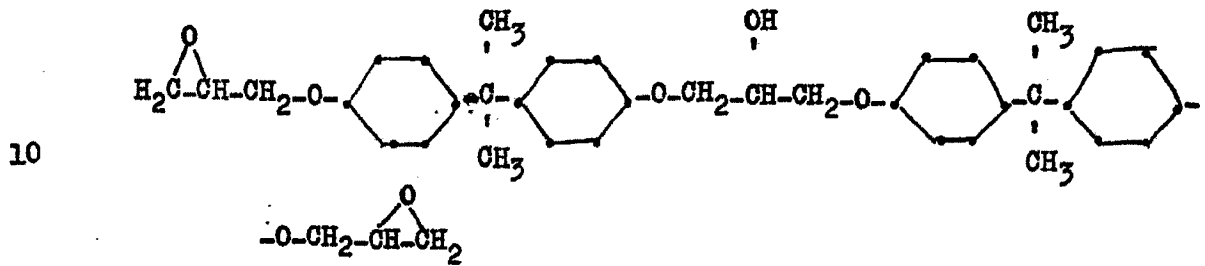
25

30



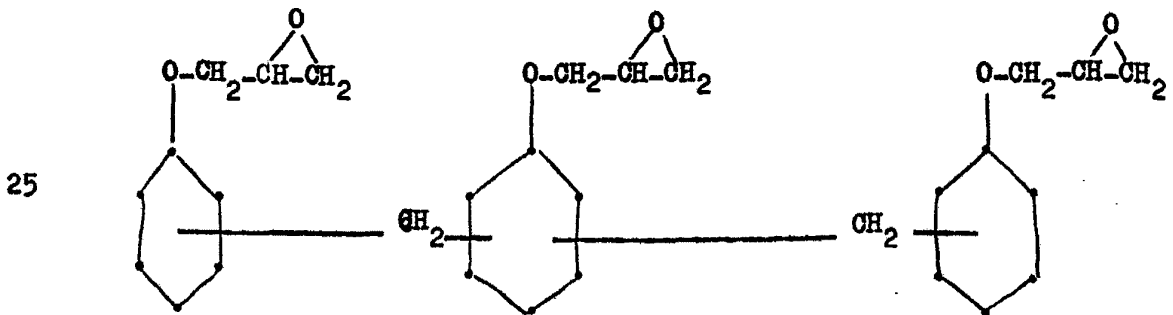
EJEMPLO 2

5 Se repitió el proceso del ejemplo 1 con la sustitución de 105 partes en peso de dietanolamina y 742 partes de un epóxido de la fórmula:



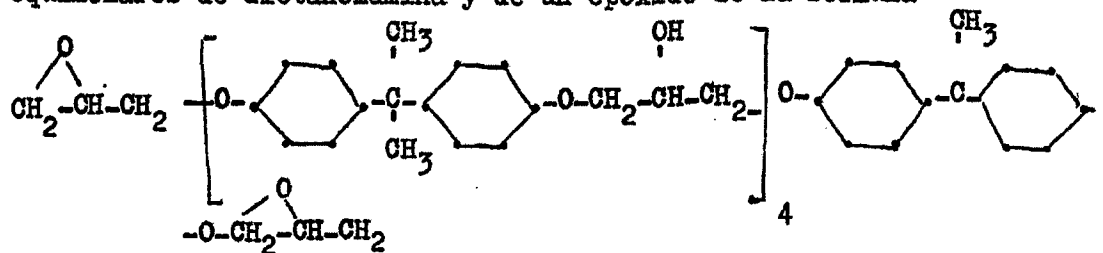
EJEMPLO 3

20 Se repitió el método del ejemplo 1 con la sustitución de 48,3 partes en peso de dietanolamina y 249 partes de un epóxido de la fórmula:



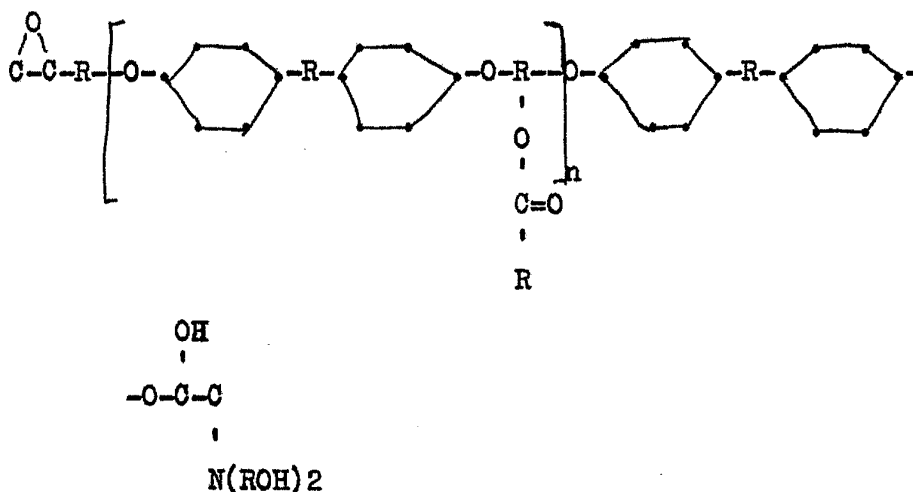
EJEMPLO 4

Se repitió el método del ejemplo 1 con proporciones equimolares de dietanolamina y de un epóxido de la fórmula:



25 OCT. 1957

Se ha visto también que los epóxidos hechos reaccionar con composiciones modificadoras, tales como ácidos grasos y similares, con el fin de obtener propiedades mejoradas de igualación, térmicas y/o químicas, pueden ser también solubilizados por los métodos de la invención. Por ejemplo, los epóxidos han sido hechos reaccionar con ácidos oleico o steárico, sometidos después a la reacción prescrita con una monoamina y finalmente acidificados. Tales compuestos presentaban el mismo grado pronunciado de solubilidad en agua que se ha descrito previamente. Se cree que el compuesto modificador, por ejemplo, un ácido graso, reacciona con un grupo hidroxilo derivado de la escisión de un grupo oxirano durante la polimerización. A su vez, la amina sucesivamente hecha reaccionar se une con un grupo oxirano para dar una composición del tipo general siguiente:



EJEMPLO 9

Un material de recubrimiento que comprende una molécula de cadena larga de un solo grupo solubilizador en un extremo y que está exento de grupos oxirano, está ilustrado por la fórmula siguiente:



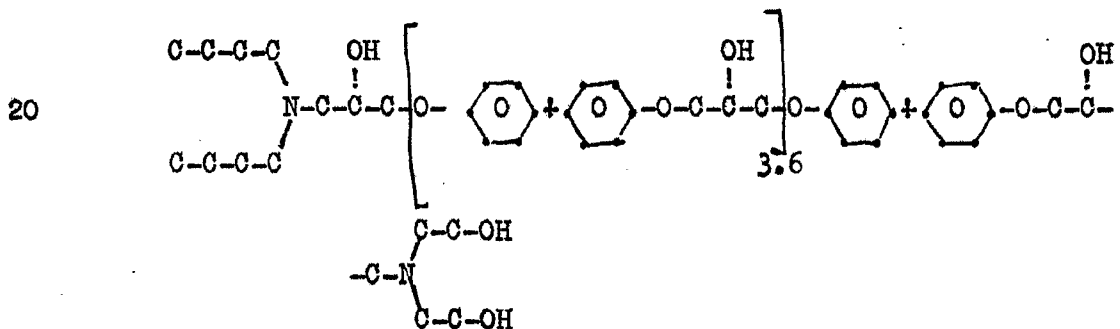
ta la mezcla para mantener 120°C durante 4 horas. El material resultante tiene un equivalente de epóxido de 3.000 - indicativo de un equivalente de epóxido por 3.000 gramos - del material y tenía una excelente vida en almacenamiento.

5 Muestras de este material se han guardado a temperatura ambiente durante cuatro meses sin un espesamiento notable - o un aumento notable del peso molecular. Haciendo reaccionar los poliglicoles durante períodos más largos, puede - obtenerse un valor numérico más alto de equivalente de epóxido, y éste puede justificarse económicamente cuando sea -

10 necesaria una vida en almacenamiento aún mayor.

EJEMPLO 10.

15 Se preparó un material de la fórmula que sigue - utilizando el mismo método descrito en el Ejemplo 9, pero utilizando los materiales siguientes en las partes en peso indicadas:



25

Resina epóxida del Ejemplo 9 ...	1.250
Diacetona alcohol	1.250
Dietanolamina	105
Dibutilamina	129

30 Se hicieron reaccionar la dietanolamina y el diepó -



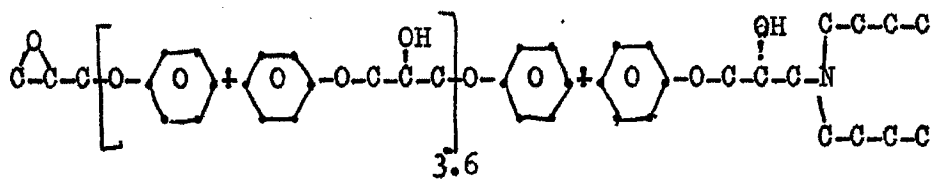
xido durante dos horas a 100°C. Los productos de esta reacción son enfriados después a 73°C. Se añade la dibutilamina y se somete a reflujo a 100°C durante dos horas. El material final tenía un equivalente de epóxido de infinito, indicando la ausencia sustancial de grupos oxirano restantes, El porcentaje de sólidos fué de 54,19 la viscosidad a 25°C fué de 1.570 centipoises y tenía un color de ámbar medio. El material es tan soluble en agua como lo son los materiales de los Ejemplos 4 y 9 y constituye un excelente recubrimiento.

10

EJEMPLO 11

Se preparó el material de la fórmula que sigue en general de la misma manera que lo fué el del Ejemplo 9, con la excepción de que no se hizo uso de dietanolamina:

15

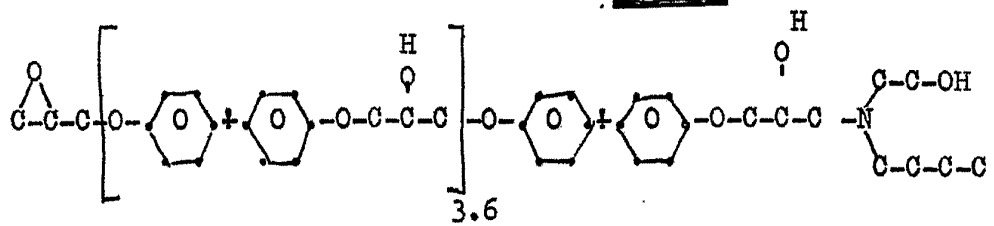


20

EJEMPLO 12

Se preparó un material de la fórmula que sigue utilizando el mismo procedimiento general indicado en el Ejemplo 4 anterior y haciendo uso de aproximadamente 833 partes en peso del diepóxido del Ejemplo 9, aproximadamente 833 partes en peso del diepóxido del Ejemplo 9, aproximadamente 833 partes en peso de diacetona alcohol y aproximadamente 42 partes en peso de butil mono etanolamina:

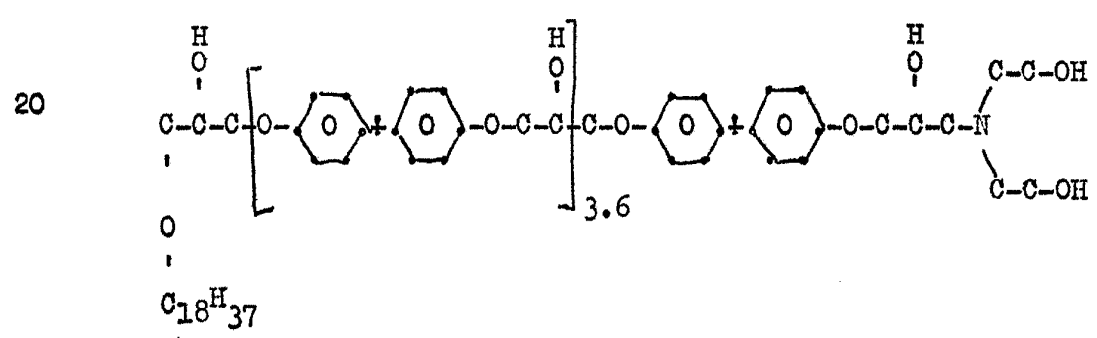
30



5 El material resultante tiene un equivalente de epóxido -
 de 823, tiene 51,33% de sólidos y una viscosidad de 325 denti-
 poises a 25°C. El material resinoso es de transparente a un -
 color de ámbar claro y puede ser solubilizado en agua cuando -
 está acificado, aunque se disuelva más lentamente que el mate-
 10 rial del Ejemplo 4.

EJEMPLO 13.

15 Se prepara un material de la fórmula que sigue utilizan-
 do el mismo procedimiento general dado en el Ejemplo 9 ante -
 rior y haciendo uso de los materiales siguientes: 746 partes -
 en peso del diepóxido del Ejemplo 9, 330 partes en peso de xi -
 leno, 172 partes en peso de 1-octadecanol, 64 partes en peso -
 de dietanolamina y 3 partes en peso de hidróxido de potasio:



25 Se disuelve la resina en xileno a 100°C. se enfria des-
 pués a 35°C. y se añade la dietanolamina. Se calienta y se man-
 tienè a 120°C durante una hora, después de lo cual se añade -
 una mezcla de 1-octadecanol e hidróxido de potasio y se man -
 tiene la mezcla a 120°C durante cuatro horas. El material, cuan-
 30

25 OCT 1951

do está enfriado, tiene una consistencia a manera de pasta - con un aspecto similar al cristal en su superficie. Tiene un equivalente de epóxido de 1.893 y, cuando está acidificado, es soluble en agua.

5

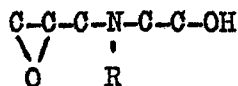
EJEMPLO 14

10

15

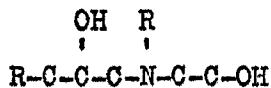
Se hace una resina de urea-formaldehído solubilizada a la manera de la presente invención haciendo reaccionar - 2,5 moles de formaldehído con un mol de urea a un pH de 4,5 - a 4,6 utilizando anhídrido ftálico, ácido fórmico u otros materiales para ajustar el pH. Los materiales anteriores son calentados a 90°C durante aproximadamente hora y media hasta una viscosidad de Gardner Hope de G y un porcentaje de sólidos de 55 a 60. Este material no es soluble en agua. Después, se elimina el agua sometiendo el hervidor a vacío hasta que se alcanza aproximadamente un 80% en sólidos. Se separa la fracción de material con aproximadamente 25 a 30% de xileno. Este material se hace reaccionar después con un mol de un epóxido de la fórmula siguiente:

20



a aproximadamente 100°C durante una hora para producir un material de la fórmula siguiente:

25



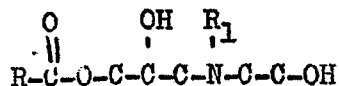
30

Se hace el epóxido haciendo reaccionar butil etanolamina con epiclorhidrina como es bien conocido. El producto final es soluble en agua cuando está acidificado y es un buen material de recubrimiento cuando se aplica a partir de una solución acuosa.



EJEMPLO 15

Se prepara un material de poliéster de la fórmula que sigue utilizando el mismo procedimiento general del Ejemplo 13:



en la que "R" es la molécula de cadena larga de un poliéster sin contar un grupo carboxilo y R₁ es un grupo butilo. El material se prepara haciendo reaccionar el poliéster con el epóxido del Ejemplo 14 en un disolvente orgánico, tal como el xileno, a 100°C, durante una hora o más utilizando reflujo. El material resultante, cuando está acidificado, es soluble en agua y constituye un buen material de recubrimiento.

Todos los productos de reacción de los Ejemplos 1-15 son solubles en agua y en muchos casos retienen tal solubilidad durante su almacenaje a temperaturas ambiente en el curso de períodos de más de un mes. Sin embargo, como estas composiciones son capaces de una reticulación progresiva hasta una última condición fijada o endurecida, es deseable la refrigeración cuando se considera un prolongado almacenaje.

II. Preparación de las dispersiones acuosas.

Como se ha descrito previamente, las soluciones y emulsiones acuosas de resinas epoxídicas y/u otras resinas de elevado peso molecular que normalmente son insolubles en agua, difíciles de dispersar como emulsión en agua o productos de emulsiones inestables que exigen la presencia de emulsores, pueden prepararse combinándose tales resinas con-



las sales precedentes solubles en agua de condensados de -
epóxido-amina.

5 Los compuestos de epóxido que son susceptibles de tal
conversión en una forma soluble en agua o emulsionable en agua
son los indicados anteriormente. En el caso de las resinas -
epoxídicas que se combinan con los condensados de epóxido-amina
solubles en agua, el número de grupos oxirano carece de impor-
tancia.

10 En esencia, las composiciones y los métodos del in-
vento pueden describirse en general como composiciones solu-
bles en agua o emulsionables en agua que contienen:

- 15 a). una resina epoxídica convencional y/u otra re-
sina convencional de elevado peso molecular, y
b) . la sal de ácido soluble en agua de un condensa-
do de epóxido-amina, o como métodos para la con-
versión de resinas epoxídicas convencionales y/u
otras resinas de elevado peso molecular a una -
condición en la que son fácilmente dispersables-
en agua para formar emulsiones o soluciones acuo-
sas, y que comprenden básicamente la combinación-
20 de tales resinas epoxídicas convencionales con -
compuestos epoxídicos modificados dispersables -
en agua.

25 Básicamente, el principio de si se forma un sistema-
de epóxido que sea soluble en agua o emulsionable en agua, -
depende de la relación de epóxido convencional a condensado -
de epóxido-amina que se utilice. A su vez, esta relación de -
pende de la resistencia de la resina epoxídica convencional -
y/u otra resina de elevado peso molecular a la disolución o -
30 emulsión, y del grado de solubilidad del condensado de epó -



xido-amina. Como estas características varían para cada -
resina convencional y para cada condensado, no puede dis -
ponerse de una relación general. Por ejemplo, puede indicarse
5 en general que cuando predomina el compuesto modificado -
de epóxido-amina, o está presente en una cantidad sustancial,
por ejemplo, comprende el 40% en peso o más de la combinación,
se deriva un sistema soluble en agua. Por el contrario, cuan-
do el condensado modificado de epóxido-amina está presente -
en cantidades menores, por ejemplo, en menos del 40% en peso,
10 se obtiene un sistema que es capaz de dar una emulsión acuosa
de estabilidad desacostumbrada. Sin embargo, éstas tienen -
que aceptarse como normas generales debido a que algunos -
de los compuestos modificados, por ejemplo el producto del
Ejemplo 7, no son tan fácilmente dispersables en agua como
15 los otros y, por consiguiente, tienen que emplearse en can-
tidades mayores con el fin de obtener una solución acuosa -
o una emulsión acuosa. En contraposición, algunos de los com-
puestos epoxídicos convencionales son más resistentes a la -
emulsión o disolución y, por tanto, requieren una mayor pro-
20 porción del aditivo modificado de epóxido-amina, por ejemplo,
de al menos el 70% en peso, para formar un sistema soluble -
en agua, y de al menos un 50% en peso para formar un sistema
emulsionable en agua.

Los Ejemplos 16-19 que siguen, indican solucio -
25 nes y emulsiones acuosas formadas a partir de diversas combi-
naciones de compuestos epoxídicos convencionales y derivados
de epóxido-amina solubles en agua.

EJEMPLO 16

30 Se combinaron cincuenta partes en peso del produc-



to de reacción modificado del Ejemplo 1(a base de sólidos ac-
tivos) con 50 partes en peso del epóxido convencional que se -
empleó en el Ejemplo 2. Ha de apreciarse que este último epó -
xido no había sido sometido previamente a las reacciones que -
5 intervenían en el Ejemplo 2. Cuando se añadieron 1900 partes -
en peso de agua, se derivó una emulsión acuosa de estabilidad -
desacostumbrada. Cuando se añadieron 40 partes adicionales en
peso del producto de reacción del Ejemplo 1, se obtuvo una so-
lución acuosa.

10 Debe apreciarse que la primera fase u operación de
emulsión, puede facilitarse por medio de la adición de ácido -
acético a la mezcla de epóxido modificado y convencional an -
tes de su dispersión en agua. Esta es una proposición general
y es aplicable asimismo a los ejemplos siguientes. Se emplea -
15 preferiblemente el ácido acético en una cantidad de 0,15 a -
0,30% en peso, basado en una dispersión de resina al 5%. Aunque
las emulsiones darán por resultado la ausencia de tal trata -
miento, son en general de una naturaleza algo inferior. Puede
conseguirse una mejora similar en la preparación de las solu-
20 ciones del invento así como en la preparación de emulsiones.

EJEMPLO 17

Se combinaron treinta partes en peso del producto
de reacción del Ejemplo 3 con 60 partes en peso del epóxido -
25 empleado en la reacción indicada en el Ejemplo 1. Se obtuvo -
otra vez una emulsión muy estable al añadir 1900 partes en pe-
so de agua y resultó una solución acuosa cuando se añadieron -
30 partes adicionales en peso del producto de reacción del -
Ejemplo 3.

30



EJEMPLO 18

5 Se combinaron cuarenta partes en peso del producto -
de reacción del Ejemplo 5 con 60 partes en peso del polibu-
tadieno epoxidado no modificado empleado en la reacción del
Ejemplo 6. Se obtuvo una emulsión acuosa muy estable al aña-
dir 1900 partes en peso de agua y se convirtió la emulsión -
en una solución al añadir otras 40 partes más en peso del pro-
ducto de reacción del Ejemplo 5.

EJEMPLO 19

10

Se combinaron veinte partes en peso del producto de -
reacción del Ejemplo 7 y 20 partes en peso del producto de -
reacción del Ejemplo 8 con 60 partes en peso del diepóxido que
se empleó en la reacción indicada en el Ejemplo 1, y se aña-
dieron 1900 partes en peso de agua. La emulsión acuosa resul-
tante se convirtió después en una emulsión acuosa al añadir -
40 partes en peso del producto de reacción del Ejemplo 8.

15

En los Ejemplos 16-19 precedentes, las partes en peso
de los productos de reacción de los Ejemplos 1-8, que se com-
binan con los compuestos de epóxido convencionales, son los -
productos de reacción reales de la sal de amina-epóxido. Sin-
embargo, debe apreciarse que las mezclas de reacción, es de-
cir, el producto de reacción y el medio de reacción, pueden
añadirse si se desea o si es indeseable la separación o des-
tilación de la mezcla de reacción. Esto último es válido inde-
pendientemente de si la sal de amina-epóxido y la composición
de epóxido convencional son solubles o insolubles en el medio
de reacción.

20

25

30

Los Ejemplos 16-19 y 25-32 demuestran que pueden deri-
varse emulsiones estables añadiendo entre 10-50% en peso de -



los compuestos de epóxido modificados a composiciones de resinas epoxídicas convencionales y/u otras de elevado peso molecular. Asimismo, muestran que pueden derivarse soluciones añadiendo entre 50-65% en peso de los epóxidos modificados a las composiciones de resinas epoxídicas convencionales y/u otras de elevado peso molecular. Sin embargo, como se ha descrito previamente, los límites del efecto de solubilización y de emulsión de estos aditivos no son susceptibles de una definición precisa y los ejemplos son simplemente demostrativos de un margen adecuado dentro de límites de operabilidad. Por ejemplo, puede indicarse en general que entre aproximadamente 1-99% en peso de cualquiera de los compuestos de epóxido-amina de la invención servirá para permitir la emulsión en agua de cualquier composición de resina epoxídica convencional y/u otra de elevado peso molecular y que entre 30-99% en peso de cualquiera de estos compuestos dará soluciones de cualquier composición de resina epoxídica convencional y/u otra de elevado peso molecular. Sin embargo, tiene que apreciarse que esto no es una expresión precisa debido a que los compuestos modificados poseen capacidades variables de emulsión y solubilización y que las composiciones de epóxido convencionales presentan grados variables, de resistencia a la solubilización y a la emulsión. Sin embargo, ello sirve para demostrar que al menos se precisa aproximadamente el 1% en peso de los compuestos modificados para hacer dispersable en agua a cualquier composición de epóxido convencional.

Es importante también observar que las composiciones de epóxido convencionales que se hacen solubles o emulsionables en agua cuando se combinan según el invento con los compuestos modificados, no son solubles ni emulsionables en agua



en ausencia de dicha combinación. En el caso de solubilidad en agua, ninguna de las composiciones de epóxido convencionales es soluble en ausencia del tratamiento de la invención. En lo que respecta a la emulsión en agua, pueden prepararse emulsiones acuosas de composiciones de epóxido convencionales por otros medios menos deseables. Específicamente, se han preparado anteriormente emulsiones de epóxido acuosas por medio de emulsores, estabilizadores, etc. No obstante, tales sistemas están poseídos de una estabilidad limitada y el producto de epóxido final, por ejemplo, un recubrimiento, un adhesivo, etc, es deficiente por incorporar componentes extraños o inferiores. Por ejemplo, se seleccionan generalmente los epóxidos por su resistencia a la abrasión ya la corrosión, pero la presencia de emulsores y similares actúa para diluir o degradar estas propiedades. Además, como tales emulsores no reaccionan con el compuesto de epóxido, se perjudica o impide la formación de una película o fase continua. Por el contrario, los sistemas de la presente invención permiten un producto final enteramente de epóxido que está poseído de las propiedades y características deseadas, al tiempo que proporciona una fase o película continua de epóxido. Como mejoras más específicas, se dispone de sistemas de epóxido más económicos y menos arriesgados que dan también un producto final mejorado.

Es evidente que los sistemas de la invención proporcionan un mayor avance respecto a las composiciones de epóxido generalmente, y a su uso como recubrimientos, adhesivos, compuestos encapsuladores, estratificados cargados y reforzados, tales como estructuras envueltas por filamentos, etc. Sin embargo, estos sistemas proporcionan una utilidad distinta en

el recubrimiento de fibras de vidrio en formación.

En el primer caso, las fibras de vidrio se estropean -
 por el desgaste provocado por lamutua abrasión desde el mo -
 mento de su formación. Como consecuencia, se aplican recubri-
 mientos protectores a las fibras tan pronto como han sido for-
 madas y antes de que los filamentos individuales sean lleva-
 dos a contacto unos con otros en forma de un cordón de plura-
 lidad de filamentos. En la práctica convencional, el formador
 de película protectora puede comprender una diversidad de -
 compuestos que incluyen almidón, gelatina y resinas sintéti-
 cas. En vista del hecho de que las fibras están moviéndose -
 a velocidades lineales de más de 3.000 metros por minuto en -
 el instante en que tiene que aplicarse el recubrimiento pro -
 tector, el logro de una película continua es imposible con -
 la mayoría de los medios de recubrimiento. Para complicar más
 la situación, el recubrimiento se aplica a la simple distancia
 de centímetros del casquillo formador de fibras que se mantie-
 ne a una temperatura de más de 1.093°C. y se corre, por consi-
 guiente, un riesgo extremado cuando se utilizan soluciones -
 de revestimiento que emplean un disolvente inflamable. Los -
 disolventes tóxicos entrañan también grandes problemas debido
 a que la comunicación con la atmósfera de la zona formadora dá
 lugar a corrientes de aire que tienden a interrumpir la opera-
 ción de formación de fibras. Como consecuencia, tales compo -
 siciones de cola en formación comprenden convencionalmente -
 emulsiones acuosas que dán una película discontinua, pero ade-
 cuada. En el caso de resinas epoxídicas, que proporcionan re -
 cubrimientos protectores muy deseables debido a su resistencia
 a la abrasión, se prefieren sistemas de epóxido disolventes -
 a pesar del aumento inherente del coste de fabricación y de -



los problemas de tratamiento. Estos últimos inconvenientes - se consideran preferibles a la película discontinua y degra - dada y a la inestabilidad que se experimentan en el uso de - las emulsiones de epóxido acuosas convencionales.

5 Por medio de la presente invención, resultan - posibles soluciones y emulsiones de epóxido acuosas adecua - das para el recubrimiento de fibras de vidrio y que producen elementos fibrosos caracterizados por su duración, su resis -
10 compatibilidad con las resinas de impregnación en la fabrica - ción de estratificados y piezas moldeadas de resina reforza - da por vidrio fibroso.

Representativos de tales composiciones de cola en formación son las siguientes:

15

EJEMPLO 20

Resina epoxídica convencional	4,38% en peso
Composición de epóxido modifica - da del Ejemplo 1	1,88
Acido acético glacial.	0,22
20 Agua	resto.

La resina epoxídica convencional empleada en - la formación anterior es la forma sin modificar de la misma - resina que se sometió a modificación en el Ejemplo 1 y es - una resina epoxídica líquida que tiene un peso equivalente -
25 en epóxido de 182-189, una viscosidad de 4.000-6400 centipoi - ses (a 25°C), un color Gardner máximo de 3 y un peso especí - fico de 1,16 (a 25°C).

Los ingredientes anteriores pueden combinarse - de cualquier manera, aunque preferiblemente se mezclan las -
30 resinas epoxídicas convencionales y modificadas y se añaden -



• las mismas con agitación el ácido acético y el agua (a 38°C).

Debe apreciarse que si se desea una lubricidad adicional, pueden añadirse simplemente a la formulación, preferiblemente en cantidades en el margen de 0,05-1% en peso de la dispersión acuosa total, lubricantes de cola en formación convencionales, tales como condensados de aminoácidos grados, por ejemplo, pelargonato o estearato de tetraetilenpentamina, y concentrados de óxido de etileno de amidas de ácidos grasos. Sin embargo, debe apreciarse que tal lubricidad no se precisa en la mayoría de las aplicaciones y que los presentes productos fibrosos encolados son incluso adecuados para tejedura en la preparación de tejidos.

Además, pueden añadirse a las composiciones en cantidades en el margen de 0,1-2% en peso de la dispersión acuosa total sustancias repelentes del agua e intensificadores de compatibilidad, tales como organosilanos y complejos de cromo de Werner, por ejemplo, cloruro metacrilato cromico. Ejemplos de etoxi silanos adecuados son el gamma metacriloxi propil trimetoxi silano y el 3,4 epoxi ciclohexil trimetoxi silano y los aminosilanos tales como el gamma amino propil trietoxi silano.

Otra composición adecuada de cola en formación contiene los ingredientes siguientes:

EJEMPLO 21

25	Resina epoxídica convencional	2,00%
	Composición de epóxido modificada del Ejemplo 2.	4,00%
	Gamma metacriloxi propil trimetoxi silano	0,7
30	Acido acético glacial.	0,25



Lubricante(condensado de óxido de etileno

y amida de ácido pelargónico)

0,1

Agua

resto.

5 La resina epoxídica convencional del ejemplo anterior era -
la forma sin modificar de la resina epoxídica sometida a modi-
ficación en el Ejemplo 3. Los procedimientos de mezcla fueron
los descritos en el Ejemplo 20 con el lubricante y el organo-
silano añadidos en último lugar.

10 Los cordones de vidrio fibroso encolados en su forma-
ción con las composiciones de los Ejemplos 13 y 14 dems traron
tener resistencias desacostumbradamente altas tanto en forma -
de cordones como en forma de refuerzos para matrices de resina
sintética. Estas composiciones dieron un alto grado de compa -
tibilidad con resinas de poliéster, epoxídicas y de ftalato de
15 dialilo y son generalmente adecuadas para el refuerzo de todas
las resinas sintéticas. Muestran una pronunciada utilidad para
su uso en el arrollamiento por filamentos de estructuras, ta-
les como tubos, envolventes de misiles, etc. que se impregnan -
con una resina epoxídica. De hecho, en tales aplicaciones estos
20 refuerzos daban propiedades iguales a las obtenidas con los cos-
tosos refuerzos preparados por la aplicación de soluciones an -
hidras de resinas epoxídicas a fibras de vidrio en formación.

25 Las composiciones de los Ejemplos 20 y 21 fueron -
aplicadas a fibras de vidrio en formación por medio del método
y el aparato descritos en las Patentes norteamericanas núms. -
2.873.718; 2.693.429 ó 2.744.563.

30 Debe apreciarse que las técnicas de intensificación
de la dispersabilidad del presente invento pueden emplearse -
también para mejorar la dispersabilidad de compuestos de epó -
xido de medios diferentes del agua, por ejemplo, metil etil -



5 cetona, tolueno, etc. Es también evidente que la cantidad de agua empleada con los sistemas de epóxido dispersables puede determinarse fácilmente y depende de la composición de epóxido convencional particular y del compuesto de epóxido modificado que se empleen.

10 En el encolado precedente de formas de vidrio en formación es deseable que las composiciones de cola en formación contengan algo más del 20% en peso de sólidos y preferiblemente entre el 3 y 10% en peso de sólidos. Además, la cantidad de sólidos en la cola aplicada a las fibras de vidrio está normalmente comprendida entre 0,25 y 7% en peso, basada en el peso total de las fibras y el residuo secado de la composición de cola en formación. Sin embargo, cuando las fibras están destinadas a ser utilizadas en una operación de arrollamiento de filamentos en la que es deseable un estado de plena carga preimpregnado, la cantidad de sólidos de la cola de formación puede pasar del 20% en peso.

15 Como se ha hecho notar previamente, a menudo son deseables sustancias repelentes del agua de organosilicio, como simples aditivos a las composiciones de cola en formación. Sin embargo, se ha visto también que se obtienen resultados muy deseables cuando los compuestos de órgano silicio son hechos reaccionar con la composición de epóxido modificada o con el compuesto de epóxido convencional. En tal sistema, el producto de reacción de organosilicio-epósido demuestra una pronunciada afinidad por la superficie de vidrio y proporciona una película protectora tenaz en ese lugar. En la preparación de estos sistemas, se prefieren los epoxisilanos, tales como glicidoxi propil trimetoxi silano o epoxi cicloexiletíl trimetoxi silano, o los aminosilanos, tales como gamma amino propil trietoxi silano.



Los epoxisilanos precedentes pueden definirse como compuestos de organosilicio en los que al menos una de las valencias del silicio está satisfecha por un grupo alifático, arilo o cicloalcohilo, que contiene un anillo de oxirano, y el resto de las valencias del silicio están satisfechas por grupos - hidrolizables, tales como halógeno o grupos alcoxi. Los aminosilano pueden definirse como compuestos de organosilicio - en los que al menos una de las valencias del silicio está satisfecha por un grupo aminoalcohilo y las valencias restantes están satisfechas por grupos hidrolizables tales como halógeno o grupos alcoxi.

En la reacción de los silanos y los compuestos - de epóxido o compuestos de epóxido modificados se emplean - los reaccionantes preferiblemente en una proporción equimolar.

Debe apreciarse que la reacción de los aminosilanos y los materiales epoxídicos convencionales o los materiales epoxídicos modificados proseguirá en ausencia de catálisis o calor, pero pueden emplearse catalizadores tales como aminas y trifloruro de boro y son necesarios en el caso - de los epoxi silanos.

Los ejemplos siguientes ilustran productos de - reacción de epóxido-silano que son muy deseables para su inclusión en composiciones de cola en formación para fibras de vidrio.

25

EJEMPLO 22

Resina epoxídica	100 partes en peso.
Glicidoxi propil trimetoxi silano	25 partes en peso.
Catalizador de aminas (mezcla de diaminas).	12 partes en peso.

30



Los ingredientes precedentes se mantuvieron a una temperatura de 150°C durante un período de una hora. La resina epoxídica utilizada fué el diepóxido del Ejemplo 5 y se empleó en su forma no modificada, es decir no como la sal de ácido de su reacción con dictanolamina.

EJEMPLO 23

Resina epoxídica modificada
 (producto de reacción del Ejemplo 5) 100 partes en peso
 Glicidoxi propil trimetoxi silano 30 " "
 Catalizador de aminas (mezcla de
 diaminas). 14 " "

Los ingredientes precedentes fueron mezclados y hechos reaccionar bajo las condiciones especificadas en el Ejemplo 15.

EJEMPLO 24

Resina epoxídica. 100 partes en peso.
 Gamma amino propil trietoxi
 silano. 25 partes en peso.

Los precedentes ingredientes fueron mezclados y mantenidos a una temperatura de 66°C durante 30 minutos. La resina epoxídica empleada en este ejemplo fué el éter glicídico no modificado empleado como reaccionante en el Ejemplo 2.

Un peso igual del producto de reacción del Ejemplo 22 substituyó al 4,38% en peso de la resina epoxídica que se utilizó en el Ejemplo 20 y se encolaron fibras de vidrio con la composición resultante en formación. De igual manera, los productos de reacción de los Ejemplos 23 y 24 substituyeron al 1,88% del epóxido modificado y al 4,38% de la resina epoxídica convencional del Ejemplo 20, respectivamente, y las com-



posiciones resultantes se emplearon para encolar fibras de vidrio en formación. Las fibras encoladas con estas tres composiciones exhibieron la capacidad de ser impregnadas concienzudamente y con rapidez por resinas epoxídicas, de poliéster y de ftalato de dialilo y dieron estratificados desacostumbradamente fuertes.

Los Ejemplos 25-32 demuestran que pueden derivarse soluciones y/o emulsiones estables añadiendo al producto de reacción de epóxidoamina de una resina orgánica de un peso molecular de hasta aproximadamente 10,000 a cualquier resina orgánica de alto peso molecular que sea insoluble en agua.

EJEMPLO 25

Se mezclaron cinco partes en peso del producto de reacción modificado del Ejemplo 1 con 50 partes en peso de una resina de poliéster insoluble de un peso molecular de 6.000 que se había preparado haciendo reaccionar cantidades equimolares de etilen glicol y anhídrido maleico. Cuando se añadieron 1.900 partes en peso de agua, se derivó una emulsión acuosa de estabilidad desacostumbrada. Cuando se añadieron unas 40 partes adicionales en peso del producto de reacción del Ejemplo 1, se obtuvo una solución acuosa.

EJEMPLO 26

Se combinaron cinco partes en peso del producto de reacción modificado del Ejemplo 1 (basado en sólidos reales) con 50 partes en peso de una resina de fenolformaldehído de etapa B. La resina se hizo por reacción de 1,0 partes de fenol con 5,2 partes de formalina al 54% a una temperatura de 60% durante 5 horas. Cuando se añadieron a la mezcla 1.900 partes en peso de agua, se derivó una emulsión acuosa de estabilidad desacostumbrada. Cuando se añadieron unas 40 partes adicionales



les en peso del producto de reacción del Ejemplo 1, se obtuvo una solución acuosa.

EJEMPLOS 27, 28 y 29

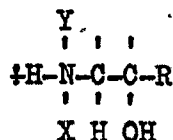
5 Se repitieron los procedimientos de los Ejemplos 25, 26 y 16 utilizando el producto de reacción del Ejemplo 10 en lugar del producto de reacción del Ejemplo 1. En cada caso, cuando se utilizó 5 partes del producto de reacción modificado, se produjo una emulsión estable, y cuando se utilizaron 55 partes en peso del producto de reacción modificado, se produjo una solución.

EJEMPLOS 30, 31 y 32.

15 Se repitieron los procedimientos de los Ejemplos 25, 26 y 16 utilizando el producto de reacción modificado del Ejemplo 15 en lugar del producto de reacción modificado del Ejemplo 1. En cada caso, cuando se utilizaron 5 partes del producto de reacción modificado, se produjo una emulsión estable, y cuando se utilizaron 55 partes del producto de reacción modificado, se produjo una solución.

20 Será ahora evidente que cualquier resina orgánica de alto peso molecular de hasta un peso molecular de aproximadamente 10.000 que tiene el grupo de reacción de epóxido-amina especificado anteriormente junto a un extremo de la molécula, mientras el extremo opuesto de la molécula está desprovisto de tal grupo de reacción de epóxido-amina, es capaz de suspender o solubilizar resinas orgánicas similares y no similares insolubles y de alto peso molecular que tengan también un peso molecular de hasta aproximadamente 10.000. Por tanto, el producto de reacción soluble tiene la fórmula.

30



5 en la que Y es un miembro de la clase consistente en hidrógeno, un radical alcohilo de una longitud de cadena de 1 a 7 átomos de carbono, y un radical X; y X es un miembro del grupo - consistente en: 1) un hidrocarburo alifático que tiene una - longitud de cadena de 1 a 7 átomos de carbono y que incluye -
10 al menos un grupo hidroxilo, 2) -OH, y 3) -(ORⁿ)n OH, donde Rⁿ - es un radical hidrocarbonado alifático que tiene una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono y n es un número entero - de 1 a 25, y R es una molécula orgánica de cadena larga que - tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 10.000 y está
15 desprovista del grupo terminal dado anteriormente en su otro - extremo.

Es evidente además que pueden hacerse diversas alteraciones, modificaciones y sustituciones en la presente invención sin apartarse del espíritu de la invención definido -
20 por las reivindicaciones siguientes.

Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 20 de Junio de 1.966, bajo - el número 558.609, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25 N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

30 1). Un método de hacer dispersables en agua a compues-

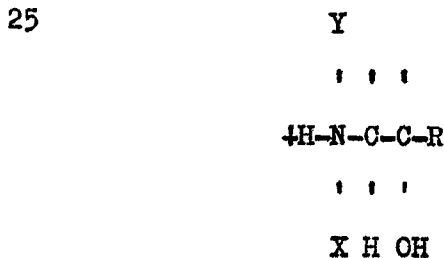


tos resinosos, que comprende: combinar dicho compuesto con al menos 1% en peso de un compuesto soluble en medio acuoso que tiene la fórmula siguiente.



10 en la que Y es un miembro de la clase consistente en hidrógeno, un radical alcohilo de una longitud de cadena de 1 a 7 átomos de carbono, y un radical X; y X es un miembro del grupo consistente en: 1) un hidrocarburo alifático que tiene una longitud de cadena de 1 a 7 átomos de carbono y que incluye al menos un grupo hidroxil, 2) -OH, y 3) -(ORⁿ)
 15 n OH, donde Rⁿ es un radical hidrocarbonado alifático que tiene una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de carbono y n es un número entero de 1 a 25 y R es una molécula orgánica de cadena larga que tiene un peso molecular de hasta aproximadamente 10.000 y está desprovista del grupo terminal
 20 dado anteriormente en su otro extremo.

2). Un método de hacer dispersables en agua a compuestos resinosos, que comprende: combinar dichos compuestos con al menos 1% en peso de un compuesto soluble en medio acuoso que tiene la fórmula siguiente:



30 en la que Y es un miembro de la clase consistente en hidró-

1 AGO



5 geno, un radical alcoholo de una longitud de cadena de
1 a 7 átomos de carbono, y un radical X; y X es un miembro
del grupo consistente en: 1) un hidrocarburo alifático que
tiene una longitud de cadena de 1 a 7 átomos de carbono y
que incluye al menos un grupo hidroxilo, 2) - OH, y 3)
- (ORⁿ)_n OH, donde Rⁿ es un radical hidrocarbonado alifá-
tico que tiene una longitud de cadena de 1 a 6 átomos de
carbono y n es un número entero de 1 a 25 y R es una móle-
cula orgánica de cadena larga que tiene un peso molecular
10 de hasta aproximadamente 10.000 y está desprovista del gru-
po terminal dado anteriormente en su otro extremo, y dis-
persar dicho compuesto insoluble y dicho compuesto solu-
ble en medio acuoso en un medio acuoso.

15 3). El método de la reivindicación 1, en el que
dicho compuesto insoluble resinoso está seleccionado del
grupo consistente en los éteres glicidílicos de fenol, fe-
nol sustituido, difenol, condensados de fenol-aldehído y
polialcadienos epoxidados.

20 4). El método de la reivindicación 1, en el que
dicho compuesto insoluble resinoso y dicho compuesto solu-
ble son los éteres glicidílicos de epíclorohidrina y para,
para'-isopropilidenedifenol.

25 5). El método de la reivindicación 1, en el que
el compuesto soluble en medio acuoso está presente en al
menos un 10% en peso.

30 6.- El método de la reivindicación 2, en el que
dicha dispersión acuosa contiene también entre 0,1 y 2%
en peso de una sustancia repelente del agua seleccionada
del grupo consistente en complejos de cromo de Werner, or-
gánosilanos insaturados, epoxisilanos y amino organosilanos.



7.- El método de la reivindicación 2, en la que dicha dispersión acuosa contiene también un lubricante.

5 8.- El método de la reivindicación 1, en el que los compuesto resinosos son el producto de reacción de un compuesto de epóxido resinoso y un órgano silano seleccionado del grupo consistente en epoxisilanos y aminosilanos.

10 9.- El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto soluble en medio acuoso es un producto de reacción de un órgano silano seleccionado del grupo consistente en epoxilanos y aminosilanos y el producto de reacción acidificado de una composición de epóxido que tiene al menos dos grupos oxirano y una monoamina de la fórmula:



en la que R^1 es un radical hidrocarbonado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y R^2 está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo alcoholilo que tiene no más de 6 átomos de carbono, en el que la relación de dicha monoamina reaccionante a dichos grupos oxirano es menor que 1:1.

20

10.- Un método de hacer dispersables en agua a compuestos resinosos.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

30



Esta Memoria consta de cuarenta y dos hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 21 AGO. 1967

P.A.

Alberto de Eizabari
San Sebastián