



411997

Int. Cl. D 21 H

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: DIAMOND SHAMROCK CORPORATION.

Domicilio: 300 UNION COMMERCE BUILDING/CLEVELAND/  
OHIO/ESTADOS UNIDOS.

Enunciado: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE  
UNA RESINA, UTIL PARA LA PRODUCCION DE  
PAPEL CON MAYOR RESISTENCIA EN HUMEDO.

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense  
Nº 304,729 del 8 noviembre 1.972.

411997

- 2 -



1 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la preparación de resinas catiónicas prolongadas y terminadas con restos poliamida, las cuales muestran propiedades altamente satisfactorias en relación con la resistencia en húmedo del papel.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención:

Esta invención se refiere a resinas catiónicas prolongadas y terminadas con restos poliamida, a su preparación, y a su utilización para aumentar la resistencia en húmedo del papel. Puede incluirse adecuadamente en las clases 162/164, 260/292 y 260/78 de los Estados Unidos.

2. Descripción de las técnicas anteriores:

Las técnicas conocidas más relacionadas pueden encontrarse en las Patentes de Invención Estadounidense Nos. 2.926.116; 2.926.154; 3.125.552; 3.535.288 y 3.645.954; y en la Patente Francesa Nº 884.271 (que corresponde a la Patente de Invención Belga Nº 446.643).

La Patente de Invención Estadounidense Nº 2.926.116 describe una resina para impartir al papel resistencia en húmedo no curada, termofijable y catiónica, y que comprende el producto de reacción polímero, soluble en agua, de la epíclorhidrina y una poliamida derivada de una polialquilén poliamina y un ácido carboxílico dibásico alifático saturado que contiene de 3 a 10 átomos de carbono.

La Patente de Invención Estadounidense Nº 2.926.154 es en parte continuación de la patente Nº 2.926.116 y difiere esencialmente por el hecho de que dichas polialquilén poliaminas contienen dos grupos amino primarios y al me-

411997



1            nos un grupo amino secundario, y los ácidos carboxílicos  
dibásicos alifáticos saturados preferidos son aquellos que  
tienen de 3 a 8 átomos de carbono, además del ácido digli-  
cólico.

5            La Patente de Invención Estadounidense Nº 3.125.552  
describe una resina para impartir resistencia en húmedo al  
papel que comprende el producto polímero de reacción, solu-  
ble en agua, de la epíclorhidrina y una poliamida derivada  
de una polialquilenpoliamina que tiene al menos dos grupos  
10 amino primarios y al menos un grupo amino secundario, y -  
un ácido policarboxílico insaturado que tiene al menos un  
doble enlace de carbono a carbono.

15            La Patente de Invención Estadounidense Nº 3.535.288  
describe una resina para impartir resistencia en húmedo al  
papel que comprende una poliamida, que es el producto de -  
la reacción de un aminocarboxilato y una polialquilenpolia-  
mina, que luego se hace reaccionar con epíclorhidrina.

20            La Patente de Invención Estadounidense Nº 3.645.954  
describe una resina para impartir resistencia en húmedo al  
papel que se obtiene haciendo reaccionar un ácido dicarbo -  
xilico alifático con una polialquilenamina, haciendo reac-  
cionar la poliamida resultante con una lactama, y luego -  
haciendo reaccionar el bloque copoliamida resultante con  
epíclorhidrina.

25            La Patente de Invención Francesa Nº 884.271 descri-  
be una resina para mejorar el papel, inter alia, que com-  
prende el producto de reacción de la epíclorhidrina con -  
una amina que luego se hace reaccionar con un compuesto -  
que contiene un átomo de hidrógeno reactivo, tal como cier  
30 tos ácidos carboxílicos, alcoholes o aminas; así como la -

411997

- 4 -



1 epoxidación de una poliamida producida a partir de una -  
poliamina y un éster de ácido.

RESUMEN DE LA INVENCION

5 La presente invención comprende poliamidas catiónicas que tienen propiedades altamente convenientes de resistencia en húmedo y que presentan excelente estabilidad a concentraciones elevadas. El procedimiento general de la síntesis de estas resinas es el siguiente:

- 10 (1) Se hace reaccionar un ácido con una poliamina medular para formar una "poliamida base" con grupos carboxílicos terminales;
- (2) La poliamida base se hace reaccionar con una poliamina de terminación para obtener una "base terminada" (poliamida) con grupos amino terminales secundarios y/o terciarios;
- 15 (3) La base terminada se hace reaccionar con un prolongador de cadena para formar una "base prolongada"; y luego
- (4) La base prolongada se hace reaccionar con un agente  
20 epoxidante para formar una "base epoxidada" que es la resina de resistencia en húmedo terminada.

25 La resina se agrega a la pasta de papel o al papel preformado para aumentar la resistencia en húmedo del papel terminado. El papel resistente en húmedo se produce incorporando al papel durante su manufactura desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5,0 por ciento en peso -  
seco de las resinas de la presente invención, basado en el peso en seco de la pasta presente en el papel, para luego curar las resinas en el papel hasta un estado insoluble en  
30 agua, de manera que se obtiene un papel resistente en húme

411997

- 5 -



1 do. El punto preferido de adición es después que la pasta  
ha alcanzado la etapa de refinación. La resina del papel  
puede curarse calentando el papel que contiene la resina  
a una temperatura desde aproximadamente 80 hasta aproxi-  
5 madamente 120°C durante un tiempo entre aproximadamente  
0,5 y aproximadamente 30 minutos. El papel producido con  
las resinas de la presente invención tiene mejor resisten-  
cia en húmedo. Las propiedades convenientes que se obtie-  
nen empleando las resinas de la presente invención y/o el  
10 papel con ellas tratado incluyen curado rápido, fácil re-  
conversión en pasta, falta de tendencia a la formación de  
espuma, poco apresto, buena rehumectación, drenaje rápido  
de la pasta, y excelente comportamiento en la máquina. Adi-  
cionalmente, las resinas son muy estables y presentan una  
15 larga vida en almacenamiento.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

1. Componentes reaccionantes

Los ácidos utilizables en la presente invención pueden  
ser ácidos individuales o mezclas de ácidos e incluyen:

- 20 a) Ácidos dicarboxílicos saturados que tienen de 4 a 12  
átomos de carbono;
- b) ácidos dicarboxílicos insaturados no-descarboxilables  
que tienen de 5 a 12 átomos de carbono;
- 25 c) ácidos tricarboxílicos saturados e insaturados no  
descarboxilables que tienen de 6 a 10 átomos de car-  
bono;
- d) mono y di-ésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos dicar-  
boxílicos saturados e insaturados que tienen de 2 a  
12 átomos de carbono;
- 30 e) mono y di-ésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos tricarbo



411997

1 xílicos saturados e insaturados que tienen de 6 a  
10 átomos de carbono; y

f) anhídridos de ácidos dicarboxílicos saturados a in-  
saturados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono.

5 Los ácidos utilizables preferidos, empleados en -  
los ejemplos de la presente invención, que se describirán  
más adelante, son:

1. Acidos que contienen 2 áto-  
mos de carbono: Oxalato dietílico
- 10 2. Acidos que contienen 3 áto-  
mos de carbono: Malonato dietílico
3. Acidos que contienen 4 áto-  
mos de carbono: Acido succínico, anhídrido succí-  
nico, succinato dietílico, succi-  
nato monometílico, anhídrido malei-  
15 co, ácido D,L-málico.
4. Acidos que contienen 5 áto-  
mos de carbono: Acido glutárico, anhídrido glutá-  
rico, glutarato dimetílico, ácido  
20 itacónico.
5. Acidos que contienen 6 áto-  
mos de carbono: Acido adípico, adipato monometílico
6. Acidos que contienen 7 áto-  
mos de carbono: Acido pimélico.
- 25 7. Acidos que contienen 8 átomos  
de carbono: Acido subérico
8. Acidos que contienen 9 áto-  
mos de carbono: Acido azelaico
- 30 9. Acidos que contienen 10 átomos  
de carbono : Acido sebácico



411997

1 Un ácido útil y preferido que no se utiliza en los ejemplos de la presente invención es el ácido diglicólico.

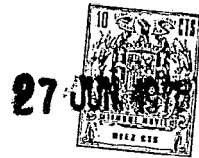
5 Un ácido útil que no se prefiere y que se utilizó en el Ejemplo 43 de la presente invención, es el ácido cítrico.

10 Otros ácidos que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, sin carácter limitativo, el ácido metilmaleico, alfa-cetoglutaratato dibutílico, beta-cetoglutaratato dietílico, ácido tricarbálico, ácido 3,4-hexadiendioico, pimelato de hexilo, suberato dodecílico, aze-  
lato metil octílico, sebacato didodecílico, ácido undecandioico, ácido dodecandioico, ácido 4-octendioico, y similares.

15 Los ácidos preferidos pueden utilizarse aisladamente en combinación con otros ácidos. Los ácidos no preferidos pueden utilizarse aisladamente solo si la resina resultante tiene una resistencia en húmedo de al menos 14 por ciento. Cuando la resina resultante del empleo de un  
20 ácido en particular tiene una resistencia en húmedo superior al 10 por ciento pero sin llegar al 14 por ciento, el ácido puede utilizarse solamente en combinación con un ácido preferido, de manera que la resina resultante de la combinación de los ácidos tenga una resistencia en húmedo de al menos 14%. Un ácido cuya resina resultante tenga una  
25 resistencia en húmedo menor que 10 por ciento no se considera comprendido dentro del alcance de la presente invención (véase "Ensayo de la Eficacia de la Resistencia en Húmedo", más abajo).

30 Las poliaminas utilizables como eje medular en la presente invención pueden ser una o una mezcla de poliami-

411997



1 nas, de cadena lineal o ramificada, siempre que contengan  
al menos dos aminas primarias que pueden estar localizadas  
en cualquier lugar de la cadena y al menos una amina secun-  
5 daria o terciaria que también puede estar localizada en -  
cualquier lugar de la cadena. Ejemplos de poliaminas pre-  
feridas como eje medular incluyen, sin carácter limitativo:  
dietilentriamina primaria o secundaria; tetraetilenpentami-  
na primaria o secundaria; bis(aminopropil)metilamina pri-  
maria o terciaria; pentaetilenhexamina primaria o secunda-  
10 ria; y trietilentetramina primaria o secundaria. Otras ami-  
nas utilizadas como eje medular incluyen: imino-bis-propi-  
lamina primaria o secundaria; dibutilentriamina primaria o  
secundaria; tetrapropilenpentamina primaria o secundaria;  
imino-bis-hexilamina primaria o secundaria y bis(aminoetil)  
15 propilamina primaria o terciaria.

Las poliaminas de terminación utilizables en la -  
presente invención pueden ser una o una mezcla de poliami-  
nas, de cadena lineal o ramificada, siempre que contengan  
solamente una amina primaria que puede estar localizada -  
20 en cualquier lugar de la cadena y al menos una amina se-  
cundaria o terciaria que también puede encontrarse locali-  
zada en cualquier lugar de la cadena.

Entre los ejemplos de aminas de terminación prefe-  
ridas se incluyen, sin carácter limitativo, dimetil-amino  
propilamina primaria o terciaria y N-aminoetiletanolamina  
25 primaria o secundaria. Otras aminas de terminación utili-  
zables incluyen la dietilaminoetilamina primaria o terciaria;  
metilbutilaminopropilamina primaria o terciaria y -  
aminoetilisopropanolamina primaria o secundaria.

30 Los prolongadores de cadena utilizables en la pre-



411997

1           sente invención pueden ser uno o una mezcla de dihaluro de alquilo, dihaluro de eter alquílico, fenil bis (haluro de alquilo) y fenil dihaluro de alquilo que contengan de 1 a 12 átomos de carbono.

5           Entre los ejemplos de prolongadores de cadena preferidos, utilizables aquí se incluyen, sin carácter limitativo, dibromuro de metileno, dibromuro de etileno, diyoduro de metileno, eter dicloroetílico, eter dicloroisopropílico y dicloruro de triglicol. Otros prolongadores de -  
10          cadena utilizables incluyen el fenil bis (cloruro de metilo), dibromuro de fenil butilo, y similares.

          En el sentido de la presente invención, el término "agente epoxidante" significa un compuesto epoxi utilizado para saturar grupos amino sobre la base prolongada. -  
15          Los agentes de epoxidación utilizables en la presente invención pueden ser uno o una mezcla de epihalohidrina y - epihalohidrina alquil-sustituída. Ejemplos de agentes epoxidantes utilizables son la epiclorhidrina, epibromhidrina, epiyodhidrina, epifluorhidrina, bromoepoxibutano, cloroepoxihexano, yodoepoxiisobutano y similares. Los agentes epoxidantes preferidos son la epiclorhidrina y la epibromhidrina.  
20          drina.

## 2. Parámetros de los reaccionantes

          Las proporciones de las sustancias químicas utilizadas en la síntesis de la resina resistente en húmedo son  
25          los siguientes:

          En la formación de la poliamida base, la relación molar de la amina que sirve de eje medular con respecto al ácido debe ser siempre menor que 1 a 1. El intervalo máximo del valor de la relación molar es aproximadamente desde  
30          mo del valor de la relación molar es aproximadamente desde



1 0,66 hasta aproximadamente 0,99:1 y la proporción preferi-  
da está entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 0,95:1.  
Es crítico que se hallen presente menos moles de poliamina  
medular que de ácido, de manera que la poliamida base ten-  
5 ga grupos carboxílicos libres remanentes, lo cual permite  
la reacción con la amina de terminación.

La poliamida base se hace reaccionar con una can-  
tidad de poliamina de terminación por lo menos suficiente  
para saturar todos los grupos carboxílicos libres remanen-  
tes. Se prefiere utilizar un ligero exceso de poliamina de  
10 terminación para asegurar la saturación completa de la po-  
liamida base.

La base terminada se hace reaccionar con el prolon-  
gador de cadena en cantidades aproximadamente equimolecula-  
res.  
15

La base prolongada se hace reaccionar con desde -  
aproximadamente 0,6 mol hasta aproximadamente 1,5 mol de  
agente epoxidante (preferentemente desde alrededor de 1,0  
hasta aproximadamente 1,4 mol) por función amina secunda-  
ria o terciaria remanente sin reaccionar en la base pro-  
longada, con la salvedad de que la cantidad de agente epo-  
xidante no se encuentre en exceso suficiente como para -  
reducir el pH del medio de reacción por debajo de aproxi-  
madamente 5, como resultado de la hidrólisis.  
20

No existe limitación en cuanto a la longitud o -  
peso molecular del polímero terminado, excepto en que la  
resina resistente en húmedo debe ser soluble en agua o -  
capaz de formar una dispersión coloidal. La presencia de  
gran número de grupos amino epoxidados permite polímeros  
muy grandes (por ejemplo, un polímero que tenga un peso  
30



1            molecular de 40.000 cuando los grupos amino de la cadena  
             medular están separados por no más de 6 átomos de carbono  
             consecutivos).

5            Una de las grandes ventajas de la presente inven-  
             ción es que resulta posible producir una concentración -  
             (porcentaje) elevado de material activo. Ello se obtiene  
             reduciendo la cantidad de agua agregada al prolongar la  
             base terminada o al epoxidar la base prolongada. Si se -  
             agrega una cantidad reducida de agua, también debe ser -  
10           reducida la temperatura de reacción, y puede prolongarse  
             el tiempo de reacción. Dado que los polímeros de la pre-  
             sente invención son todavía reactivos y son termofijables,  
             no es posible aumentar el porcentaje de material activo -  
             empleando métodos convencionales de desecación. Por lo -  
15           tanto, el agua agregada durante la síntesis y el ajuste -  
             del pH permanece con la resina y constituye al menos 30 -  
             partes en peso por cada 70 partes en peso de resina, en -  
             el producto final. Un alto porcentaje de material activo  
             es muy conveniente por cuanto reduce los costos de trans-  
20           porte y aumenta la facilidad de manejo.

             Los parámetros normales de temperatura son: des-  
             de aproximadamente 120 hasta aproximadamente 240°C para  
             la formación de la poliamina base; desde aproximadamente  
             120 hasta aproximadamente 180°C para la formación de la  
25           base terminada; desde aproximadamente 100 hasta aproxi-  
             madamente 120°C para la formación de la base prolongada;  
             y desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 90°C -  
             para la formación de la base epoxidada.

             Se han de hacer excepciones en los parámetros nor-  
30           males de temperatura cuando se utilizan ácidos que contie-

411997

- 12 -

27 JUN. 1970



1           nen cinco átomos de carbono, diésteres, ésteres de ácidos  
descarboxilables e hidroxiaácidos. Cuando no se den en lo  
sucesivo excepciones a los parámetros de temperatura, las  
demás reacciones de la secuencia se llevan a cabo dentro  
5           de los parámetros normales de temperatura. Cuando el áci-  
do utilizado exige excepciones conflictivas, debe utili-  
zarse el intervalo de temperaturas más bajo.

Los ácidos que contienen cinco átomos de carbono  
se hacen reaccionar a una temperatura desde aproximadamen-  
10           te 120 hasta aproximadamente 175°C para la formación de -  
la poliamida base y desde aproximadamente 120 hasta apro-  
ximadamente 170°C para la formación de la base terminada.

Las demás reacciones de la secuencia se llevan a  
cabo dentro de los parámetros normales de temperatura. La  
15           reducción de los parámetros superiores de temperatura vie-  
ne condicionada por la tendencia de los ácidos que contie-  
nen cinco átomos de carbono a formar polímeros cíclicos -  
insolubles.

Los diésteres se hacen reaccionar para formar la -  
20           poliamida base a temperaturas mínimas normales de aproxi-  
madamente 80°C y a temperaturas máximas que son o bien la  
temperatura de reflujo de la mezcla alcohol/resina, o la  
temperatura a que se degrada el polímero de la resina, de  
pendiendo de cual de ellas sea menor. Estas temperaturas  
25           son aplicables también a la formación de la base termina-  
da y la base prolongada. El alcohol a que se hace referen-  
cia más arriba es el subproducto de la formación de la po-  
liamida base (véase más abajo "Preparación de la Resina")  
y su naturaleza depende del diéster utilizado. Por ejem-  
30           plo, cuando se usa un éster dimetilico se produce alcohol -  
metílico, utilizando un éster etilhexílico se produce alcohol



1 etílico y alcohol hexílico, y cuando se utiliza un éster  
didodecílico, se obtiene alcohol dodecílico. Por supuesto,  
si se elimina el alcohol de la poliamida base, no son apli-  
cables las limitaciones de temperatura a las reacciones -  
5 restantes de la secuencia.

Los ésteres de los ácidos descarboxilables se ha-  
cen reaccionar a temperaturas más bajas puesto que son me-  
nos estables que los ésteres de los ácidos no descarboxila-  
bles. Los ésteres del ácido oxálico se hacen reaccionar a  
10 una temperatura desde aproximadamente 15 hasta aproxima-  
damente 25°C para la formación de la poliamida base, desde -  
aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90°C para la for-  
mación de la base terminada, desde aproximadamente 70 has-  
ta aproximadamente 90°C para la formación de la base prolon  
15 gada, y desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 70°C  
para la formación de la base epoxidada. Los ésteres del áci-  
do malónico se hacen reaccionar a una temperatura entre a-  
proximadamente 80 y aproximadamente 160°C para la formación  
de la poliamida base, entre aproximadamente 80 y aproxima-  
20 damente 100°C para la formación de la base terminada, y en-  
tre aproximadamente 80 y aproximadamente 100°C para la for-  
mación de la base prolongada.

Los hidroxiacidos se hacen reaccionar generalmente  
a temperaturas más bajas, ya que generalmente son menos es-  
25 tables que los no-hidroxiacidos correspondientes. El ácido  
D,L-málico (ácido hidroxisuccínico) se hace reaccionar a  
una temperatura entre aproximadamente 120 y aproximadamente  
155°C para la formación de la poliamida base y entre apro-  
ximadamente 100 y aproximadamente 120°C para la formación  
30 de la base terminada.

411097

- 14 -

27 JUN. 1970



1 Los parámetros de tiempo de reacción son: aproxi-  
madamente de 1 a 6 horas para la formación de la poliamida  
base; desde aproximadamente 15 minutos hasta 3 horas para  
5 la formación de la base terminada; alrededor de 1 a 3 ho-  
ras para la formación de la base prolongada; y entre apro-  
ximadamente 20 minutos y 15 horas para la epoxidación que  
da lugar a la resina resistente en húmedo. Una notable ex-  
cepción de los parámetros anteriores, son los ésteres del  
ácido oxálico que requieren desde aproximadamente 5 horas  
10 hasta aproximadamente 20 horas para la formación de la po-  
liamida base. El tiempo de reacción en cada caso determina-  
do depende de la temperatura a la cual tiene lugar la reac-  
ción. Una temperatura más elevada exige tiempo de reacción  
más corto. Debe notarse además que estos parámetros de tiem-  
15 po son aplicables solamente cuando se ha alcanzado la tem-  
peratura de reacción deseada.

Si las resinas de acuerdo con la presente invención  
se preparan con parámetros de los reactantes o del proceso  
diferentes de los mencionados, puede resultar un gel inso-  
20 luble.

### 3. Preparación de la resina

Las resinas resistentes en húmedo de acuerdo con -  
la presente invención pueden prepararse utilizando los pa-  
rámetros dados en los ejemplos con el procedimiento siguien-  
25 te, a menos que se indique lo contrario:

#### (1) Preparación de la poliamida base

(a) Cuando se usa un ácido o anhídrido, se intro-  
duce primero en un recipiente de reacción y -  
luego se mezcla con agua al menos suficiente  
30 para producir una suspensión uniforme.

411997

- 15 -

27



1

Se agrega luego la poliamida destinada a formar la cadena medular, y la mezcla se agita hasta uniformidad. Tiene lugar una reacción exotérmica. Se aplica luego calor, acompañado de agitación, hasta lograr una solución uniforme. Se prosigue el calentamiento hasta que se alcanza la temperatura más elevada que se desea mientras se elimina por destilación la mayor parte del agua. Esto incluye tanto el agua agregada como el agua formada por la reacción. El calentamiento se continúa adicionalmente a la misma temperatura y se aplica vacío hasta extraer toda el agua restante.

5

10

15

20

25

30

(b) Cuando se utiliza un éster líquido, no se agrega agua. El éster se introduce en un recipiente de reacción y se agrega luego la poliamida medular, acompañada de agitación hasta producir una solución uniforme. Resulta una reacción exotérmica o endotérmica, según el éster elegido. Generalmente un éster de ácido insaturado produce reacción exotérmica; mientras que un éster de ácido saturado produce reacción endotérmica. Una excepción la constituyen los ésteres del ácido oxálico que producen reacciones exotérmicas. Se calienta luego el recipiente de reacción hasta la temperatura deseada y se mantiene en esta temperatura durante el tiempo deseado, bajo agitación continua. Se produce un alcohol como subproducto de reacción cuando el éster es un -



- 1 diéster.
- Cuando el éster es un monoéster, se producen alcohol y agua. El alcohol procedente del diéster puede dejarse o eliminarse por destilación. La mezcla alcohol/agua procedente del monoéster debe eliminarse, dado que no puede permitirse que quede agua.
- 5
- (c) Si se utiliza un éster sólido, se introduce primero el éster en un recipiente de reacción y luego se calienta hasta fundirlo. Se trata luego el éster fundido como si fuera un éster líquido y se sigue el procedimiento anterior.
- 10
- (d) Una excepción a los ésteres anteriores son los ésteres del ácido oxálico. Estos ésteres se introducen en un recipiente de reacción al cual se agrega primero con agitación un alcohol miscible con agua, para formar una solución en alcohol. Se agrega luego la poliamina base a la solución de alcohol, acompañada de agitación. Dado que resulta una reacción exotérmica, se refriega el recipiente para no exceder la temperatura deseada (véase el ejemplo 1, Tabla Ia, infra).
- 15
- 20
- (2) Preparación de la base terminada.
- 25 Al recipiente que contiene la poliamida base preparada de acuerdo con lo que antecede, se agrega una amina de terminación. Se mantiene la agitación a lo largo de toda esta reacción. Luego se calienta el recipiente hasta la temperatura deseada. Mientras se mantiene el recipiente a la temperatura
- 30

411997

27 JUN



1 ra deseada, se aplica vacío hasta eliminar todo  
exceso de poliamina de terminación sin reaccionar.

(3) Preparación de la base prolongada.

5 Al recipiente que contiene la base terminada se  
introduce agua al menos suficiente para lograr -  
una solución uniforme. La cantidad de agua depen-  
de del porcentaje de material activo que se desea  
en el producto final. De esto modo, una cantidad  
menor de agua da por resultado un producto final  
10 más activo. Se mantiene la agitación a todo lo -  
largo de esta reacción. Se agrega el prolongador  
de cadena y se calienta luego la mezcla hasta la  
temperatura deseada.

(4) Preparación de la base epoxidada.

15 En el recipiente que contiene la base prlongada  
se introduce agua adicional en una cantidad que  
depende de la concentración que se desea en el -  
producto final. Se mantiene la agitación a todo  
lo largo de esta reacción. Se agrega entonces un  
20 agente epoxidante en la cantidad deseada y se di-  
suelve. Se calienta luego la solución hasta la -  
temperatura deseada y se mantiene en esta tempe-  
ratura hasta completar la reacción. La termina-  
ción de la reacción puede determinarse por un -  
25 aumento de la viscosidad medida mediante cual-  
quier viscosímetro convencional. Es preferible  
un viscosímetro registrador, para permitir la  
observación continua de la reacción. La viscosi-  
dad preferida se encuentra justamente por deba-  
30 jo del punto de gelificación.



1 (5) Preparación del producto final.

Al recipiente que contiene la base epoxidada se  
agrega agua en cantidad suficiente para reducir  
la concentración de material activo al nivel de-  
5 seado y un ácido tal como clorhídrico, sulfúrico,  
nítrico, fosfórico, fórmico o acético, en canti-  
dad suficiente para reducir el pH a un valor en-  
tre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 5,5.

Todo ello acompañado por agitación continua.

10 El empleo de las frases "cantidad deseada", "tempe-  
ratura deseada", "tiempo deseado", etc., corresponde a va-  
lores dados en los "parámetros de reacción" anteriores, o  
a los valores de cualquiera de los ejemplos dados más aba-  
jo.

15 4. Utilización de la resina para aumentar la resis-  
tencia en húmedo.

Las resinas de acuerdo con la presente invención  
se utilizan en la fabricación del papel para aumentar la  
resistencia del papel en húmedo. Estas resinas pueden apli-  
20 carse al papel u otros productos celulósicos afieltrados -  
mediante la aplicación por batido, en tanques, rociado o  
similares. Un método preferido para incorporar estas re-  
sinas al papel es la adición interna de la resina a la -  
pasta antes de la formación de la hoja para aprovechar la  
25 sustantividad de las resinas con respecto a las fibras ce-  
lulósicas hidratadas. Para llevar a la práctica este méto-  
do de aplicación, se añade una solución acuosa de la resi-  
na en su estado hidrófilo o sin curar a una suspensión -  
acuosa de la materia prima empleada para el papel, en la  
30 batidora, el tanque, Jordan, bomba ventiladora, caja de -

411997

- 19 -



1 distribución u otro punto adecuado, antes de la formación  
de la hoja. Se agrega desde aproximadamente 0,1 hasta apro-  
ximadamente 5,0 partes en peso de resina seca (y preferen-  
5 temente desde alrededor de 0,5 partes hasta aproximadamente  
1,5 partes en peso) por cada 100 partes en peso de pasta -  
seca, a la suspensión acuosa de materia prima de papel. La  
cantidad de resina agregada a la suspensión acuosa depende  
del grado de resistencia en húmedo deseada en el papel ter-  
minado y de la cantidad de resina que retienen las fibras -  
10 de papel. La hoja de papel se forma luego a partir del ma-  
terial inicial que contiene las resinas y se calienta a una  
temperatura de aproximadamente 80 hasta aproximadamente -  
120°C durante un tiempo que oscila entre aproximadamente -  
0,5 y aproximadamente 30 minutos para curar la resina en el  
15 papel hasta un estado polimerizado insoluble en agua que -  
imparte resistencia en húmedo a la hoja de papel.

Estas resinas pueden aplicarse también a papel pre-  
formado parcial o completamente seco mediante rociado, im-  
pregnación, inmersión, recubrimiento u otros métodos adecua-  
20 dos de aplicación de soluciones acuosas de estas resinas en  
la fabricación del papel. La aplicación y el curado se efectúan  
en las mismas proporciones y en la misma forma que si  
la resina se hubiera incorporado en la pasta.

Las resinas de la presente invención pueden curar-  
25 se bajo condiciones ácidas, neutras o alcalinas, por ejem-  
plo a un pH entre aproximadamente 4,0 y aproximadamente 10,0,  
y preferentemente entre alrededor de 7,0 y alrededor de 9,0  
(véase la Tabla III, más adelante).

Pueden obtenerse resultados óptimos con estas re-  
30 sinas bajo las condiciones de aplicación y curado neutras



411997

1 o alcalinas que se dan frecuentemente en la fabricación del  
papel. Dado que se produce una corrosión considerable del -  
equipo bajo condiciones ácidas, es ventajoso que no se re-  
quieran condiciones ácidas. El papel producido con estas -  
5 resinas tiene una resistencia en húmedo muy mejorada. De -  
acuerdo con lo aquí definido, dentro de la designación de  
"papel" quedan incluidos toallas de papel, papeles absor-  
bentes, papeles de filtro, papeles para saturar con resina  
y similares, así como materiales más pesados, tales como -  
10 papel de envolver, papel para bolsas, cartón, recipientes  
de cartón ondulado y similares.

5. Ensayo de la Eficacia de la Resistencia en Hú-  
medo.

15 La norma utilizada aquí y en la industria del pa-  
pel para las resinas que imparten resistencia en húmedo es  
la que se basa en un artículo escrito por K.W. Britt que -  
apareció en el número de abril de 1944 de "The Paper Indus-  
try and Paper World", página 37. De acuerdo con ese artículo  
se define el papel que tiene resistencia en húmedo como un  
20 papel cuya resistencia a la tracción en húmedo es al menos el  
15 por ciento de la resistencia a la tracción en seco. En  
vista del hecho de que los componentes reaccionantes utili-  
zados para preparar las resinas de resistencia en húmedo de  
acuerdo con la presente invención pueden ser mezclas, que  
25 permiten errores experimentales, se considera que es ade-  
cuada toda resina que permita lograr una resistencia en -  
húmedo de 14 por ciento ó mayor. Es posible utilizar mez-  
clas de resinas que imparten una resistencia en húmedo de  
10 por ciento hasta 14 por ciento con resina que imparte  
30 más de 14 por ciento de resistencia en húmedo, siempre que

411997



1 la mezcla tenga una resistencia en húmedo de al menos 14  
por ciento. Es posible también utilizar resinas sistenti-  
zadas partiendo de mezclas de ácidos preferidos y no pre-  
feridos siempre que la resina resultante tenga una resis-  
5 tencia en húmedo de al menos 14% (véase más arriba "Com-  
ponentes Reaccionantes"). Estas mezclas pueden ser desea-  
bles debido a consideraciones tales como el costo de las  
sustancias químicas básicas o la facilidad de producción.

La resina se ensayó de la manera siguiente. Se -  
10 prepararon hojas de mano de papel de manera convencional  
de acuerdo con los procedimientos TAPPI empleando 100 mi-  
lilitros de pasta kraft sin blanquear de 2% de consisten-  
cia (2 gramos de peso de materia seca) con adiciones de 1,  
2, 4 ó 6 mililitros de una solución al 1% en peso de las -  
15 resinas de los Ejemplos 1 hasta el 68, es decir 0,5, 1,0,  
2,0 ó 3,0% respectivamente en peso de resina seca con res-  
pecto al peso de la pasta seca.

Se curaron muestras de las hojas arriba menciona-  
das, y se probaron según los procedimientos de los ensayos  
20 TAPPI T 456 m-49 y T 404 ts-66. La resistencia en húmedo -  
-obtenida utilizando estos ensayos, se muestra en la colum-  
na encabezada "% de Resistencia en húmedo" en las Tablas I  
y II.

#### 6. Ejemplos y Resultados de los Ensayos

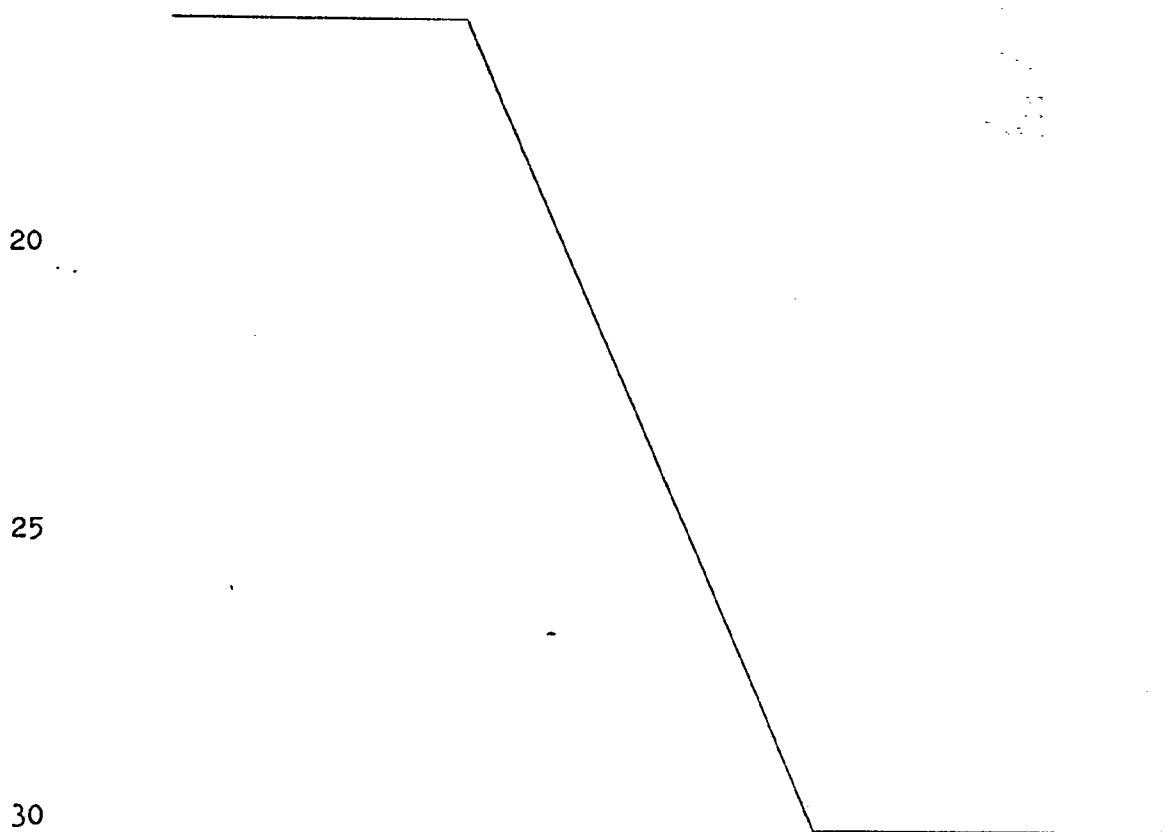
##### 25 Tablas I, Ia, y Ib

Las siguientes Tablas contienen el resumen de la -  
preparación y ensayo de resistencia en húmedo de cuarenta  
y nueve resinas. Todas ellas se prepararon de acuerdo con  
el procedimiento establecido en el anterior apartado titu-  
30 lado "Preparación de la Resina", pero no todas ellas están

411997



1 dentro del alcance de la presente invención. Todas las re-  
sinas que tienen un "% de Resistencia en húmedo" de por lo  
menos el 10% a cualquiera de las concentraciones del 0,5%,  
1,0%, 2,0%, ó 3% se considera que están dentro del alcance  
5 de este invento. Se consideran preferidas aquellas resinas  
que tienen una resistencia en húmedo de por lo menos el 14%  
a cualquiera de las concentraciones de 0,5%, 1,0%, 2,0% o  
3%. La Tabla Ia contiene los parámetros de temperatura para  
los Ejemplos de la Tabla I, tanto los que se utilizaron -  
10 realmente en la síntesis como el intervalo aceptable. La -  
Tabla Ib contiene las cantidades utilizadas de reactantes,  
expresadas en gramos, y los tiempos de reacción para todos  
los ejemplos de la Tabla I. La clave de notas al pie corres-  
pondiente a las Tablas I y Ib se encontrará después de la  
15 Tabla IIb.



411997

411997

21



TABLA I

Ejemplo Nº.	I. Acido	II. Poliamina medular (prim.sec.terc.)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de termina- ción, (prim,sec, terc.)	IV. Prolon- gador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Resist. en húmedo		% Activo
								0,5 % añadido	1,0 % añadido	
1	Oxalato dietílico	Trietilentetramina (1,2)	0,9	Dimetilamino-propilamina(1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,26	16,0	21,1	39,5
2	Acido oxálico (11)	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,16	2,1	2,3	30,0
3	Acido malónico (11)	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	1,14	1,9	1,9	25,0
4	Acido malónico (11)	Tetraetilenpentammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	0,84	3,3	4,4	21,5
5	Malonato dietílico	Dietilentriammina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,15	18,1	22,3	25,0
6	beta-propiolactona (2)	Dietilentriammina (1,2)	0,92	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	2,8	4,3	22,2
7	Acido succínico	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	15,1	17,0	28,0
8	Anhídrido succínico	Dietilentriammina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	13,2	16,5	22,0
9	Anhídrido maleico (3)	Tetraetilenpentammina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	10,2	14,0	26,0
10	Succinato dietílico	Bis(aminopropil)metilamina (1,3)	0,75	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,15	15,5	17,5	14,0
11	Succinato Mono-metilico	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	15,0	16,0	21,7
12	Acido DL-málico (4)	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-roetílico	Epiclorhidrina	1,14	13,2	15,5	25,0

1

5

10

15

20

25

30

411997

4

TABLA I

Ejemplo Nº.	I. Acido	II. Poliamina medular (prim.sec.terc.)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de termina- ción,(prim,sec, terc.)	IV. Prolon- gador de cadena
1	Oxalato dietílico	Trietilentetramina (1,2)	0,9	Dimetilamino-propilamina(1,3)	Eter dicloroetílico
2	Acido oxálico (11)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
3	Acido malónico (11)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol
4	Acido malónico (11)	Tetraetilenpentamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol
5	Malonato dietílico	Dietilentriamina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
6	beta-propiolactona (2)	Dietilentriamina	0,92	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
7	Acido succínico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
8	Anhídrido succínico	Dietilentriamina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
9	Anhídrido maleico (3)	Tetraetilenpentamina (1,2)	0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
10	Succinato dietílico	Bis(aminopropil)metilamina (1,3)	0,75	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
11	Succinato Monometílico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico
12	Acido DL-málico (4)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30



97

411997

TABLA I

Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación, (prim, sec, terc.)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
						0,5 % añadido	1,0 % añadido
0,9	Dimetilamino-propilamina(1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,26	39,5	16,0	21,1
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,16	30,0	2,1	2,3
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	1,14	25,0	1,9	1,9
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	0,84	21,5	3,3	4,4
0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,15	25,0	18,1	22,3
0,92	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	22,2	2,8	4,3
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	28,0	15,1	17,0
0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	22,0	13,2	16,5
0,94	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	26,0	10,2	14,0
0,75	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,15	14,0	15,5	17,5
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	21,7	15,0	16,0
0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	25,0	13,2	15,5



411997

411997

TABLA I

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación, (prim, sec, terc)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Resist. en húmedo	
								0,5 % añadido	1,0 % añadido
13	Cloruro de Succi- cínico	Dietilentriamina (1,2)	0,93	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,14	1,8	1,9
14	Acido fumárico (11)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dibromuro de metileno	Epiclorhidri- na	1,09	1,0	1,0
15	Acido Glutárico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,05	18,6	21,6
16	Anhídrido glu- tárico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,05	18,0	21,8
17	Glutarato dime- tilico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,31	21,2	22,6
18	Acido itacónico (3)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidri- na	1,14	18,4	22,8
19	γ-valerolac- tona (2)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,14	1,7	1,8
20	γ-valerolac- tona (2)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	2,28	2,6	3,1
21	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,14	21,2	24,1
22	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhidri- na	1,34	18,7	22,9
23	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epibromohidri- na	1,15	19,3	23,1
24	Acido adípico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Aminoetil etanol amina (1,2)	Eter diclo- roetilico	Epibromohidri- na	0,91	15,2	17,5

1

5

10

15

20

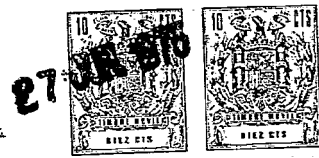
25

30

411997

TABLA I

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de termi- nación, (prim,	IV. Prolonga- dor de cadena
13	Cloruro de Suc- cinilo	Dietilentriamina (1,2)	0,93	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
14	Acido fumárico (3) (11)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dibromuro de metileno
15	Acido Glutárico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
16	Anhídrido glu- tárico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
17	Glutarato dime- tílico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
18	Acido itacónico (3)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol
19	γ-valerolac- tona (2)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
20	γ-valerolac- tona (2)	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina	Eter diclo- roetílico
21	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
22	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico.
23	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilaminopro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetílico
24	Acido adípico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Aminoetil etanola- mina (1,2)	Eter diclo- roetílico



411997

TABLA I

c. r	III. Poliamina de terminación, (prim,	IV. Prolongador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
						0,5 % añadido	1,0 % añadido
03	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	32,8	1,8	1,9
05	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Dibromuro de metileno	Epiclorhidrina	1,09	16,0	1,0	1,0
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,05	25,0	18,6	21,6
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,05	25,0	18,0	21,8
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,31	60,0	21,2	22,6
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	1,14	18,8	18,4	22,8
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	33,3	1,7	1,8
05	Dimetilaminopropilamina	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	2,28	40,2	2,6	3,1
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,14	10,0	21,2	24,1
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epiclorhidrina	1,34	41,7	18,7	22,9
05	Dimetilaminopropilamina (1,3)	Eter dicloroetílico	Epibromohidrina	1,15	30,0	19,3	23,1
05	Aminoetil etanolamina (1,2)	Eter dicloroetílico	Epibromohidrina	0,91	29,8	15,2	17,5

411997

TABLA I

411997

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación, (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Resist. en húmedo		
								0,5 % añadido	1,0 % añadido	
25	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhi- drina	1,14	34,5	19,9	24,4
26	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dibromuro de etileno	Epiclorhi- drina	1,14	34,7	20,2	23,8
27	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Diyodometano	Epiclorhi- drina	1,14	34,5	19,6	24,6
28	Acido adipico	Trietilentetramina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhi- drina	1,02	28,0	15,4	18,1
29	Acido adipico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- roetilico	Epiclorhi- drina	1,02	24,0	15,2	16,6
30	Acido adipico	Bis(aminopropil)- metilamina (1,3)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhi- drina	1,27	15,8	16,4	20,0
31	Acido adipico	Bis(aminopropil) metilamina (1,3)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	1,27	16,5	14,1	16,5
32	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	1,05	19,1	16,9	19,5
33	Acido adipico	Trietilentetramina (1,2)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Etér, dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	1,05	24,0	13,9	16,7
34	Acido adipico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	1,05	33,3	14,8	17,4
35	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,85	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Epiclorhi- drina	1,27	18,0	21,0	24,7
36	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,9	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Epiclorhi- drina	1,20	18,0	21,4	23,6
37	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter, dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	0,84	23,4	18,0	21,5

411997

TABLA I

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación, (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de cadena	V. Ej Ej
25	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Ej d
26	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Dibromuro de etileno	Ej d
27	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Diyodometano	Ej d
28	Acido adípico	Trietilentetramina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Eter dicloro- roetílico	Ej d
29	Acido adípico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Eter dicloro- roetílico	Ej d
30	Acido adípico	Bis(aminopropil)- metilamina (1,3)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Ej d
31	Acido adípico	Bis(aminopropil) metilamina (1,3)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloroe- tílico	Ej d
32	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloroe- tílico	Ej d
33	Acido adípico	Trietilentetramina (1,2)	0,95	Aminoetil-etano- lamina (1,2)	Eter dicloroe- tílico	Ej d
34	Acido adípico	Pentaetilenhexamina (1,2)	0,95	Aminoetil-etanol amina (1,2)	Eter dicloroe- tílico	Ej d
35	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,85	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Ej d
36	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,9	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Ej d
37	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Ej c

1

5

10

15

20

25

30



411997

PLA I

Poliamina de terminación, (1, sec, terc)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
					0,5 % añadido	1,0 % añadido
etilamino-proamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	1,14	34,5	19,9	24,4
etilamino-proamina (1,3)	Dibromuro de etileno	Epiclorhidrina	1,14	34,7	20,2	23,8
etilamino-proamina (1,3)	Diyodometano	Epiclorhidrina	1,14	34,5	19,6	24,6
etilamino-proamina (1,3)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,02	28,0	15,4	18,1
etilamino-proamina (1,3)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,02	24,0	15,2	16,6
etilamino-proamina (1,3)	Dicloruro de triglicol	Epiclorhidrina	1,27	15,8	16,4	20,0
diacetil-etanol (1,2)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,27	16,5	14,1	16,5
diacetil-etanol (1,2)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,05	19,1	16,9	19,5
diacetil-etanol (1,2)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,05	24,0	13,9	16,7
diacetil-etanol (1,2)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	1,05	33,3	14,8	17,4
etilamino-proamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Epiclorhidrina	1,27	18,0	21,0	24,7
etilamino-proamina (1,3)	Dicloruro de Triglicol	Epiclorhidrina	1,20	18,0	21,4	23,6
etilamino-proamina (1,3)	Eter dicloroetilico	Epiclorhidrina	0,84	23,4	18,0	21,5

411997

411997



TABLA I

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec. terc.)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Resist. en húmedo	
								0,5 % añadido	1,0 % añadido
38	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,05	21,0	23,5
39	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,57	20,1	23,4
40	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,89	15,0	18,1
41	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,34	22,3	27,2
42	Adipato monome- tilico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,14	19,2	22,8
43	Acido citrico (7)	Dietilentriamina (1,2)	0,90	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Triglicol dicloruro	Epiclorhi- drina	1,14	7,0	10,4
44	Acido adipico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,14	25,8	30,2
45	Acido pimélico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,05	16,1	19,9
46	Acido subérico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,14	18,0	21,0
47	Acido azelaico	Tetraetilenpentami- na (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	0,70	14,1	17,6
48	Acido azelaico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Epiclorhi- drina	1,0	19,9	24,0
49	Acido sebácico	Dietilentriamina (1,2)	0,9	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloro- etilico	Epiclorhi- drina	1,14	14,5	15,4

411997

TABLA I

1

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec. terc.)	Relac. molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de cadena
5 38	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
39	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
40	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
10 41	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
42	Adipato monome- tílico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
43	Acido cítrico (7)	Dietilentriamina (1,2)	0,90	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Triglicol dicloruro
15 44	Acido adípico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina(1,3)	Eter dicloroe- tílico
45	Acido pimélico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
46	Acido subérico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
47	Acido azelaico	Tetraetilenpentami- na (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
20 48	Acido azelaico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico
49	Acido sebácico	Dietilentriamina (1,2)	0,9	Dimetilamino-pro- pilamina (1,3)	Eter diclo- retílico

25

30

411997



27 JUN 1954

TABLA I

. Poliamina de terminación (1,3)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente Epoxidante	Relac. molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
					0,5 % añadido	1,0 % añadido
etilamino-pro- amina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,05	15,1	21,0	23,5
etilamino-pro- amina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,57	16,4	20,1	23,4
etilamino-pro- amina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,89	34,7	15,0 (6)	18,1 (6)
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,34	41,7	22,3	27,2
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,14	18,5	19,2	22,8
etilamino-pro- lamina (1,3)	Triglicol dicloruro	Epiclorhi- drina	1,14	22,0	7,0 (8)	10,4 (9)
etilamino-pro- lamina(1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,14	10,0	25,8	30,2
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,05	14,5	16,1	19,9
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,14	11,0	18,0	21,0
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	0,70	20,0	14,1	17,6
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,0	24,0	19,9	24,0
etilamino-pro- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	Epiclorhi- drina	1,14	20,0	14,5	15,4

271997

TABLA Ia (Cont.)

1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo Nº	Base poliamida		Base terminada		Base prolongada		Resina (Epoxidación)	
	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.
26	210	120-240	168	120-180	101	100-120	60-64	40-90
27	210	120-240	168	120-180	100	100-120	60	40-90
28	210	120-240	165	120-180	107	100-120	63-70	40-90
29	200	120-240	165	120-180	118	100-120	62-72	40-90
30	200	120-240	175	120-180	105	100-120	70	40-90
31	200	120-240	170	120-180	105	100-120	70	40-90
32	200	120-240	165	120-180	109	100-120	62-75	40-90
33	200	120-240	165	120-180	110	100-120	60-75	40-90
34	200	120-240	165	120-180	114	100-120	70-72	40-90
35	200	120-240	154	120-180	107	100-120	70-75	40-90
36	200	120-240	160	120-180	105	100-120	70-73	40-90
37	210	120-240	180	120-180	106	100-120	60-68	40-90
38	200	120-240	165	120-180	106	100-120	70-72	40-90
39	200	120-240	165	120-180	106	100-120	70-85	40-90
40	210	120-240	180	120-180	106	100-120	70-75	40-90
41	200	120-240	165	120-180	105	100-120	50	40-90
42	201	120-240	175	120-180	106	100-120	60-75	40-90
43	200	120-240	150	120-180	105	100-120	73	40-90
44	200	120-240	165	120-180	105	100-120	70	40-90
45	200	120-240	177	120-180	104	100-120	70-80	40-90
46	200	120-240	170	120-180	103	100-120	57	40-90
47	202	120-240	175	120-180	103	100-120	45	40-90
48	200	120-240	167	120-180	100	100-120	51	40-90
49	180	120-240	155	120-180	105	100-120	65	40-90

TABLA Ia

411997

1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo Nº	Base poliamida		Base terminada		Base prolongada		Resina (Epoxidación)	
	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.	Temp. real	Interv. temp.
1	22	15-25	80	70-90	80	70-90	75	40-70
2	160	120-160	150	120-160	100	100-120	75-85	40-90
3	200	120-200	165	120-180	100	100-120	70-75	40-90
4	200	120-240	165	120-180	100	100-120	70-90	40-90
5	84-144	80-160	85	80-100	85	80-100	65	40-90
6	120	100-150	120	100-150	110	100-120	75-85	40-90
7	200	120-240	165	120-180	105	110-120	70-76	40-90
8	202	120-240	180	120-180	107	100-120	70-86	40-90
9	200	120-240	180	120-180	105	100-120	65-80	40-90
10	200	80-200	100	80-160	108	80-110	75-80	40-90
11	200	120-240	160	120-180	105	100-120	75	40-90
12	150	120-155	120	100-120	102	100-120	65	40-90
13	10-15	0-25	25	20-30	100	100-120	70	40-90
14	160	120-170	130	120-160	100	100-120	80	40-90
15	174	120-175	170	120-170	101	100-120	57	40-90
16	162	120-165	170	120-170	102	100-120	54	40-90
17	80-150	80-170	90	80-100	80	80-100	50	40-90
18	200	120-240	170	120-180	103	100-120	75	40-90
19	240	120-240	150	120-180	110	100-120	75	40-90
20	240	120-240	150	120-180	110	100-120	75	40-90
21	200	120-240	165	120-180	105	100-120	75	40-90
22	200	120-240	165	120-180	105	100-120	75	40-90
23	210	120-240	180	120-180	106	100-120	60-65	40-90
24	200	120-240	165	120-180	114	100-120	60-68	40-90
25	210	120-240	168	120-180	100	100-120	60-63	40-90

411997



411997

Tabla Ib (peso en gramos; tiempo en horas)

Ejempl. Nº	Poliamida base			Base terminada		Base prolongada			Epoxidado		
	I. Acido	II. Poliamida modular	Agua (12)	Tiempo de reacción	III. Poliamida de terminación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	V. Agente epoxid.	Tiempo de reacción	
1	25	22.5	30	20 <sup>o</sup>	4.1	1 <sup>o</sup> 30'	2.5	40	36	0	3 <sup>o</sup>
2	42	32.5	84	2 <sup>o</sup>	3.3	1 <sup>o</sup>	2.3	20	34	128	4 <sup>o</sup> 15'
3	104	97.8	104	2 <sup>o</sup> 8'	10.2	1 <sup>o</sup>	10.0	100	100	800	13 <sup>o</sup>
4	52	80.0	52	2 <sup>o</sup> 55'	5.1	1 <sup>o</sup>	5.0	75	110	500	13 <sup>o</sup>
5	160	97.0	0	4 <sup>o</sup> 45'	11.0	1 <sup>o</sup>	8.0	100	100	600	4 <sup>o</sup> 50'
6	72	95.0	0	2 <sup>o</sup>	18.0	1 <sup>o</sup>	12.0	100	100	900	14 <sup>o</sup> 30'
7	118	97.8	118	2 <sup>o</sup> 15'	10.2	1 <sup>o</sup>	8.0	100	100	700	7 <sup>o</sup> 25'
8	51	48.5	51	1 <sup>o</sup>	6.0	1 <sup>o</sup> 25'	4.0	50	500	50	7 <sup>o</sup> 37'
9	49	89.0	100	1 <sup>o</sup> 40'	10.0	1 <sup>o</sup> 40'	5.0	70	70	700	6 <sup>o</sup> 35'
10	87	54.4	0	3 <sup>o</sup>	25.5	1 <sup>o</sup>	18.0	50	50	455	8 <sup>o</sup> 30'
11	66	49.0	66	1 <sup>o</sup> 30'	5.1	1 <sup>o</sup>	4.0	50	50	500	9 <sup>o</sup> 20'
12	134	97.8	134	3 <sup>o</sup>	10.2	1 <sup>o</sup>	8.0	100	100	600	7 <sup>o</sup> 40'
13	77.5	48.0	200	1 <sup>o</sup> 45'	5.0	30 <sup>o</sup>	4.0	100	50	200	13 <sup>o</sup> 30'
14	58	49.0	100	2 <sup>o</sup>	5.1	15 <sup>o</sup>	6.0	100	48	270	3 <sup>o</sup> 30'
15	66	49.0	66	2 <sup>o</sup> 30'	5.1	55 <sup>o</sup>	4.0	150	46.2	276	1 <sup>o</sup> 1'
16	57	49.0	57	2 <sup>o</sup> 15'	5.1	1 <sup>o</sup> 14 <sup>o</sup>	4.0	50	46.2	350	1 <sup>o</sup> 26'

1

5

10

15

20

25

30

411997

TABLA Ib (peso en gramos; tiempo en horas)

1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

Ejempl.	Poliamida base				Base terminada		Base de cadena
	I. Acido	II. Poliamina medular	Agua	Tiempo de reacción	III. Poliamina de terminación	Tiempo de reacción	
1	25	22.5	(12) 30	20 <sup>o</sup>	4.1	1 <sup>o</sup> 30'	2.5
2	42	32.5	84	2 <sup>o</sup>	3.3	1 <sup>o</sup>	2.3
3	104	97.8	104	2 <sup>o</sup> 8'	10.2	1 <sup>o</sup>	10.0
4	52	80.0	52	2 <sup>o</sup> 55'	5.1	1 <sup>o</sup>	5.0
5	160	97.0	0	4 <sup>o</sup> 45'	11.0	1 <sup>o</sup>	8.0
6	72	95.0	0	2 <sup>o</sup>	18.0	1 <sup>o</sup>	12.0
7	118	97.8	118	2 <sup>o</sup> 15'	10.2	1 <sup>o</sup>	8.0
8	51	48.5	51	1 <sup>o</sup>	6.0	1 <sup>o</sup> 25'	4.0
9	49	89.0	100	1 <sup>o</sup> 40'	10.0	1 <sup>o</sup> 40'	5.0
10	87	54.4	0	3 <sup>o</sup>	25.5	1 <sup>o</sup>	18.0
11	66	49.0	66	1 <sup>o</sup> 30'	5.1	1 <sup>o</sup>	4.0
12	134	97.8	134	3 <sup>o</sup>	10.2	1 <sup>o</sup>	8.0
13	77.5	48.0	(13) 200	1 <sup>o</sup> 45'	5.0	30 <sup>o</sup>	4.0
14	58	49.0	100	2 <sup>o</sup>	5.1	15 <sup>o</sup>	6.0
15	66	49.0	66	2 <sup>o</sup> 30'	5.1	55 <sup>o</sup>	4.0
16	57	49.0	57	2 <sup>o</sup> 15'	5.1	1 <sup>o</sup> 14 <sup>o</sup>	4.0



411997

(en gramos; tiempo en horas)

Reacción terminada		Base prolongada			Epoxidado		
Reacción	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxid.	Agua	Tiempo de reacción
	1º 30'	2.5	40	2º	36	0	3º
	1º	2.3	20	1º	34	128	4º 15'
	1º	10.0	100	1º 30'	100	800	13º
	1º	5.0	75	1º 30'	110	500	13º
	1º	8.0	100	1º 16'	100	600	4º 50'
	1º	12.0	100	1º 30'	100	900	14º 30'
	1º	8.0	100	1º 30'	100	700	7º 25'
	1º 25'	4.0	50	1º 30'	500	50	7º 37'
	1º 40'	5.0	70	1º 35'	70	700	6º 35'
	1º	18.0	50	2º	50	455	8º 30'
	1º	4.0	50	1º	50	500	9º 20'
	1º	8.0	100	1º 30'	100	600	7º 40'
	30'	4.0	100	1º	50	200	13º 30'
	15'	6.0	100	2º	48	270	3º 30'
	55'	4.0	150	1º 20'	46.2	276	1º 16'
	1º 14'	4.0	50	1º 35'	46.2	350	1º 26'

411997

TABLA Ib (peso en granos; tiempo en horas)

411997

Ejem. N°	Poliamida base			Base terminada		Base prolongada			Epoxiado			
	I. Acido	II. Poliamida modular	Agua	Tiempo de reacción	III. Poliamida de terminación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxi	Agua	Tiempo de reacción
17	384	234.8	0	1º 8'	24.5	55'	18.0	300	1º 22'	277.0	0	2º 23'
18	65	48.9	65	1º 30'	5.1	1º 10'	5.0	100	1º 30'	50.0	550	5º
19	50	49.0	0	3º	5.1	1º	4.0	50	1º 30'	50.0	250	7º 30'
20	50	49.0	0	3º	5.1	1º	4.0	50	1º 30'	100.0	250	7º 30'
21	292	195.7	292	3º 10'	25.0	2º	16.0	200	1º 30'	200.0	2400	3º 45'
22	292	195.7	292	4º 30'	25.0	2º	16.0	200	1º 30'	237.0	195	5º 50'
23	146	97.8	146	2º	12.5	2º	8.0	100	1º 30'	150.0	400	1º 35'
24	146	220.0	146	2º	10.4	1º	8.0	100	1º 30'	120.0	1200	1º 20'
25	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	10.5	480	2º 30'	99.0	0	1º 50'
26	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	10.5	480	2º 30'	99.0	0	2º 10'
27	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	13.5	480	2º 30'	99.0	0	1º 45'
28	146	138.7	146	1º 30'	10.2	1º 15'	8.0	125	1º 30'	180.0	930	6º 40'
29	146	220.0	146	1º 30'	10.2	1º 10'	8.0	75	1º 30'	360.0	1940	7º 50'
30	146	136.0	146	1º 30'	10.2	1º 10'	10.0	100	1º 30'	112.0	1000	1º 15'
31	146	136.0	146	1º 30'	10.4	1º 10'	8	100	1º 30'	112.0	1000	6º
32	146	97.8	146	1º 30'	10.4	1º 20'	8	100	1º 30'	92.0	800	13º 30'
33	146	138.7	146	1º 30'	10.4	1º 15'	8	100	1º 30'	184.0	1280	13º 45'
34	146	220.0	146	1º 30'	10.4	1º 15'	8	100	1º 30'	368.0	1200	7º 30'

1

5

10

15

20

25

30

411997

1

TABLA Ib (peso en gramos; tiempo en ho

5

10

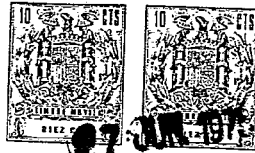
15

20

25

30

Ejem. N.º	Poliamida base				Base terminada		Ba IV. Prolo de cade
	I. Acido	II. Poliamina medular	Agua	Tiempo de reacción	III. Poliamina de terminación	Tiempo de reacción	
17	384	234.8	0	1º 8'	24.5	55'	18.0
18	65	48.9	65	1º 30'	5.1	1º 10'	5.0
19	50	49.0	0	3º	5.1	1º	4.0
20	50	49.0	0	3º	5.1	1º	4.0
21	292	195.7	292	3º 10'	25.0	2º	16.0
22	292	195.7	292	4º 30'	25.0	2º	16.0
23	146	97.8	146	2º	12.5	2º	8.0
24	146	220.0	146	2º	10.4	1º	8.0
25	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	10.0
26	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	10.0
27	146	97.8	146	2º 45'	12.5	2º	13.0
28	146	138.7	146	1º 30'	10.2	1º 15'	8.0
29	146	220.0	146	1º 30'	10.2	1º 10'	8.0
30	146	136.0	146	1º 30'	10.2	1º 10'	10.0
31	146	136.0	146	1º 30'	10.4	1º 10'	8.0
32	146	97.8	146	1º 30'	10.4	1º 20'	8.0
33	146	138.7	146	1º 30'	10.4	1º 15'	8.0
34	146	220.0	146	1º 30'	10.4	1º 15'	8.0



Ib (peso en gramos; tiempo en horas)

411997

Base terminada		Base prolongada			Epoxidado		
lamina minación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxid	Agua	Tiempo de reacción
4.5	55'	18.0	300	1º 22'	277.0	0	2º 23'
5.1	1º 10'	5.0	100	1º 30'	50.0	550	5º
5.1	1º	4.0	50	1º 30'	50.0	250	7º 30'
5.1	1º	4.0	50	1º 30'	100.0	250	7º 30'
5.0	2º	16.0	200	1º 30'	200.0	2400	3º 45'
5.0	2º	16.0	200	1º 30'	237.0	195	5º 50'
2.5	2º	8.0	100	1º 30'	150.0	400	1º 35'
0.4	1º	8.0	100	1º 30'	120.0	1200	1º 20'
2.5	2º	10.5	480	2º 30'	99.0	0	1º 50'
2.5	2º	10.5	480	2º 30'	99.0	0	2º 10'
2.5	2º	13.5	480	2º 30'	99.0	0	1º 45'
0.2	1º 15'	8.0	125	1º 30'	180.0	930	6º 40'
0.2	1º 10'	8.0	75	1º 30'	360.0	1940	7º 50'
0.2	1º 10'	10.0	100	1º 30'	112.0	1000	1º 15'
0.4	1º 10'	8	100	1º 30'	112.0	1000	6º
0.4	1º 20'	8	100	1º 30'	92.0	800	13º 30'
0.4	1º 15'	8	100	1º 30'	184.0	1280	13º 45'
0.4	1º 15'	8	100	1º 30'	368.0	1200	7º 30'

411997



411997  
TABLA Ib (peso en granos; tiempo en horas)

Ejem. Nº	Poliamida base		Base terminada		Base prolongada			Epoxidado		
	I. Acido	II. Poliamida modular	III. Poliamida de terminación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxid	Agua	Tiempo de reacción
35	146	87.5	30.6	1º 15'	10	100	1º 30'	100.0	800	55'
36	146	92.7	20.4	1º 10'	10	100	1º 30'	100.0	800	1º 50'
37	146	97.8	12.5	2º	8	100	1º 30'	74.0	400	2º 10'
38	146	97.8	12.5	2º	8	100	1º 30'	92.4	1150	1º 15'
39	146	97.8	12.5	2º	8	100	1º 30'	138.0	1150	14º
40	146	97.8	12.5	2º	8	100	1º 30'	166.8	400	15º
41	292	195.7	25.0	2º	16	200	1º 30'	237.0	195	5º 50'
42	32	19.6	2.5	2º 45'	1.5	20	1º 30'	20.0	125	6º 10'
43	105	70.0	10.2	1º 15'	5	100	1º 30'	100.0	900	5º 30'
44	292	195.7	25.0	2º	16	200	1º 30'	200.0	2400	3º 45'
45	40	24.4	3.0	1º 45'	2.5	30	1º 37'	23.2	445	7º 10'
46	87	48.9	5.1	1º 25'	4	50	1º 36'	50.0	260	2º 15'
47	94	90.0	5.1	15'	4	100	1º	92.5	800	21'
48	94	48.9	5.1	1º 15'	4	50	1º 30'	46.2	366	2º 15'
49	101	46.6	10.2	1º 15'	8	50	1º 30'	50.0	300	4º 35'

1

5

10

15

20

25

80

411997

1

TABLA Ib (peso en gramos; tiempo en ho

5

10

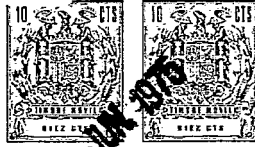
15

20

25

30

Ejem. Nº	Poliamida base				Base terminada		IV. Pro de cad
	I. Acido	II. Poliamina medular	Agua	Tiempo de reacción	III. Poliamina de terminación	Tiempo de reacción	
35	146	87.5	146	1º	30.6	1º 15'	10
36	146	92.7	146	1º	20.4	1º 10'	10
37	146	97.8	146	2º	12.5	2º	8
38	146	97.8	146	3º 10'	12.5	2º	8
39	146	97.8	146	3º 10'	12.5	2º	8
40	146	97.8	146	2º	12.5	2º	8
41	292	195.7	292	4º 30'	25.0	2º	16
42	32	19.6	0	1º 15'	2.5	2º 45'	1.4
43	105	70.0	96	1º	10.2	1º 30'	5
44	292	195.7	292	3º 10'	25.0	2º 30'	16
45	40	24.4	40	1º 45'	3.0	1º 36'	2.4
46	87	48.9	87	2º 10'	5.1	1º 25'	4
47	94	90.0	94	2º 45'	5.1	15'	4
48	94	48.9	94	1º 20'	5.1	1º 15'	4
49	101	46.6	96	2º 50'	10.2	1º 15'	8



peso en gramos; tiempo en horas

411997

27 JUN 1970

terminada		Base prolongada			Epoxidado		
Terminación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxid	Agua	Tiempo de reacción
	1º 15'	10	100	1º 30'	100.0	800	55'
	1º 10'	10	100	1º 30'	100.0	800	1º 50'
	2º	8	100	1º 30'	74.0	400	2º 10'
	2º	8	100	1º 30'	92.4	1150	1º 15'
	2º	8	100	1º 30'	138.0	1150	14º
	2º	8	100	1º 30'	166.8	400	15º
	2º	16	200	1º 30'	237.0	195	5º 50'
	2º 45'	1.5	20	1º 30'	20.0	125	6º 10'
	1º 30'	5	100	1º 30'	100.0	900	5º 30'
	2º 30'	16	200	1º 30'	200.0	2400	3º 45'
	1º 35'	2.5	30	1º 37'	23.2	445	7º 10'
	1º 25'	4	50	1º 36'	50.0	260	2º 15'
	15'	4	100	1º	92.5	800	21'
	1º 15'	4	50	1º 30'	46.2	366	2º 15'
	1º 15'	8	50	1º 30'	50.0	300	4º 35'

411997

1

TABLAS II, IIa, y IIb

Las tablas siguientes contienen el resumen correspondiente a la preparación y los resultados de ensayos de resistencia en húmedo de diecinueve resinas que no se encuentran dentro del alcance de la presente invención. Las resinas se prepararon de acuerdo con las Patentes Estadounidenses Nos. 2.926.116 y 2.926.154, a menos que se indique otra cosa. La Tabla II indica los reaccionantes, sus relaciones molares y la actividad y resistencia porcentual en húmedo que imparten las resinas. La Tabla IIa recoge las temperaturas verdaderamente utilizadas en la síntesis, así como el intervalo correspondiente a la técnica en que se basa el ejemplo. La Tabla IIb recoge las cantidades de reaccionantes y los tiempos en las diferentes etapas de reacción. La clave para las notas pie de página de las Tablas II y IIb se encontrará al final de la Tabla IIb.

5

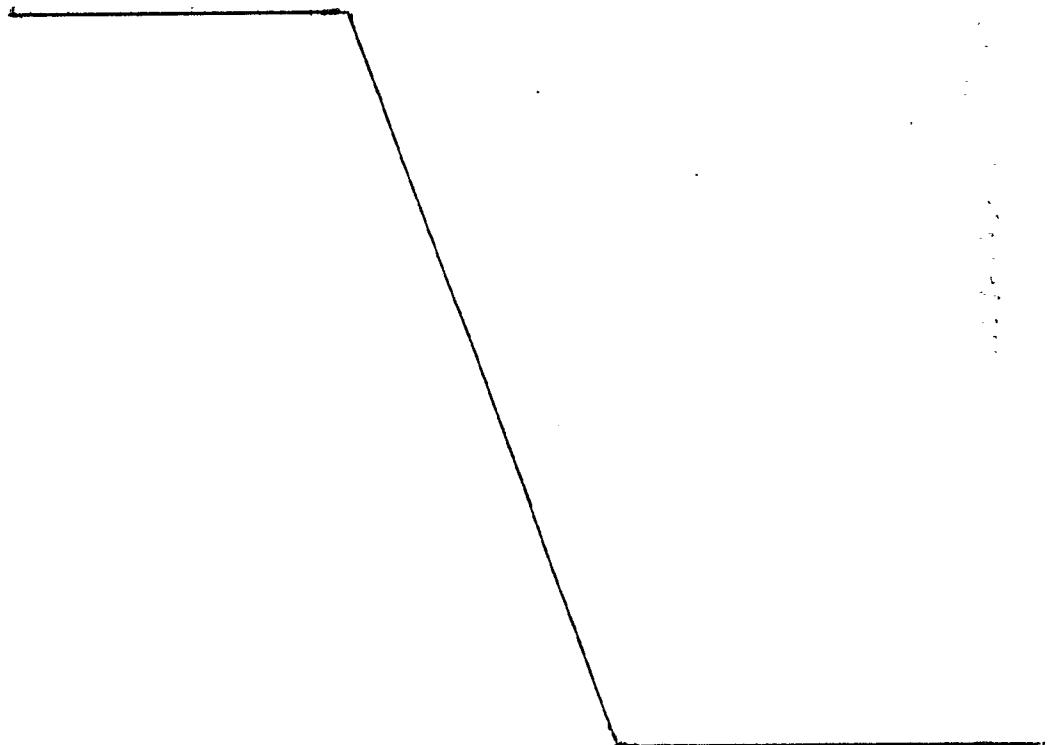
10

15

20

25

30



411997

TABLA II

411997

Ejemp. No	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. Molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente epoxidante	Relac. Molar V/NH activo	% Resist. en húmedo	
								% Activo	0,5 % añadido
50	Acido sebá-cico	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloro-otilico				insoluble en agua
51	Oxalato dietilico (1)	Dietilentriammina (1,2)	1,0			Epiclorhidrina	1,2	42,2	6,1
52	Oxalato dietilico (1)	Trietilentetramina (1,2)	1,0			Epiclorhidrina	1,2	8,5	11,1
53	Acido oxálico (1)	Dietilentriammina (1,2)	1,09			Epiclorhidrina	1,08	20,3	1,3
54	Acido malónico	Dietilentriammina (1,2)	1,09			Epiclorhidrina	1,08	19,8	1,4
55	Acido succínico	Dietilentriammina (1,2)	1,06			Epiclorhidrina	1,0	21,5	13,9
56	Acido glutárico	Dietilentriammina (1,2)	1,08			Epiclorhidrina	1,08	17,4	16,0
57	Glutarato dimetilico (1)	Dietilentriammina (1,2)	1,1			Epiclorhidrina	1,0	15,0	15,5
58	Acido itacónico (3)(5)	Dietilentriammina (1,2)	1,1			Epiclorhidrina	1,0	10,0	17,0
59	Acido adipico	Dietilentriammina (1,2)	1,1			Epiclorhidrina	1,0	10,0	18,5
60	Acido adipico	Dietilentriammina (1,2)	1,1			Epiclorhidrina	1,0	10,0	24,8

1

5

10

15

20

25

30

411997

TABLA II

Ejemp. Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. Molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolongador de cadena	V. epoc:
50	Acido sebá-cico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propilamina (1,3)	Eter dicloroe-tílico	
51	Oxalato dietílico (1)	Dietilentriamina (1,2)	1,0			Epi-dri
52	Oxalato dietílico (1)	Trietilentetramina (1,2)	1,0			Epi-dri
53	Acido oxá-lico (1)	Dietilentriamina (1,2)	1,09			Epi-dri
54	Acido maló-nico	Dietilentriamina (1,2)	1,09			Epi-dri
55	Acido suc-cínico	Dietilentriamina (1,2)	1,06			Epi-dri
56	Acido glutá-rico	Dietilentriamina (1,2)	1,08			Epi-dri
57	Glutarato dietílico(1)	Dietilentriamina (1,2)	1,1			Epi-dri
58	Acido itacó-nico (3)(5)	Dietilentriamina (1,2)	1,1			Epi-dri
59	Acido adí-pico	Dietilentriamina (1,2)	1,1			Epi-dri
60	Acido adí-pico	Dietilentriamina (1,2)	1,1			Epi-dri

1

5

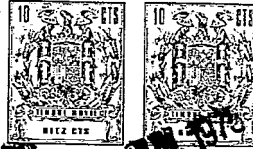
10

15

20

25

30



411997 27 JUN 1970

TABLA II

Aminación (sec, terc)	IV. Prolongador de cadena	V. Agente epoxidante	Relac. Molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
					0,5 % añadido	1,0 % añadido
Lamino-propil (1,3)	Eter dicloroetilico				insoluble en agua	
		Epiclorhidrina	1,2	42,2	6,1	9,0
		Epiclorhidrina	1,2	8,5	11,1	13,7
		Epiclorhidrina	1,08	20,3	1,3	1,7
		Epiclorhidrina	1,08	19,8	1,4	1,5
		Epiclorhidrina	1,0	21,5	13,9	20,0
		Epiclorhidrina	1,08	17,4	16,0	20,0
		Epiclorhidrina	1,0	15,0	15,5	16,5
		Epiclorhidrina	1,0	10,0	17,0	21,0
		Epiclorhidrina	1,0	10,0	18,5	22,0
Epiclorhidrina	1,0	10,0	(8)	(9)		
Epiclorhidrina	1,0	10,0	24,8	28,3		

411997

TABLA II

411997

Ejemplo No	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. Molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de ca- dena	V. Agente epoxidante	Relac. Molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
									0,5 % añadido	1,0 % añadido
61	Acido adí- pico	Dietilentriammina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propil- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tilico	Dibromuro de etileno (10)	1,39	14,0	5,5	7,4
62	Acido pimé- lico	Dietilentriammina (1,2)	1,10			Epilclorhi- drina	1,0	11,0	gel	—
63	Acido subé- rico	Dietilentriammina (1,2)	1,10			Epilclorhi- drina	1,0		gel	—
64	Acido subé- rico	Dietilentriammina + Etilendiamina relación 2/3	1,4			Epilclorhi- drina	0,5	8,0	3,7	5,1
65	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriammina Relación 1:10	1,1			Epilclorhi- drina	1,0		gel	—
66	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriammina Relación 1:10	1,1			Epilclorhi- drina	0,5		gel	—
67	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriammina Relación 4:6	1,1			Epilclorhi- drina	0,5		gel	—
68	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriammina Relación 4:6	1,1			Epilclorhi- drina	1,0		gel	—

1

5

10

15

20

25

30

411997

TABLA II

1

5

10

15

20

25

30

Ejemplo Nº	I. Acido	II. Poliamina medular (prim, sec, terc)	Relac. Molar II/I	III. Poliamina de terminación (prim, sec, terc)	IV. Prolonga- dor de ca- dena	V
61	Acido adí- pico	Dietilentriamina (1,2)	0,95	Dimetilamino-propil- lamina (1,3)	Eter dicloroe- tílico	D d (
62	Acido pimé- lico	Dietilentriamina (1,2)	1,10			E d
63	Acido subé- rico	Dietilentriamina (1,2)	1,10			E d
64	Acido subé- rico	Dietilentriamina + Etilendiamina relación 2/3	1,4			E d
65	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriamina Relación 1:10	1,1			E c
66	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriamina Relación 1:10	1,1			I c
67	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriamina Relación 4:6	1,1			l
68	Acido subé- rico	Etilendiamina + Dietilentriamina Relación 4:6	1,1			



411997

TABLA II

Aminación (sec. terc)	IV. Prolonga- dor de ca- dena	V. Agente epoxidante	Relac. Molar V/NH activo	% Activo	% Resist. en húmedo	
					0,5 % añadido	1,0 % añadido
amino-propil, 1,3)	Eter dicloroe- tílico	Dibromuro de etileno (10)	1,39	14,0	5,5	7,4
		Epiclorhi- drina	1,0	11,0	gel	—
		Epiclorhi- drina	1,0		gel	—
		Epiclorhi- drina	0,5	8,0	3,7	5,1
		Epiclorhi- drina	1,0		gel	—
		Epiclorhi- drina	0,5		gel	—
		Epiclorhi- drina	0,5		gel	—

411997

TABLA IIa

1

Ejemplo Nº	Poliamida Base		Base terminada		Base prolongada		Resina (Epoxidación)	
	Temp. Real	Interv. Temp.	Temp. Real	Interv. Temp.	Temp. Real	Interv. Temp.	Temp. Real	Interv. Temp.
50	180	120-240	155	120-180	105	100-120	—	—
51	22	15-25					60-70	50-80
52	22	15-25					60-70	50-80
53	150	120-160					75-85	45-100
54	185	110-250					75-85	45-100
55	200	110-250					66-68	45-100
56	185	110-250					70	45-100
57	150	110-250					75	45-100
58	165	160-210					85	60-100
59	185-200	110-250					60-70	45-100
60	185-200	110-250					60-70	45-100
61	200	120-240	165	120-180	105	100-120	94	50-100
62	195	110-250					65	45-100
63	194	110-250					56	45-100
64	198	110-250					76	45-100
65	185-200	110-250					60-65	45-100
66	185-200	110-250					45	45-100
67	185-200	110-250					50	45-100
68	185-200	110-250					45	45-100

25

30

411997



TABLA IIb (peso en gramos; tiempo en horas)

411997

Ejemp. N°	Poliamida Base		Base terminada		Base prolongada		Epoxidado		
	I. Acido	II. Poliamida modular	III. Poliamida de terminación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	V. Agua	VI. Agente epoxid.	VII. Agua	Tiempo de reacción
50	101	48.9	5.1	1ª 30'	4	50	30.5	200	2ª
51	40	28.3		20ª			61.0	200	3ª
52	40	40.0		20ª			50.0	500	8ª
53	63	56.0		1ª			50.0	400	3ª 50'
54	52	56.0		2ª			92.0	1000	45'
55	118	109.0		1ª 30'			50.0	520	30'
56	66	56.0		1ª 30'			92.5	1660	3ª
57	160	113.0		0			50.0	450	4ª
58	65	56.0		50			185.0	3800	8ª
59	292	226.6		100			185.0	3800	8ª
60	292	226.6		100			250.0	1800	3ª
61	146	97.8		146		100	23.2	470	1ª 10'
62	40	28.4		20			46.4	450	38'
63	87	56.3		25			13.0	920	5ª 40'
64	87	28.8 + 25.2		25			46.3	940	16'
65	87	3 + 51.5		25			23.1	940	40'
66	87	3 + 51.5		25			13.9	940	16'
67	87	13.2 + 34		25			27.8	940	37'
68	87	13.2 + 34		25					

1

5

10

15

20

25

30

411997

1

TABLA IIb (peso en gramos; tiempo en h)

5

10

15

20

25

Ejemp. No	Poliamida Base				Base terminada		IV. Pro de cad
	I. Acido	II. Poliamina medular	Agua	Tiempo de reaccion	III. Poliamina de terminacion	Tiempo de reaccion	
50	101	48.9	101 (12)	1º 30'	5.1	1º 45'	4
51	40	28.3	160	2º			
52	40	40.0	160 (12)	2º			
53	63	56.0	60	1º			
54	52	56.0	50	2º			
55	118	109.0	100	1º 30'	12.5	2º	8
56	66	56.0	50	1º 30'			
57	160	113.0	0	2º			
58	65	56.0	50	3º			
59	292	226.6	100	2º			
60	292	226.6	100	2º			
61	146	97.8	146	2º			
62	40	28.4	20	3º			
63	87	56.3	25	3º 35'			
64	87	28.8 + 25.2	25	1º 50'			
65	87	3 + 51.5	25	1º 50'			
66	87	3 + 51.5	25	1º 50'			
67	87	13.2 + 34	25	1º 50'			
68	87	13.2 + 34	25	1º 50'			

30



peso en gramos; tiempo en horas)

411997

se terminada		Base prolongada			Epoxidado		
lamina nación	Tiempo de reacción	IV. Prolong. de cadena	Agua	Tiempo de reacción	V. Agente epoxid.	Agua	Tiempo de reacción
	1º 45'	4	50	1º 40'	30.5	200	2º
					61.0	200	3º
					50.0	500	8º
					50.0	400	3º 50'
					92.0	1000	45'
					50.0	520	30'
					92.5	1660	3º
					50.0	450	4º
					185.0	3800	8º
					185.0	3800	8º
5	2º	8	100	1º 30'	250.0	1800	3º
					23.2	470	1º 10'
					46.4	450	38'
					13.0	920	5º 40'
					46.3	940	16'
					23.1	940	40'
					13.9	940	16'
					27.8	940	37'



27 JUN 1975

411997

1 Notas de pie de página para las Tablas I, Ib y II, IIb.

- 1) Fuera del alcance de la patente de invención estadounidense Nº 9.926.116 y de la 2.926.154 pero preparada de acuerdo con su método.
- 2) Se considera monoácido.
- 3) Acido insaturado.
- 4) Hidroxiácido.
- 5) Preparada de acuerdo con la patente de invención estadounidense Nº 3.125.552.
- 6) Resultados luego de 19 días de envejecimiento.
- 7) Triácido.
- 8) Concentración 2,0% en lugar de 0,5%
- 9) Concentración 3,0% en lugar de 1,0%
- 10) Se utilizó un prolongador de cadena (agente cuavernizante) en lugar de agente epoxidante.
- 11) Descarboxilatos.
- 12) Se utilizó isopropanol en lugar de agua.
- 13) Se utilizó benceno en lugar de agua.

20

7. Interpretación de las Tablas I, Ia, Ib y II, IIa, IIb

(A) Tablas I, Ia, Ib

Los Ejemplos 1 hasta 49 muestran varios reaccionantes, la mayoría de los cuales son representativos de los que son utilizables en la presente invención, así como condiciones de reacción representativas.

Los Ejemplos 1-21 y 42-29 muestran ácidos diferentes.

30

27 JUN 1957

411997



1 La mayoría de estos ejemplos utilizan poliamina medular, poli-  
liamina de terminación, prolongador de cadena y agente epo-  
xidante idénticos, de manera que permiten obtener una base  
objetiva para analizar los méritos relativos de los ácidos.

5 Es evidente por lo tanto que los Ejemplos 2, 3, 4, 6,  
13, 14, 19 y 20 utilizan ácidos que no son adecuados para -  
preparar las resinas de resistencia en húmedo de acuerdo con  
la presente invención. Particularmente interesante es el he-  
cho de que los ácidos saturados de los Ejemplos 2, 3, y 4 se  
10 descarboxilan y son por lo tanto inadecuados, mientras que -  
sus ésteres correspondientes (Ejemplos 1 y 5) son excelentes.  
El Ejemplo 13 muestra que los haluros de acilo son inadecua-  
dos, los Ejemplos 19 y 20 muestran que las lactonas son ina-  
decuadas y el Ejemplo 14 muestra que son inadecuados los áci-  
15 dos insaturados que se descarboxilan.

Se muestran ácidos dicarboxílicos saturados utiliza-  
bles en los Ejemplos 7, 12, 15, 18, 21-41 y 43-49. Un áci-  
do dicarboxílico insaturado utilizable se presenta en el -  
Ejemplo 18. Se muestra un ácido tricarboxílico utilizable -  
20 en el Ejemplo 43. Se presentan mono-ydiésteres de alquilo  
C<sub>1</sub>-12 utilizables en los Ejemplos 1, 5, 10, 11, 17 y 42. -  
Anhídridos utilizables son los que se muestran en los Ejem-  
plos 8, 9 y 16.

25 Se muestran también en los ejemplos diversas polia-  
minas medulares, poliaminas terminadoras, prolongadores de  
cadena y agentes epoxidantes, dentro del alcance de la pre-  
sente invención.

Las relaciones molares de poliamina medular a ácido  
de los Ejemplos citados dentro del alcance de la presente -  
30 invención según la Tabla I, varían de 0,75 a 0,95. Esta -

27 JUN 1970



411997

1 relación molar se mantuvo intencionadamente alrededor de  
0,95 con mucha frecuencia, con el fin de comparar la efi-  
cacia de los reaccionantes de manera objetiva. Las rela-  
ciones molares de agente epoxidante a grupos amino acti-  
5 vos en los Ejemplos de la Tabla I, dentro del alcance de  
la presente invención, varían de 0,70 a 1,89.

Debe prestarse particular atención a los Ejemplos  
21-41. Todos éstos emplean ácido adípico y muestran la po-  
sibilidad de grandes variaciones en los otros reaccionantes  
10 y en las relaciones molares.

La columna "Actividad %" es extremadamente impor-  
tante por las razones previamente consignadas en el aparta-  
do de "Parámetros de los Reaccionantes". Debe entenderse,  
por supuesto, que la actividad de una resina es secundaria  
15 en lo que respecta a su "Resistencia Porcentual en Húmedo".  
Si una resina tiene baja resistencia en húmedo, su activi-  
dad es completamente ajena a su utilidad.

(B) Tablas II, IIa, IIb.

Los Ejemplos 50 a 68 muestran resinas situadas fue-  
20 ra del alcance de la presente invención.

El Ejemplo 50 se practicó con ingredientes reaccio-  
nantes situados dentro del alcance de la presente invención  
pero con una relación molar de poliamina medular a ácido que  
era demasiado elevada (0,95) lo que dió por resultado una po-  
25 liamida insoluble en agua que no se pudo epoxidar. En el -  
Ejemplo 49 se utilizaron los mismos reaccionantes pero con  
menor relación molar (0,9). Ello indica que la relación mo-  
lar de poliamina medular a ácido debe encontrarse dentro de  
la parte más baja del intervalo de relaciones molares cuando  
30 se utiliza un ácido superior.

27 JUN 1970



411997

1 El Ejemplo 61 difiere de los que se encuentran dentro del alcance de la presente invención solamente en que se utiliza un agente epoxidante situado fuera del alcance del invento. Debe notarse que el agente epoxidante es utiliz-  
5 lizable como prolongador de cadena en la presente invención, siendo bien conocido como agente cuaternizante. Ello muestra que las etapas de prolongación de cadena y epoxidación de la presente invención son diferentes, y que los reaccionantes no son intercambiables.

10 Los Ejemplos 54-56, 59, 60 y 62-68 se encuentran dentro del alcance de las patentes de invención estadounidenses Nos. 2.926.116 ó 2.926.154. Debe notarse que solo los Ejemplos 55, 56 y 59 y 60 serían resinas de resistencia en húmedo de acuerdo con la definición aceptada (véase  
15 más arriba "Ensayo de la Eficacia de la Resistencia en Húmedo") y que la máxima actividad porcentual entre ellas es de 21,5.

Debe prestarse particular atención a los Ejemplos 63-68, todos los cuales utilizan los mismos reaccionantes.  
20 Se probaron diversas relaciones molares, temperaturas y reaccionantes, todos dentro del alcance de las patentes mencionadas, pero no fué posible producir una resina con resistencia en húmedo.

Los Ejemplos 51-53 y 57 se encuentran fuera del alcance de las patentes mencionadas debido a la elección que se hace del ácido o ácido sustituido. Debe notarse que los Ejemplos 51 y 52 difieren solamente en cuanto a la elección de la poliamina medular, y que el Ejemplo 52 muestra propiedades de resistencia en húmedo, aunque de mala calidad.  
25  
30

27 JUN



411997

1. El Ejemplo 58 se encuentra dentro del alcance de la patente de invención estadounidense Nº 3.125.552. Es una resina de resistencia en húmedo de acuerdo con lo que aquí se define, aún cuando la actividad porcentual es de 10 solamente.

5 8. Empleo de Resinas a Diversos Valores de pH de la Pasta

Las resinas de resistencia en húmedo de la presente invención pueden utilizarse bajo condiciones de pasta tanto ácidas como alcalinas. La Tabla siguiente muestra - dos lotes de una resina típica (la del Ejemplo 22) que resultaron efectivos para los fines de impartir resistencia en húmedo, utilizándolos con valores de pH desde 4 hasta 10.

Tabla III

pH de la pasta	% Resistencia en Húmedo		Lote
	Adición 0,5%	Adición 1,0%	
4,0	18,7	22,4	1
5,0	16,2	20,0	2
6,0	20,3	22,2	2
7,0	21,0	26,5	⊗
8,0	21,4	29,2	⊗
9,0	21,2	27,4	2
10,0	22,1	29,1	1

⊗ Promedio de ensayos sobre los dos lotes.

9. Cualidades de Envejecimiento y Estabilidad

25 Se ensayó la estabilidad y eficacia después de envejecer, de muestras de resina situadas tanto dentro como fuera del alcance de la presente invención. Los resultados fueron los siguientes:

27  
411997



1

TABLA IV

Muestra	Resina del Ejemplo N°	Tiempo	Temperatura
A.	21	349 días	22°C
B.	*	182 días	22°C
C.	21	14 días	50°C
D.	*	9 días	50°C
E.	22, 41	19 días	22°C
F.	22	137 días	22°C

5

10

TABLA IV (Continuación)

Muestra	Resistencia en Húmedo Original		Resistencia en Húmedo Envejecida		% Retención resistencia en húmedo.		
	0,5%	1,0%	0,5%	1,0%	0,5%	1,0%	Media
A.	21,8	23,8	19,6	24,6	90,0	103,0	96,5
B.	18,5	22,0	16,5	18,1	90,0	82,4	86,2
C.	19,6	24,6	18,5	21,0	94,4	85,3	89,9
D.	17,3	21,2	15,4	18,8	89,0	88,6	88,8
E.	16,2	20,7	22,3	27,2	137,0	131,0	134,0
F.	19,9	22,8	18,8	22,2	94,5	97,3	95,9

15

20

\* La resina del Ejemplo 1 de las patentes de invención estadounidenses Nos. 2.926.116 y 2.926.154.

25

Las viscosidades de la resina del Ejemplo 22, luego de diversos períodos de envejecimiento, se correlacionaron con sus respectivas resistencias en húmedo, con objeto de proporcionar un medio para estimar rápidamente la eficacia de una resina dada sin necesidad de preparar hojas de mano. Estos datos son los siguientes.

30

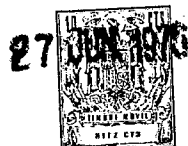


Tabla V

411997

1

5

10

Periodo de Envejecimiento. (50°C)	% Resistencia en Húmedo (0'5%)	% de Resistencia en húmedo Original Retenida.	Viscosidad *	% Viscosidad Original Retenida.
0	22'8	-	620	-
3 días	20'5	90	500	81
5 días	19'4	85	440	71
7 días	17'5	77	405	65
9 días	16'2	71	266	43

\* medida en centipoises en un Viscosímetro Brookfield a 25°C.

Basándose en una correlación de los valores de la Tabla V, se llevó a cabo un ensayo de envejecimiento sobre otras resinas adicionales dentro del alcance de esta invención, a lo largo de un período de 72 horas a 50°C. Los resultados fueron los siguientes:

15

TABLA VI

20

25

Muestra	Resina del Ejemplo Nº	Viscosidad Inicial *	Viscosidad Final *	% de la Viscosidad Inicial Retenida.	% estimado de la resistencia en Húmedo Original Retenida.
A.	1	70	50	71	85
B.	5	10	10	100	100
C.	7	16	15	94	97
D.	17	2,700	2,000	74	87
E.	34	30	36	120	100 +
F.	45	5	5	100	100
G.	48	85	65	76	88
H.	49	12	10	83	91

\* medida en centipoises en un Viscosímetro Brookfiel a 25°C.

30

27 JUN 1967

411997



1                    10. Recirculación de desperdicios de papel y recuperación de recortes.

5                    La mayoría de las resinas de resistencia en húmedo aumentan las dificultades consiguientes a la recirculación de desperdicios de papel y recuperación de recortes. Se definen como recortes al papel que ha sido descartado durante el proceso de su manufactura, lo que incluye bordes y extremos de rollos, papeles defectuosos, etc. Dado que estos recortes constituyen en general aproximadamente 10 por ciento de la producción, su recuperación tiene importancia. La recuperación (reconversión en pasta) del papel tratado para resistencia en húmedo, se vuelve difícil por la presencia de las resinas, las cuales no se degradan fácilmente. Es ventajoso, por lo tanto, utilizar una resina que pueda degradarse durante la recuperación de recortes sin sacrificio de la resistencia en húmedo.

10

15

20                    Los recortes de papel tratado con resinas de resistencia en húmedo de acuerdo con la presente invención son más fáciles de recuperar (reconvertirlos en pasta) que los recortes de papel tratado con otras resinas de resistencia en húmedo tales como, por ejemplo, las que corresponden a las patentes de invención estadounidense Nos. 2.926.116 y 2.926.154. En un ensayo en fábrica se encontró que el papel que contenía la resina del Ejemplo 22 con una adición de 0,5 a 0,6 por ciento y 40 por ciento de actividad, se reconvertía fácilmente en pasta en una máquina hidra a una temperatura de 21-32°C. Se cree que ello obedece primordialmente a la menor velocidad de polimerización de las resinas de la presente invención. Así, cuando los recortes tratados con las resinas de la presente invención se vuel-

25

30



411997

1 ven a transformar en pasta, las resinas están todavía poli-  
merizadas incompletamente y por lo tanto se degradan con -  
mayor facilidad. La polimerización de la resina se comple-  
ta bajo envejecimiento moderado, y por lo tanto queda ter-  
5 minada en el momento en que se utiliza en papel. En contras-  
te, la polimerización de las resinas de las patentes mencio-  
nadas anteriormente queda completada tan pronto se produce  
el rollo. La presencia de papel tratado con resina que no  
se degrada, puede atascar la máquina, provocando una deten-  
10 ción del trabajo hasta que se la retira mecánicamente. Tro-  
zos pequeños de dicho papel que pudieran quedar pueden pro-  
vocar defectos en el papel terminado.

Otro factor que contribuye a la más fácil recupera-  
ción de los recortes cuando se utiliza la resina de la pre-  
15 sente invención, es que tienen un grado menor de autoapres-  
to. Es decir que las resinas de acuerdo con la presente in-  
vención imparten al papel un grado menor de repulsión al -  
agua que las que corresponden a las patentes de invención  
estadounidenses Nos. 2.926.116 y 2.926.154. En consecuencia,  
20 los recortes tienen mayor absorción para el agua y se re-  
convierten en pasta más fácilmente. Adicionalmente, esta -  
propiedad elimina, en parte, la necesidad de añadir a la -  
pasta un agente de rehumectación para aumentar la absorción  
del agua cuando ello es necesario, tal como ocurre en la -  
25 fabricación de toallas de papel.

También es más fácil recuperar los desperdicios de  
papel que contiene las resinas de resistencia en húmedo de  
la presente invención. Aún cuando estén totalmente polime-  
rizadas, las resinas de la presente invención son más fá-  
ciles de degradar en el proceso de reconversión en pasta  
30

411997



1 que las resinas conocidas hasta ahora. Las resinas de re-  
sistencia en húmedo del tipo melamina, por ejemplo, si se  
utilizan en cantidades de 1 a 3 por ciento, no pueden rom-  
perse en el proceso de preparación de la pasta con desper-  
dicios de papel. El papel tratado con esas resinas debe re-  
5 tirarse mecánicamente y no se puede recircular. Las propie-  
dades de menor autoapresto del papel tratado con las resi-  
nas de resistencia en húmedo de la presente invención con-  
tribuyen también a la facilidad de volverlo a transformar  
en pasta.

10 En resumen, la Patente de Invención que se solicita  
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de una resina,  
útil para la producción de papel con mayor resistencia en  
15 húmedo que comprende:

- A. Hacer reaccionar en presencia de una cantidad de  
agua al menos suficiente para formar una suspensión
- I. Un componente seleccionado entre al menos uno de  
los grupos consistentes en
  - 20 a) ácidos dicarboxílicos saturados que tienen de 4 a  
12 átomos de carbono;
  - b) ácidos dicarboxílicos insaturados no descarboxíla-  
bles que tienen de 5 a 12 átomos de carbono;
  - 25 c) ácidos tricarboxílicos saturados e insaturados no  
descarboxilables que tienen de 6 a 12 átomos de car-  
bono;
  - d) mono- y di-ésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos dicar-  
boxílicos saturados e insaturados que tienen de 2 a  
12 átomos de carbono;
  - e) mono y di-ésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos tricar



411997



1                   boxílicos saturados e insaturados que tienen de 6 a  
                  10 átomos de carbono; y

f) anhídridos de ácidos dicarboxílicos saturados e in-  
saturados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono; con

5                   III. Al menos una poliamina medular, presente a razón de  
                  aproximadamente 0,66 hasta aproximadamente 0,99 mo-  
                  les por mol del componente anterior, que puede ser  
                  de cadena lineal o ramificada, y que contiene al me-  
                  nos dos grupos amino primarios y al menos un grupo  
                  amino secundario o terciario, con la salvedad de que

10                   si dicho componente tiene 10 o más átomos de carbono  
                  no se hallan presentes más de 0,90 moles de la polia-  
                  mina medular, para formar una poliamina base que tie-  
                  ne grupos carboxilo libres;

                  a una temperatura comprendida entre aproximadamente

15                   80°C y aproximadamente 240°C y durante un período de  
                  tiempo de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente  
                  6 horas, con las salvedades de que si se utiliza un  
                  éster del ácido oxálico, la temperatura es desde apro-  
                  ximadamente 15 hasta aproximadamente 25°C y el tiempo

20                   es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20  
                  horas, si se utiliza un éster del ácido malónico la  
                  temperatura es desde aproximadamente 80° hasta apro-  
                  ximadamente 160°C, si se utiliza un ácido que contie-  
                  ne cinco átomos de carbono, la temperatura es desde

25                   aproximadamente 80° hasta aproximadamente 175°C, si se  
                  utiliza ácido málico la temperatura es desde aproxi-  
                  madamente 80° hasta aproximadamente 155°C, y si se uti-  
                  liza un diéster la temperatura es desde aproximadamen-  
                  te 80 hasta aproximadamente la temperatura de reflujo  
                  de la mezcla de poliamida base, agua y alcohol que se

30



41 1997 27 JUN 1997



- 1 forma como subproducto, o la temperatura a que se degrada la poliamida base, según cual sea la más baja de ellas;
- B. Opcionalmente, eliminar toda el agua, alcohol o mezcla de agua y alcohol que se halle presente;
- 5 C. Hacer reaccionar la poliamina base con al menos una poliamina de terminación, presente en una proporción al menos suficiente para saturar todos los grupos carboxilo libres restantes en la poliamida base, que puede ser de cadena ramificada o lineal, y que contiene solamente un grupo amino primario y al menos un grupo amino secundario o terciario,
- 10 para formar una base terminada, a una temperatura entre aproximadamente 80°C y aproximadamente 180°C durante un tiempo de desde aproximadamente 15 minutos hasta aproximadamente 3 horas, con las salvedades de que si se utiliza un éster del ácido oxálico la temperatura es desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90°C, si se utiliza un
- 15 éster del ácido malónico la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 100°C, si se utiliza un ácido que contiene cinco átomos de carbono la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 170°C
- 20 y si se utiliza ácido málico la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 120°C;
- D. Agregar agua a la base terminada en una proporción al menos suficiente para obtener una solución uniforme;
- E. Hacer reaccionar la solución de base terminada con un pro-
- 25 longador de cadena, presente en cantidades aproximadamente equimolares con respecto a la base terminada, seleccionado entre al menos uno del grupo consistente en dihaluro de alquilo, dihaluro de éteralquílico, bis-(alquilhaluro) de fenilo, y dihaluro de fenilalquilo, todos los cuales contienen de uno a doce átomos de carbono, para formar una so-
- 30



411997



- 1           lución de base prolongada, a una temperatura de desde apro-  
ximadamente 80°C hasta aproximadamente 120°C durante un tiem-  
po de desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente  
tres horas, con la salvedad de que si se utiliza un éster  
del ácido oxálico, la temperatura es desde aproximadamente  
5           70 hasta aproximadamente 90°C, y si se utiliza un éster del  
ácido malónico la temperatura es desde aproximadamente 80 a  
aproximadamente 100°C.
- F. Agregar agua a la base prolongada en proporción dependien-  
te de la concentración que se desea en el producto final;
- 10          G. Hacer reaccionar la solución de base prolongada con un agen-  
te epoxidante, presente en una proporción de aproximadamen-  
te 0,6 hasta aproximadamente 1,5 moles por grupo amino se-  
cundario o terciario sin reaccionar remanente en la base pro-  
longada, con la salvedad de que la cantidad de agente epoxi-  
15          dante no se encuentre en exceso suficiente como para reducir  
el pH del medio de reacción por debajo de aproximadamente  
5,0, seleccionado entre al menos uno del grupo consistente  
en epihalohidrinas y epihalohidrinas alquil-sustituidas; en  
un intervalo de temperatura de aproximadamente 40°C hasta  
20          aproximadamente 90°C durante un tiempo de desde aproxima-  
damente 20 minutos hasta aproximadamente 15 horas para formar  
una resina terminada, con la salvedad de que si se utiliza  
un éster del ácido oxálico la temperatura es desde aproxima-  
25          damente 40 hasta aproximadamente 70°C y, opcionalmente.
- H. preparar una solución de resina agregando agua en canti-  
dad suficiente para reducir la concentración de material ac-  
tivo al nivel deseado y un ácido en cantidad suficiente para  
reducir el pH de la solución de resina a un valor entre apro-  
30          ximadamente 1,0 y aproximadamente 5,5.



411997



1

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, que comprende:

5

10

15

20

25

30

A. Hacer reaccionar un componente seleccionado entre al menos uno del grupo consistente en diésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, y diésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos tricarboxílicos saturados e insaturados que tienen de 6 a 10 átomos de carbono; con al menos una poliamina medular, presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente 0,66 y aproximadamente 0,99 moles por mol del componente, que puede ser de cadena ramificada o lineal, y que contiene al menos dos grupos amino primarios y al menos un grupo amino secundario o terciario, con la salvedad de que si el componente tiene 10 o más átomos de carbono, están presentes no más de 0,90 moles de la poliamina medular, para formar una mezcla de una poliamida base que tiene grupos carboxilo libres y un alcohol como subproducto, a una temperatura de desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamente la temperatura de reflujo de la mezcla de poliamida base y alcohol o la temperatura en que se degrada la poliamida base, según cual sea menor, durante un tiempo de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 6 horas, con la salvedad de que si se utiliza un éster de ácido oxálico la temperatura es desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 25°C y el tiempo es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 20 horas, si se utiliza un éster del ácido malónico la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 160°C, y si se utiliza el éster de un ácido que contiene cinco átomos de carbono, la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 150°C;

411997



- 1 B. Hacer reaccionar la mezcla de poliamida base y alcohol  
con al menos una poliamina de terminación, presente en  
una cantidad al menos suficiente para saturar todos los  
grupos carboxilo libres restantes en la poliamida base,  
que puede ser de cadena ramificada o lineal, y que con-  
5 tiene solamente un grupo amino primario y al menos un  
grupo amino secundario o terciario, para formar una mezcla  
de base terminada y alcohol, a una temperatura de desde  
aproximadamente 80°C hasta aproximadamente la temperatura  
de reflujo de la mezcla de base terminada y alcohol o la  
10 temperatura a la que se degrada la base terminada, según  
cual sea menor, durante un tiempo desde aproximadamente 15  
minutos hasta aproximadamente 3 horas, con la salvedad de  
que si se utiliza un éster del ácido oxálico, la temperatura  
es desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90°C, si  
15 se utiliza un éster del ácido malónico la temperatura es  
desde aproximadamente 80 hasta aproximadamente 100°C, y si  
se utiliza el éster de un ácido que contiene cinco átomos  
de carbono, la temperatura es desde aproximadamente 80 has-  
ta aproximadamente 100°C;
- 20 C. Agregar agua a la mezcla de base terminada y alcohol en una  
proporción al menos suficiente para obtener una solución  
uniforme;
- D. Hacer reaccionar la solución de base terminada, alcohol y  
25 agua con un prolongador de cadena, presente en cantidades  
aproximadamente equimoleculares con respecto a la base ter-  
minada, seleccionado entre al menos uno del grupo consisten-  
te en dihaluro de alquilo, dihaluro de éter alquílico, bis-  
(alquilhaluro) de fenilo y dihaluro de fenilalquilo, conte-  
niendo todos de uno a doce átomos de carbono, para formar  
30 una solución de base prolongada, alcohol y agua, a una tem-



411997



1 temperatura de desde aproximadamente 80°C hasta aproximadamen-  
te la temperatura reflujo de la solución de base prolongada,  
alcohol y agua o la temperatura en que se degrada la base pro-  
longada, según cual de ellas sea menor, durante un tiempo de  
5 desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 3 horas,  
con la advertencia de que si se utiliza un éster de ácido  
oxálico, la temperatura es desde aproximadamente 70 hasta  
aproximadamente 90°C, si se utiliza un éster del ácido maló-  
nico la temperatura es desde aproximadamente 80 hasta apro-  
ximadamente 100°C, y si se utiliza el éster de un ácido que  
10 contiene cinco átomos de carbono, la temperatura es desde  
aproximadamente 80 hasta aproximadamente 100°C.

- E. Agregar agua a la solución de base prolongada, alcohol y agua  
en cantidad que depende de la concentración deseada en el  
producto final;
- 15 F. Hacer reaccionar la solución de base prolongada, alcohol y  
agua con un agente epoxidante, presente en una proporción  
de aproximadamente 0,6 hasta aproximadamente 1,5 moles por  
grupo amino secundario o terciario sin reaccionar restante  
en la base prolongada, con la salvedad de que la cantidad de  
20 agente epoxidante no esté en exceso suficiente como para re-  
ducir el pH del medio de reacción por debajo de aproxima-  
mente 5,0, seleccionado entre al menos uno del grupo consis-  
tente en epihalohidrinas y epihalohidrinas alquil-sustituí-  
das; en un intervalo de temperaturas desde aproximadamente  
25 40°C hasta aproximadamente 90°C durante un tiempo de desde  
aproximadamente 20 minutos hasta aproximadamente 15 horas pa-  
ra formar una resina terminada, con la salvedad de que si se  
utiliza un éster del ácido oxálico la temperatura es desde  
aproximadamente 40 hasta aproximadamente 70°C.

30

3. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación



411997



1 1 en el cual la resina se halla presente a razón de 70 partes en peso y el agua se halla presente a razón de al menos 30 partes en peso.

5 4. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3 en el cual el primer componente se selecciona entre al menos uno de los grupos consistentes en: ácidos dicarboxílicos saturados que tienen de 4 a 10 átomos de carbono; mono y di-ésteres de alquilo  $C_{1-12}$  de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados que tienen de 2 a 10 átomos de carbono, y anhídridos de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados que tienen 4 ó 5 átomos de carbono.

10 5. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual el componente se selecciona entre al menos uno del grupo consistente en: oxalato dietílico; malonato dietílico; ácido succínico, anhídrido succínico; succinato dietílico; succinato monometílico; anhídrido maleico; ácido D.L-málico; ácido diglicólico; ácido glutárico, anhídrido glutárico; glutarato dimetílico; ácido itacónico; ácido adípico; adipato monometílico; ácido pimélico, ácido subérico, ácido aze-laico y ácido sebácico.

20 6. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 5, en el cual el componente es ácido adípico.

7. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 5, en el cual el componente es glutarato de metilo.

25 8. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual la poliamina medular se selecciona entre al menos una del grupo consistente en dietilentriamina primaria y secundaria; tetraetilenpentamina primaria y secundaria; bis-(aminopropil)metilamina primaria y terciaria; pentaetilenhexamina primaria y secundaria y trietilentetramina primaria y secundaria.

30



411997



1

9. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 8, en el cual la poliamina medular es dietilentriamina primaria y secundaria.

5

10. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual la poliamina de terminación se selecciona entre al menos una del grupo consistente en: dimetilaminopropilamina primaria y terciaria; y aminoetiletanolamina primaria y secundaria.

10

11. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 10 en el cual la poliamina de terminación es dimetilaminopropilamina primaria o terciaria.

15

12. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual el prolongador de cadena se selecciona entre al menos uno del grupo consistente en: dibromuro de metileno; dibromuro de etileno; diyoduro de metileno; éter dicloroetílico; éter dicloroisopropílico y dicloruro de triglicol.

20

13. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 12, en el cual el prolongador de cadena es éter dicloroetílico.

14. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual el agente epoxidante es una epihalohidrina.

15. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 14, en el cual el agente epoxidante es epiclorhidrina.

25

16. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual el componente primario es ácido adípico, la poliamina medular es dietilentriamina primaria ó secundaria, la amina de terminación es dimetilaminopropilamina primaria ó terciaria, el prolongador de cadena es éter dicloroetílico y el agente epoxidante es epiclorhidrina.

30

17. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación

A handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a stylized, possibly illegible, scribble.

411997



1 3, en el cual el componente es glutarato de metilo, la poliamina medular es dietilentriamina primaria ó secundaria, la amina de terminación es dimetilaminopropilamina primaria ó terciaria, el prolongador de cadena es éter dicloroetílico y el agente epoxidante es epiclorhidrina.

5 18. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual la poliamina medular se halla presente en una proporción de aproximadamente 0,75 hasta aproximadamente 0,95 moles.

10 19. Un procedimiento de acuerdo con la Reivindicación 3, en el cual el agente epoxidante se halla presente en una proporción de aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 1,4 molés.

15 20. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UNA RESINA, UTIL PARA LA PRODUCCION DE PAPEL CON MAYOR RESISTENCIA EN HUMEDO.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de cincuenta y cinco páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 febrero 1.973.

BERNARDO UNGRIA

p.p.

25

30

