

P.- 35.889

Docket S11186-2 (Div.)

343702

343702

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

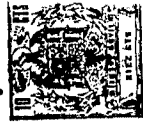
a nombre de OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Toledo, Ohio, Estados Unidos de América

por: " UN METODO PARA ENCOLAR O APRESTAR FIBRAS DE VIDRIO "
(Clase Internacional CO8g CO3c).

=====



La presente invención se refiere a resinas solubles 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.

La multitud de demandas de materiales resinosos 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 precauciones 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 contra posición a las temperaturas más bajas a las que puede disiparse el agua.

5 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.

10 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.

15 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 y/u otras resinas de elevado peso molecular.

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

25 Otro objeto es proporcionar un método para recubrir fibras de vidrio con revestimientos desacostumbrados durante su formación por adelgazamiento.

30 El término "dispersión acuosa", tal como se utiliza en esta memoria, está destinado a comotar y abarcar tanto soluciones como dispersiones y puede definirse como 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.

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

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

15 La resina epoxídica modificada comprende la sal de ácido del producto de reacción de una composición epoxídica que contiene uno o más grupos oxirano y una monoamina primaria o secundaria que contiene al menos un sustituyente hidroxilo.

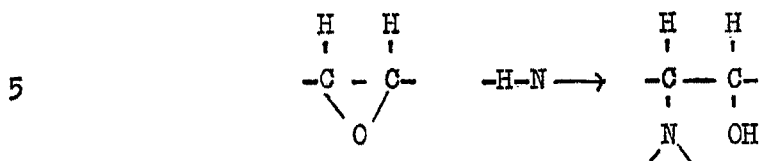
I. Preparación del componente epoxídico modificado soluble en agua.

20 En la preparación del producto de reacción epóxido-amina, que se transforma subsiguientemente en la correspondiente sal de ácido, se calcula la reacción para dar un producto de reacción de un grupo oxirano terminal y un grupo amina, en vez de una composición en la que se gastan grupos oxirano o epóxido en ambos extremos de la molécula por reacción con la amina. La reacción mencionada es aquélla en la que se fija un átomo de hidrógeno para enlazar la amina con uno de los dos átomos de carbono que comprenden el anillo del oxirano, con formación de un gru-

25



po hidroxí fijado al otro átomo de carbono del anillo del oxirano. Tal reacción puede expresarse en general del modo siguiente.



Para obtener el producto de reacción deseado y para asegurar que un grupo oxirano en un extremo de la molécula solamente sea hecho reaccionar, los reaccionantes amina y epóxido se hacen reaccionar en una relación menor que la estequiométrica, es decir, menor que un mol de hidrógeno de amina activo por cada mol de oxígeno de oxirano. Expresado de manera diferente, se emplea una cantidad del reaccionante amina que es adecuada para hacer soluble en agua el producto 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, 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.

10

15

20

Puede obtenerse la reacción del compuesto epoxídico y la amina bajo condiciones moderadas y durante periodos de reacción relativamente cortos. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar adecuadamente un éter glicídilico de bis fenol A y epíclorohidrina y dietanolamina a una temperatura de 100°C en un período de una hora. La reacción se conduce preferiblemente en un medio de reacción,

25

30

2.8.67



tal como diacetona alcohol, aunque pueden emplearse también otros medios, tales como isopropanol, acetona, tolueno, hidrocarburos clorados y similares.

5 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 acético, láctico, fosfórico, clorhídrico y sulfúrico.

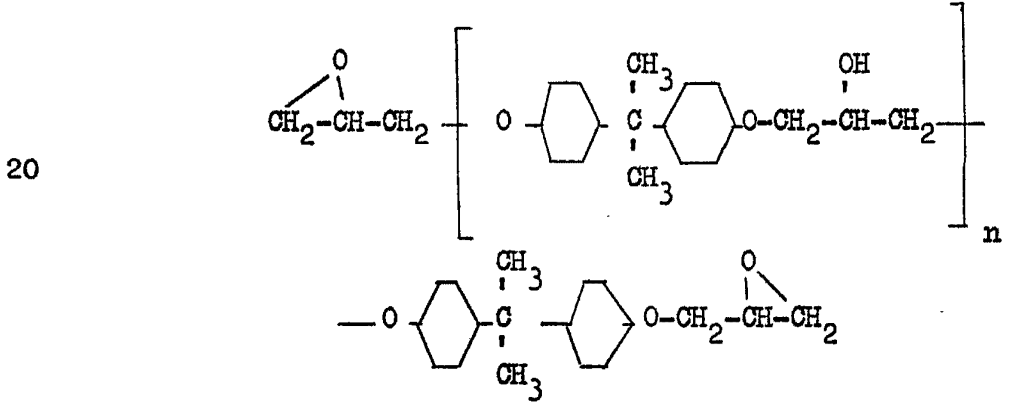
15 Al preparar la sal, puede añadirse el ácido a la mezcla de producto de reacción y medio de reacción hasta que se obtiene un pH ligeramente en el lado ácido. La sal puede mantenerse entonces en estado de mezcla durante su almacenaje o puede mantenerse la mezcla incluso durante el uso final si el medio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

25 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos que son susceptibles de las técnicas de solubilización precedentes 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 glicidílicos de fenoles, tales como el producto de reacción de epiclorohidrina y bis fenol A o fenoles sustituidos, tales como los metil fenoles, por ejemplo, o-cresol, o fenoles halogenados, los éteres glicidílicos de productos de condensación de fenoles polivalentes y aldehidos, tales como los epóxidos de novolaca, los polidienos epoxidados, tales como polibutadieno epoxidado, poliésteres, poliuretanos, poliacrilatos, poli (cloruro de vinilo), polietilenos, polipropilenos, etc.

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

A. Eteres glicidílicos de fenoles

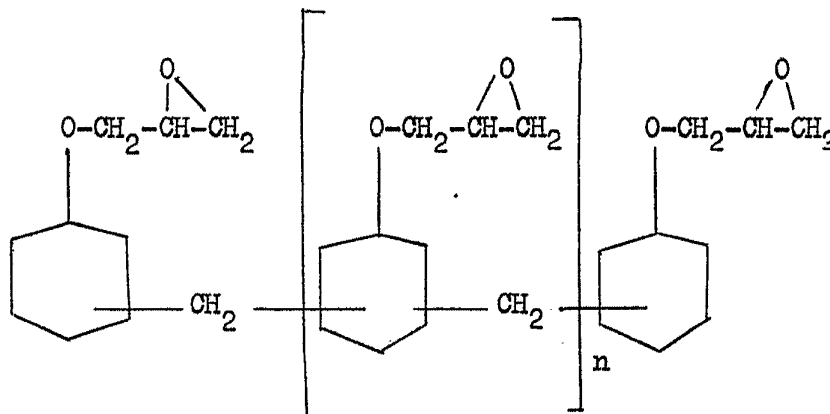


343702



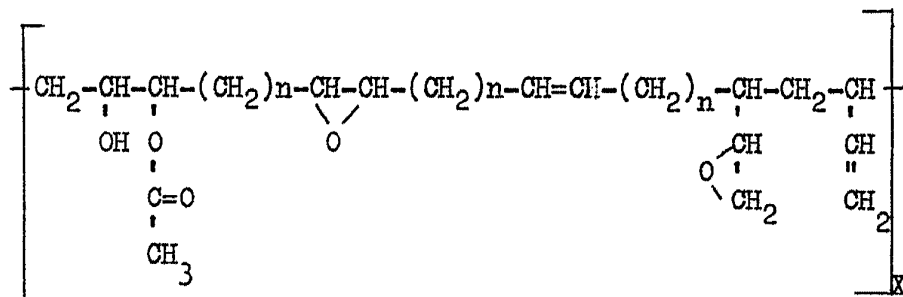
B. Eteres glicídlicos de condensados de fenol-aldehido

5



C. Polialcadienos epoxidados

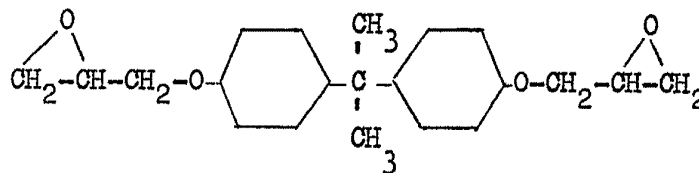
10



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

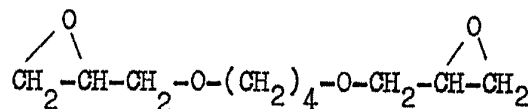
15

(1)



(2)

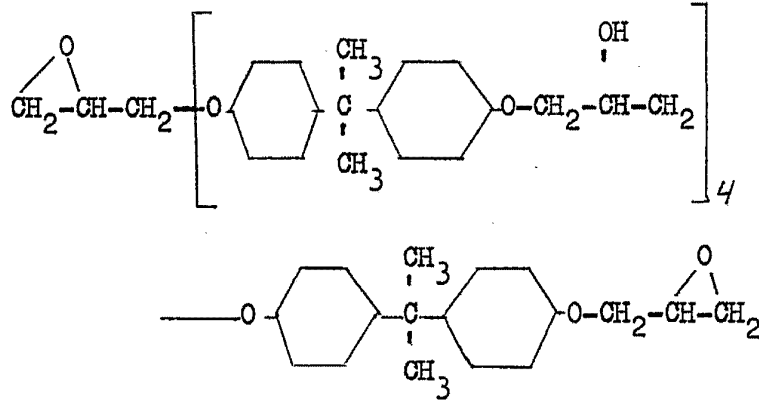
20



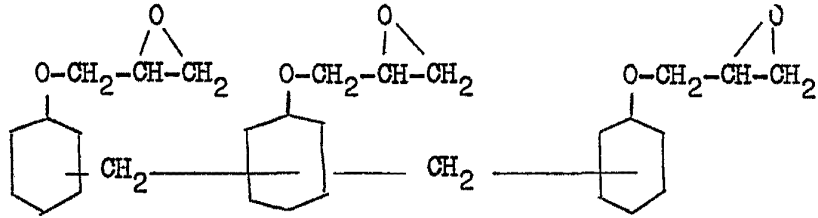
343702



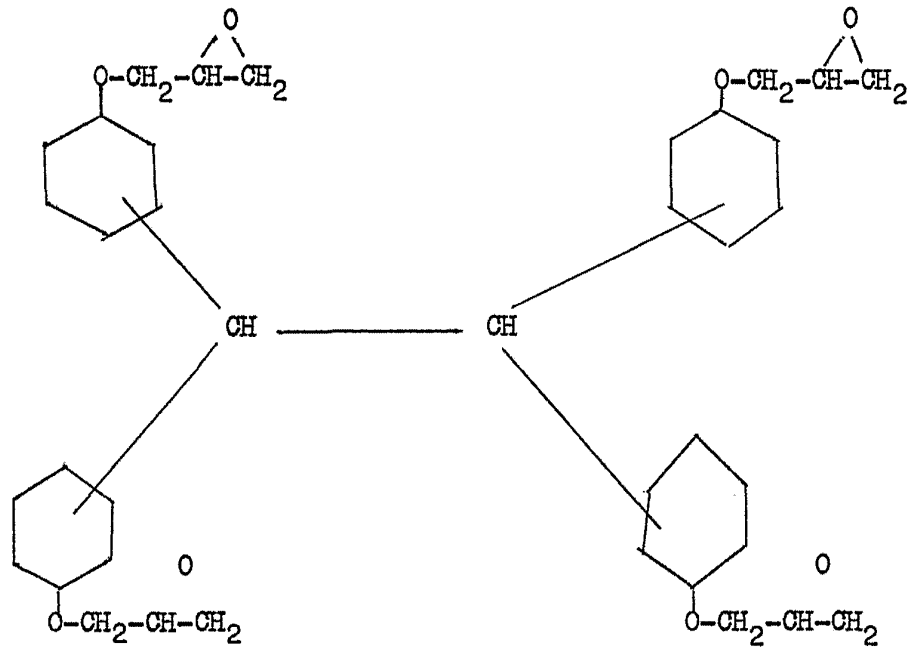
(3)

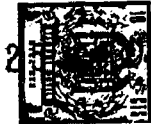


(4)

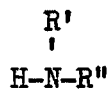


(5)



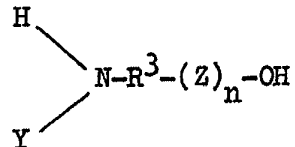


El compuesto de amina que es hecho reaccionar con los compuestos epoxídicos precedentes puede describirse como una amina primaria o secundaria que tiene al menos una valencia del átomo de nitrógeno satisfecha por un radical alifático que contiene al menos un grupo hidrox



en la que H es hidrógeno, R' es un radical hidrocarbonado alifático que contiene al menos un grupo hidrox, y R'' es hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático que contiene al menos un grupo hidrox o un grupo alcohol 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 hidrox, puede ilustrarse por la fórmula:

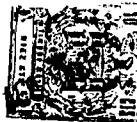


en la que R³ es un radical hidrocarbonado alifático que tiene no más de 6 átomos de carbono, y que incluye:

1) las alcanol y dialcanol 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 no más de -

343702



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.

5 3) condensados de alcoholes polivalente, hidroxi alcohol aminas y amino alcanodiolos, 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-proponodiol y similares.

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

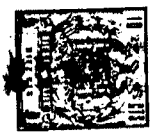
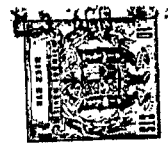


TABLA I

	H	N	R	(Z)	n	OH	Tipos de compuestos representativos
5	HIDROGENO, ALCOHIL O UNO DE LOS RADICALES Z		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
10				- O - R -	1-25		a) AMINO ETERES: 2-amino etil, 2-hidroxi etil eter b) CONDENSADOS DE OXIDO DE ALCOHILENO: polioxietilen amina polioxipropilen amina
15				$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ - \text{R} - \\ \\ \text{H} \end{array}$ or $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ - \text{R} - \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1		a) CONDENSADOS DE ALCOHOLES POLIVALENTES 1,2,3,4,5,6 - hexahidroxi amina b) HIDROXI AMINAS: tris(hidroxi metil aminometano 2-amino-2-metil 1,3- propanediol
20							
25							
30							

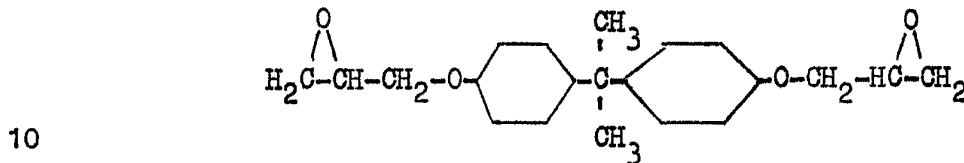
343702



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 El 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 uso en 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



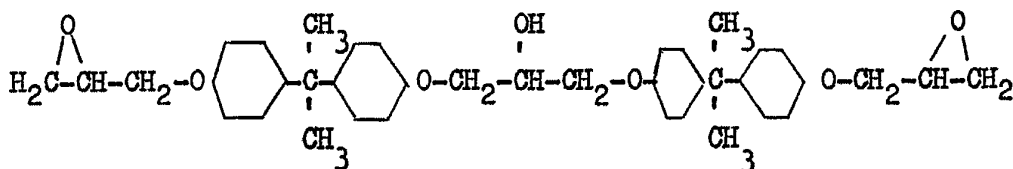
su formación con la solución de la sal de epóxido-amina, poseían resistencias mecánicas desacostumbradas, resistencia a los efectos nocivos de la abrasión mutua y compatibilidad con resinas de impregnación epoxídicas y de polies

5

EJEMPLO 2

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:

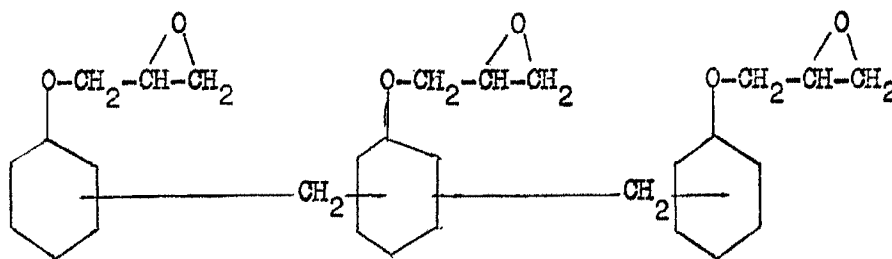
10



EJEMPLO 3

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:

15

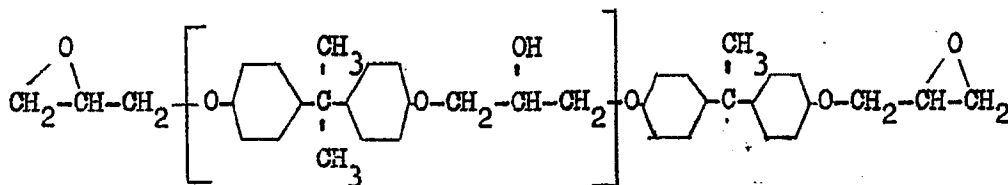


20

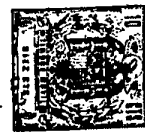
EJEMPLO 4

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

25



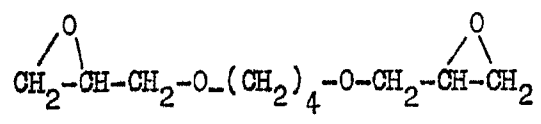
343702



EJEMPLO 5

A 186 partes en peso de diacetona alcohol se añadieron 105 partes en peso de distanolamina y 186 partes en peso de un diepóxido de la fórmula:

5



Los ingredientes precedentes fueron mezclados y mantenidos a 100°C durante un período de una hora.

EJEMPLO 6

10

A 354 partes en peso de diacetona alcohol se añadieron 105 partes en peso de dietanolamina y 354 partes en peso de polibutadieno epoxidado de un peso específico de 1,01 (a 25°C), una viscosidad de 1800 poises (a 25°C), un porcentaje en epóxido de 9 y un equivalente de epóxido (número de gramos de resina que contienen una molécula gramo de epóxido) de 177.

15

Los ingredientes precedentes fueron mezclados y mantenidos a 100°C durante un período de una hora.

EJEMPLO 7

20

Se repitió el método del Ejemplo 1 con 68 partes en peso de etanolamina y 217 partes en peso del diepóxido del Ejemplo 1.

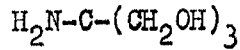
EJEMPLO 8

25

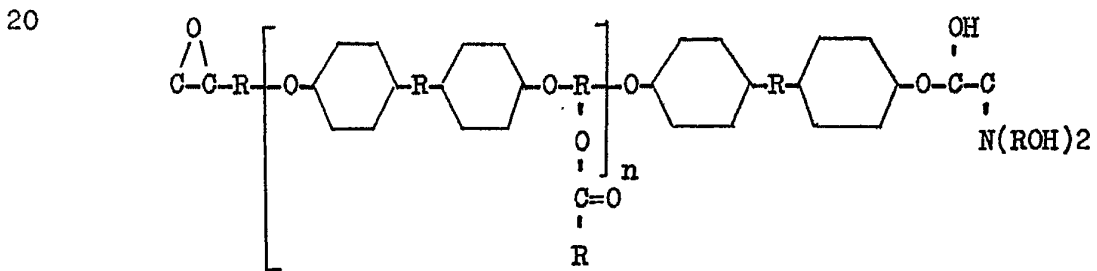
Se repitió el método del Ejemplo 1 con 450 partes en peso del diepóxido del Ejemplo 1, 450 partes en -



peso de diacetona alcohol y 73,5 partes en peso de una hidroxí amina de la fórmula



5 Se ha visto también que los epóxidos hechos -
 reaccionar con composiciones modificadoras, tales como -
 ácidos grasos y similares, con el fin de obtener propie-
 dades mejoradas de igualación, térmicas y/o químicas, que
 10 den ser también solubilizados por los métodos de la inven-
 ción. Por ejemplo, los epóxidos han sido hechos reaccio-
 nar con ácidos oleico o esteárico, sometidos después a la
 reacción prescrita con una monoamina y finalmente acidifi-
 cados. Tales compuestos presentaban el mismo grado pronun-
 ciado de solubilidad en agua que se ha descrito previamen-
 te. Se cree que el compuesto modificador, por ejemplo, un
 15 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

25 Un material de recubrimiento que comprende una molécula de cadena larga de un solo grupo solubilizador -



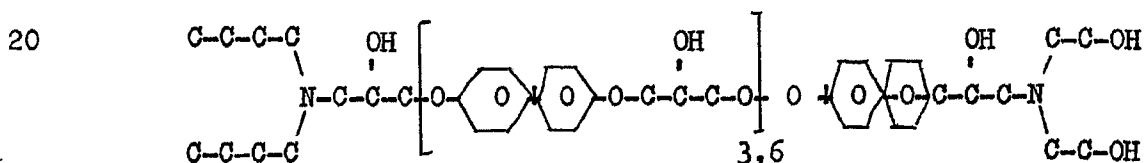
5 ular de 400) al matraz de reacción utilizando 5,72 partes en peso de un catalizador básico, (como por ejemplo hidróxido de potasio) y se calienta la mezcla para mantener 120°C durante 4 horas. El material resultante tiene un equivalente de epóxido de 3.000 indicativo de un equivalente de epóxido por 3.000 gramos del material y tenía una excelente vida en almacenamiento. Muestras de este material se han guardado a temperatura ambiente durante

 10 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 esto puede justificarse económicamente cuando sea necesaria una vida en almacenamiento aún mayor.

15

EJEMPLO 10

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

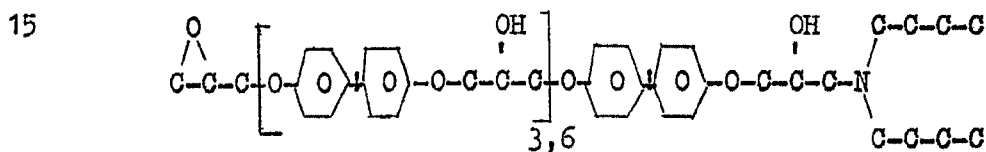
Se hicieron reaccionar la dietanolamina y el die



póxido durante dos horas a 100°C. Los productos de esta -
 reacción son enfriados después a 73°C. Se añade la dibuti-
 lamina y se somete a reflujo a 100°C durante dos horas.
 El material final tenía un equivalente de epóxido de infi-
 nito, indicando la ausencia sustancial de grupos oxirano
 5 restantes. El porcentaje de sólidos fué de 54,19 a la vis-
 cosidad 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
 10 un excelente recubrimiento.

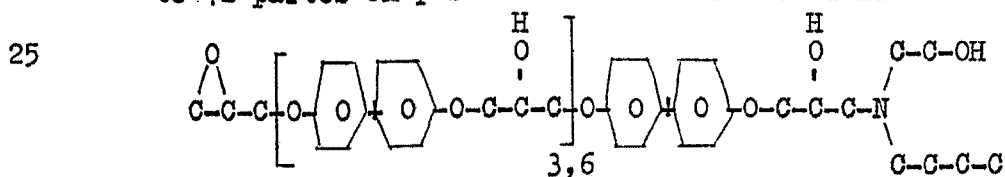
EJEMPLO 11

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:



EJEMPLO 12

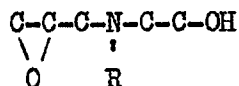
Se preparó un material de la fórmula que sigue
 20 utilizando el mismo procedimiento general indicado en el
 Ejemplo 4 anterior y haciendo uso de aproximadamente 833
 partes en peso del diepóxido del Ejemplo 9, aproximadamen-
 te 833 partes en peso de diacetona alcohol y aproximadamen-
 te 42 partes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



EJEMPLO 14



Se hace una resina de urea-formaldehido solubili-
zada a la manera de la presente invención haciendo reac-
cionar 2,5 moles de formaldehido con un mol de urea a un
5 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
10 soluble en agua. Después, se elimina el agua sometiéndose 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
15 siguiente:



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



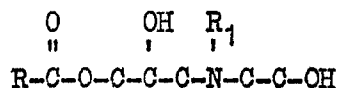
Se hace el epóxido haciendo reaccionar butil etanolamina con epiclorhidrina como es bien conocido. El producto final es soluble en agua cuando está acidificado y es un -
25 buen material de recubrimiento cuando se aplica a partir de una solución acuosa.

EJEMPLO 15



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

5



10

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.

15

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.

20

II. Preparación de las dispersiones acuosas

25

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 productoras de emulsiones inestables que exigen la pre-



sencia 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 emulsion nable 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 importancia.

10 En esencia, las composiciones y los métodos del invento pueden describirse en general como composiciones solubles en agua o emulsionables en agua que contienen:

a) una resina epoxídica convencional y/u otra resina convencional de elevado peso molecular, Y

15 b) la sal de ácido soluble en agua de un condensado de epóxido-amina, o como métodos para la conversión 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 acuosas, y que comprenden básicamente la combinación de talss resinas epoxídicas convencionales con compuestos epoxídicos modificados dispersables en agua.

20 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 depende de la resistencia de la resina epoxídica convencional y/u otra resina de elevado peso molecular a la disolución o emulsión, y del grado de solubilidad del condensado de epóxido-amina. Como estas características -



varían para cada resina convencional y para cada condensado, no puede disponerse de una relación general. Por ejemplo, puede indicarse en general que cuando predomine 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, cuando el condensado modificado de epóxido-amina está presente en cantidades menores, por ejemplo, en menos del 40% en peso, 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 los otros y, por consiguiente, tienen que emplearse en cantidades mayores con el fin de obtener una solución acuosa o una emulsión acuosa. En contraposición, algunos de los compuestos epoxídicos convencionales son más resistentes a la emulsión o disolución y, por tanto, requieren una mayor proporción 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 soluciones y emulsiones acuosas formadas a partir de diversas combinaciones de compuestos epoxídicos convencionales y derivados de epóxido-amina solubles en agua:

EJEMPLO 16



5 Se combinaron cincuenta partes en peso del pro-
ducto de reacción modificado del Ejemplo 1 (a base de só-
lidos activos) con 50 partes en peso del epóxido conven-
cional que se empleó en el Ejemplo 2. Ha de apreciarse -
que este último epóxido no había sido sometido previamen-
te a las reacciones que intervenían en el Ejemplo 2. Cuan-
do se añadieron 1900 partes en peso de agua, se derivó
una emulsión acuosa de estabilidad desacostumbrada. Cuan-
do se añadieron 40 partes adicionales en peso del produc-
to de reacción del Ejemplo 1, se obtuvo una solución acuosa.

15 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 con-
vencional antes de su dispersión en agua. Esta es una pro-
posición general y es aplicable asimismo a los ejemplos
siguientes. Se emplea 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 tratamiento, son en gene-
ral de una naturaleza algo inferior. Puede conseguirse -
una mejora similar en la preparación de las soluciones
del invento así como en la preparación de emulsiones.

25

EJEMPLO 17

Se combinaron treinta partes en peso del pro-
ducto de reacción del Ejemplo 3 con 60 partes en peso del
epóxido empleado en la reacción indicada en el Ejemplo 1.



Se obtuvo otra vez una emulsión muy estable al añadir -
1900 partes en peso de agua y resultó una solución acuosa
cuando se añadieron 30 partes adicionales en peso del pro-
ducto de reacción del Ejemplo 3.

5

EJEMPLO 18

10

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

EJEMPLO 19

15

Se combinaron veinte partes en peso del produc-
to de reacción del Ejemplo 7 y 20 partes en peso del pro-
ducto 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 añadieron 1900 partes en peso de agua. La
emulsión acuosa resultante se convirtió después en una -
emulsión acuosa al añadir 40 partes en peso del producto
de reacción del Ejemplo 8.

20

25

En los Ejemplos 16-19 precedentes, las partes
en peso de los productos de reacción de los Ejemplos 1-8,
que se combinan con los compuestos de epóxido convenciona-
les, son los productos de reacción reales de la sal de -
amina-epóxido. Sin embargo, debe apreciarse que las mez-
clas de reacción, es decir, el producto de reacción y el
medio de reacción, pueden añadirse si se desea o si es -



indeseable la separación o destilación de la mezcla de -
reacción. Esto último es válido independientemente de si
la sal de amina-epóxido y la composición de epóxido con-
vencional son solubles o insolubles en el medio de reac-
ción.

5

Los Ejemplos 16-19 y 25-32 demuestran que pue-
den derivarse emulsiones estables añadiendo entre 10-50%
en peso de los compuestos de epóxido modificados a compo-
siciones 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 mole-
cular. Sin embargo, como se ha descrito previamente, los
límites del efecto de solubilización y de emulsión de es-
tos aditivos no son susceptibles de una definición preci-
sa y los ejemplos son simplemente demostrativos de un mar-
gen adecuado dentro de límites de operabilidad. Por ejem-
plo, 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 con-
vencional y/u otra de elevado peso molecular y que entre
30-99% en peso de cualquiera de estos compuestos dará so-
luciones de cualquier composición de resina epoxídica con-
vencional 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 composi-
ciones de epóxido convencionales presentan grados variables

10

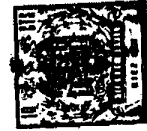
15

20

25

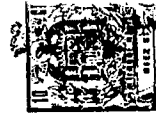
30

2.8.67



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 dispersables 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 y a 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 caracte-



rísticas 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.

5

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.

10

15

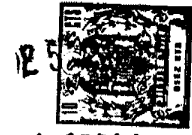
En el primer caso, las fibras de vidrio se estropean por el desgaste provocado por la mutua abrasión desde el momento de su formación. Como consecuencia, se aplican recubrimientos protectores a las fibras tan pronto como han sido formadas y antes de que los filamentos individuales sean llevados a contacto unos con otros en forma de un cordón de pluralidad de filamentos. En la práctica convencional, el formador de película protectora puede comprender una diversidad de compuestos que incluyen almidón, gelatina y resinas sintéticas. 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 protector, 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

20

25

30

2.8.67

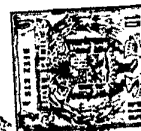


que se mantiene a una temperatura de más de 1.093°C. y se corre, por consiguiente, un riesgo extremado cuando se utilizan soluciones de revestimiento que emplean un disolvente inflamable. Los disolventes tóxicos entrañan tam
5 bién grandes problemas debido a que la comunicación con la atmósfera de la zona formadora dá lugar a corrientes de aire que tienden a interrumpir la operación de formación de fibras. Como consecuencia, tales composiciones de cola en formación comprenden convencionalmente emulsiones
10 acuosas que dán una película discontinua, pero adecuada. En el caso de resinas epoxídicas, que proporcionan recubrimientos protectores muy deseables debido a su resistencia a la abrasión, se prefieren sistemas de epóxido disolventes a pesar del aumento inherente del coste de fabrica
15 ción y de los problemas de tratamiento. Estos últimos inconvenientes se consideran preferibles a la película discontinua y degradada y a la inestabilidad que se experimentan en el uso de las emulsiones de epóxido acuosas convencionales.

20 Por medio de la presente invención, resultan posibles soluciones y emulsiones de epóxido acuosas adecuadas para el recubrimiento de fibras de vidrio y que producen elementos fibrosos caracterizados por su duración, su resistencia a la abrasión, grandes resistencias mecánicas y su compatibilidad con las resinas de impregnación
25 en la fabricación de estratificados y piezas moldeadas de resina reforzada por vidrio fibroso.

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

EJEMPLO 20



25 AGO.

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

La resina epoxídica convencional empleada en la formulación 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 en epóxido de 182-189, una viscosidad de 4.000-6400 centipoises (a 25°C), un color Gardner máximo de 3 y un peso específico de 1,16 (a 25°C).

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

30
2.8.67

343702



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 metacrilatocrómico. Ejemplos de etoxi silanos adecuados son el gamma etacriloxi propil trimetoxi silano y el 3,4 epoxi cicloexiletíl trimetoxi silano y los aminosilanos tales como el gamma amino propil trietoxi silano.

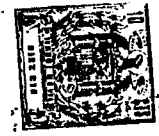
Otra composición adecuada de cola en formación contiene los ingredientes siguientes:

EJEMPLO 21

	Resina epoxídica convencional	2,00%
	Composición de epóxido modificada del ejemplo 2	4,00%
15	Gamma metacriloxi propil trimetoxi silano	0,7
	Acido acético glacial	0,25
20	Lubricante (condensado de óxido de etileno y amida de ácido pelargónico)	0,1
	Agua	resto

La resina epoxídica convencional del ejemplo anterior, era la forma sin modificar de la resina epoxídica sometida a modificación en el Ejemplo 3. Los procedimientos de mezcla fueron los descritos en el ejemplo 20 con el lubricante y el organosilano añadidos en último lugar.

Los cordones de vidrio fibroso encolados en su formación con las composiciones de los Ejemplos 13 y 14 demostraron tener resistencias desacomodadamente altas



tanto en forma de cordones como en forma de refuerzos -
para matrices de resina sintética. Estas composiciones -
dieron un alto grado de compatibilidad con resinas de po-
liéster, epoxídicas y de ftalato de dialilo y son general-
mente adecuadas para el refuerzo de todas las resinas -
sintéticas. Muestran una pronunciada utilidad para su uso
en el arrollamiento por filamentos de estructuras, tales
como tubos, envolventes de misiles, etc. que se impregnan
con una resina epoxídica. De hecho, en tales aplicaciones
estos refuerzos daban propiedades iguales a las obtenidas
con los costosos refuerzos preparados por la aplicación
de soluciones anhidras de resinas epoxídicas a fibras de
vidrio en formación.

Las composiciones de los Ejemplos 20 y 21 fue-
ron aplicadas a fibras de vidrio en formación por medio
del método y el aparato descritos en las Patentes Nortea-
mericanas núms. 2.873.718, 2.693.429 ó 2.744.563.

Debe apreciarse que las técnicas de intensifica-
ción de la dispersabilidad del presente invento pueden em-
plearse también para mejorar la dispersabilidad de compues-
tos de epóxido en medios diferentes del agua, por ejemplo,
metil etil 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.

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. Ade-

2.8.67

343702



más, 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 o preimpregnado, la cantidad de sólidos de la cola de formación puede pasar del 20% en peso.

5

10 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

15 organo-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 organo-silicio-epóxido demuestra una pronunciada afinidad por la superficie de vidrio y proporciona una película protectora tenaz en ese lugar. En la preparación de estos

20 sistemas, se prefieren los epoxisilanos, tales como glicidoxi propil trimetoxi silano o epoxi ciclohexiletil trimetoxi silano, o los aminosilanos, tales como gamma amino propil trietoxi silano. Los epoxisilanos precedentes pueden definirse como compuestos de organosilicio en los que

25 al menos una de las valencias del silicio está satisfecha por un grupo alifático, arilo o cicloalcoholo, 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 defi

30

2.8.67



como la sal de ácido de su reacción con dietanolamina.

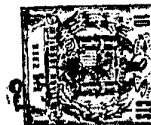
EJEMPLO 23

5 Resina epoxídica modificada
(producto de reacción del -
Ejemplo 5) 100 partes en peso
Glicidoxi propil trimetoxi
silano 30 partes en peso
Catalizador de aminas (mez-
cla de diaminas) 14 partes en peso
10 Los ingredientes precedentes fueron mezclados y
hechos reaccionar bajo las condiciones especificadas en
el Ejemplo 15.

EJEMPLO 24

15 Resina epoxídica 100 partes en peso
Gamma amino propil trietoxi
silano 25 partes en peso
Los ingredientes precedentes fueron mezclados
y mantenidos a una temperatura de 66°C durante 30 minutos.
La resina epoxídica empleada en este ejemplo fué el éter
20 glicidílico no modificado empleado como reaccionante en
el Ejemplo 2.

25 Un peso igual del producto de reacción del Ejem-
plo 22 sustituyó 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 sustituyeron al 1,88% del epóxido modificado y al
4,38% de la resina epoxídica convencional del Ejemplo 20,



respectivamente, y las composiciones resultantes se emplearon para encolar fibras de vidrio en formación. Las fibras encoladas con estas tres composiciones exhibieron la capacidad de ser impregnadas concienzuda y rápidamente 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 el producto de reacción de epóxido-amina 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 52% a una temperatura de 60°C durante 5 horas. Cuando se añadieron a la mezcla 1.900 partes en peso de agua, se derivó una emulsión acuosa de estabilidad desacostumbrada.

5 Cuando se añadieron unas 40 partes adicionales en peso del producto de reacción del Ejemplo 1, se obtuvo una solución acuosa.

EJEMPLOS 27, 28 y 29

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 utilizaron 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

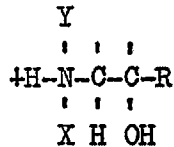
Se repitieron los procedimientos de los Ejemplos 25, 26 y 16 utilizando el producto de reacción modificado del Ejemplo 15 en lugar del producto de reacción modificado del Ejemplo 1. En cada caso, cuando se utilizaron 5 partes del producto de reacción modificado, se produjo una emulsión estable, y cuando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

25 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 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:

5



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 hidroxilo, 2) -OH, y 3) -(ORⁿ) 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 dado anteriormente en su otro extremo.

15

20

25

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

30

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 20 de Junio de 1.966, bajo el número 558.609, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-

2.8.67

dad Industrial.



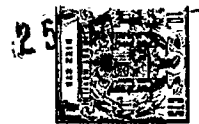
N O T A

5 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:

10 1.- Un método para encolar o aprestar fibras de vidrio, que comprende: recubrir las superficies de dichas fibras en el instante de su formación con un material consistente esencialmente en una dispersión acuosa de una mezcla de un compuesto resinoso insoluble y de al menos 1% en peso de un compuesto soluble en medio acuoso que tiene la fórmula siguiente:



20 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 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 mole-
cular de hasta aproximadamente 10.000 y está desprovista
del grupo terminal dado anteriormente en su otro extremo.

5

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

10

3.- 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'-isopropilidenodifenol.

15

4.- El método de la reivindicación 1, en el que
la dispersión acuosa contiene al menos un 10% en peso del
compuesto soluble en medio acuoso de la reivindicación 1.

20

5.- El método de la reivindicación 1, 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,
órganosilanos insaturados, epoxisilanos y amino organosi-
lanos.

25

6.- El método de la reivindicación 1, en el que
dicha dispersión acuosa contiene también un lubricante.

30

7.- Un método para encolar o aprestar fibras de
vidrio, que comprende recubrir la superficie de dichas -
fibras en el momento de su formación con un material con-
sistente esencialmente en una dispersión acuosa del pro-
ducto de reacción de un compuesto de epóxido resinoso y
un órgano silano seleccionado del grupo consistente en -

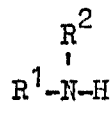
2.8.67

25



epoxisilanos y aminosilanos, y al menos 10% en peso del producto de reacción acidificado de una composición de epóxido que tiene al menos dos grupos oxirano y una monoamina que tiene la fórmula:

5



10

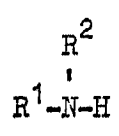
en la que R¹ es un radical hidrocarbonado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo, y R² está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un radical hidrocarbonado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo alcoholo que tiene no más de 6 átomos de carbono, en el que la relación de dicha monoamina a dichos grupos oxirano es menor que 1:1

15

8.- Un método para encolar o aprestar fibras de vidrio, que comprende recubrir la superficie de dichas fibras en el momento de su formación con un material consistente esencialmente en una dispersión acuosa de un compuesto de epóxido resinoso y al menos 10% en peso del producto de reacción de un órgano silano seleccionado del grupo consistente en epoxisilanos 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:

20

25



en la que R¹ es un radical hidrocarbonado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y R² está seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, un radical hidrocarb



nado alifático que tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo alcohol 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

5

9.- Un método para encolar o aprestar fibras - de vidrio.

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

10

Esta Memoria consta de cuarenta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 25 AGO. 1967

P. A.

RAP.-
2.8.67