

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presentación y según el contenido de la memoria a junta.

ES 21 22

NUMERO	474.217
FECHA DE PRESENTACION	14 OCTUBRE 1978

A1

20 FEB. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
758.894	13 Enero 1977	U.S.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G	465.860

54 TITULO DE LA INVENCION

**"Método de preparar composiciones que contienen oligómeros amino-
lisados"**

71 SOLICITANTE (S)

ROHM AND HAAS COMPANY

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A.

72 INVENTOR (ES)

William David Emmons y Travis Edward Stevens

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curall Suñol

U.S. Serial 758.894 - Case 76-53-SPA (division.)
EX-OB-II

BAD ORIGINAL

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de ROHM AND HAAS COMPANY, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en Independence Mall West, Filadelfia, U.S.A., por "Método de preparar composiciones que contienen oligómeros aminolizados", con prioridad de la solicitud norteamericana 758.894 de fecha 13 Enero 1977.

MEMORIA DESCRIPTIVA

10. Esta invención se refiere a la preparación de composiciones que comprenden ciertos polímeros oligoméricos aminolizados y poliepóxidos. - - - - -

15. Los inventores han hallado que los productos de aminólisis son, según la invención, de una excepcional versatilidad con respecto a su capacidad de adaptación al uso en los sistemas de recubrimiento y adhesivos basados en resinas epoxi. Estos productos de aminólisis de los oligómeros (met)acrílicos pueden utilizarse muy eficazmente como agente de curado en sistemas disolventes orgánicos, así como en sistemas acuosos, y producen unas películas, recubrimientos e

impregnantes de resina epoxi notablemente resistentes. - - -

- Según la invención se provee un método de preparar composiciones que contengan oligómeros aminolizados, que se obtienen haciendo reaccionar una poliamina, en la que los grupos amina están fijados a átomos de carbono alifáticos, con un oligómero que tiene un peso molecular medio numérico de 600 a 10.000 y que contiene unidades derivadas de por lo menos un acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo, y opcionalmente uno o más otros compuestos etilénicamente insaturados, de modo que se introduzca en la cadena del oligómero unidades acrilamida y/o metacrilamida substituidas con N-amino-hidrocarbilo alifático, eligiéndose la poliamina entre entilendiamina, dietilentriammina, trietilentetramina, tetraetilpentamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, 4,4'-metilbis(ciclohexilamina), bis-(aminometil)ciclohexano, tris-(aminoetil)amina, propilendiamina, dipropilentriammina, tripropilentetramina, tetrapropilpentamina, isoforondiamina (es decir, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano), 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiamina, 1,3-butilendiamina, 1,4-butilendiamina y di(3-aminopropil)amina, caracterizado por incorporar conjuntamente el producto de aminólisis obtenido y un poliepóxido formador de resina en proporciones relativas tales que se provean de 25 a 75 equivalentes amina en peso y de 75 a 25 equivalentes de grupo epóxido en peso. - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

La aminólisis introduce un grupo que contiene ami-

na enlazado a través de un enlace amido con el "esqueleto" o cadena de átomos de carbono del oligómero por substitución del grupo éster de las unidades acrilato o metacrilato en el oligómero. La estructura específica y el número de grupos amina en el oligómero depende obviamente de la amina alifática particular y de la cantidad que se utilice de la misma en la reacción de aminólisis. El grado de aminólisis puede ser completo, es decir que pueden hallarse reaccionados todos los grupos éster de las unidades acrilato o metacrilato (especialmente en co-oligómeros que contengan otras unidades que no tengan grupos éster, tales como estireno y estileno) o puede ser parcial, especialmente en oligómeros cuyas unidades sean, en su totalidad o en gran parte, unidades éster acrílico o metacrílico. - - - - -

15. El grado de aminólisis es, en general, controlado, como se expone posteriormente, por limitación de la proporción relativa de poliamina con respecto al número de unidades acrilato y/o metacrilato del oligómero. En los productos de aminólisis de los oligómeros, predominantemente o exclusivamente de ésteres acrílicos o metacrílicos, destinados al uso como agentes de curado en composiciones de recubrimiento de resina epoxi de sistemas del tipo disolvente acuoso u orgánico, la proporción preferida de substitución amino-amida tiene una media de 2 a 5 de tales unidades, expresada en términos de moles de poliamina alifática por peso molecular medio numérico de la cadena de oligómero. Según las condiciones

20.

25.

que rodeen o que acompañen la reacción de aminólisis, ésta puede estar acompañada por hidrólisis de una proporción relativamente menor de las unidades éster para formar grupos carboxilo que pueden ser neutralizados por una porción del reactivo poliamina. Esta hidrólisis puede ser deseable en algunos sistemas acuosos para favorecer la acción dispersante de los componentes del sistema de recubrimiento. - - - - -

Los productos producidos por la aminólisis descrita posteriormente incluyen desde los oligómeros solubles en agua hasta los oligómeros fácilmente dispersables en agua que contienen una proporción limitada de grupos amino-amida que proporcionan la funcionalidad amina capaz de reaccionar con una resina epoxi para curarla, al tiempo que evitan introducir, en la resina curada oligómero/epoxi, un excesivo número de grupos o enlaces sensibles al agua, por lo que pueden obtenerse películas de recubrimiento y adhesivas que tienen propiedades duraderas y resistentes a la intemperie. Sorprendentemente, los productos de aminólisis descritos aquí tienen, en general, tales compatibilidades mutuas que pueden servir de agente de curado para una resina epoxi en un medio disolvente orgánico, así como para tal resina en un sistema acuoso. La resina mixta oligómero/epoxi puede hacerse servir así en un sistema diluible en disolventes orgánicos o proporcionar un sistema diluible con agua. Una ventaja sobresaliente de los productos de aminólisis descritos aquí reside en el hecho de que es innecesario neutralizarlos con un ácido

para convertir los grupos amina libres a la forma de sal de ácido, a fin de hacerlos adecuados ya sea en un sistema diluible en disolventes orgánicos ya sea en un sistema acuoso.

Los oligómeros que deben aminolizarse pueden ser

5. cualquier polímero de adición de bajo peso molecular que con tenga unidades de metacrilato de alquilo, de acrilato de alquilo o de ambos y que tenga un peso molecular medio numérico (M_n) de 600 a 10.000. Preferentemente el peso molecular de los oligómeros es de 1.000 a 5.000. Los oligómeros pueden
10. prepararse por polimerización aniónica o por medio de sistemas iniciadores de radicales libres. Tanto estos oligómeros de partida como el proceso aniónico y el de radicales libres para prepararlos son conocidos. - - - - -

15. Un material de partida oligomérico preferido es un homopolímero o copolímero, polimerizado aniónicamente, de uno o más ésteres de ácido metacrílico que tienen un peso molecular medio numérico del orden o gama dada anteriormente. En el caso de los homooligómeros, son adecuados los obtenidos de un metacrilato de alquilo (C_1-C_4). En el caso de los
20. cooligómeros de metacrilato, es en general deseable que el metacrilato de metilo o un metacrilato de alquilo (C_2-C_4) sea el componente principal (más del 50% en peso) del cooligómero y que el resto de las unidades de cooligómero sea metacrilato(s) de alquilo en que el grupo alquilo es etilo o
25. superior cuando el metacrilato de metilo es el componente principal; o metacrilato(s) de alquilo que tenga(n) una lon-

gitud mayor que el metacrilato de etilo, propilo o butilo, si uno de estos es el componente principal. Opcionalmente, en el último caso, pueda incluirse una pequeña cantidad de metacrilato de metilo. - - - - -

5. La polimerización aniónica del éster o de los ésteres de metacrilato se realiza en presencia de un anión alcóxido, como catalizador, y de un alcohol, como agente de regulación de la cadena. El medio de reacción puede contener también, si se desea, un disolvente orgánico inerte, tal como
10. benceno, xileno o tolueno. Son ejemplos de alcóxidos el metóxido, etóxido o t-butóxido, sodícos o potásicos. La relación molar del alcohol regulador de la cadena respecto a la carga monomérica total es, en general, de unos 1:4 a 1:50. La temperatura de la reacción puede ser del orden de unos 40°C a
15. 130°C. La cantidad de alcóxido puede ser de unos 0,4 a unos 4 moles por ciento. Los homopolímeros y copolímeros de metacrilato de alquilo polimerizados aniónicamente se revelan en la patente británica 1.393.273 y pueden prepararse adecuados oligómeros de éster de metacrilato, a aminolisar según la
20. presente invención, por cualquiera de los métodos revelados en dicha patente, que se cita a título de referencia. - - -

25. Son también oligómeros de partida adecuados para la aminólisis por medio del procedimiento descrito posteriormente los oligómeros análogos de homo- o copolímeros polimerizados aniónicamente de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico. La patente británica 1.431.446 revela tales oligómeros

ros y su preparación. La exposición de los oligómeros de acrilato de alquilo y de los distintos procesos para prepararlos existente en la patente británica 1.431.446 se cita aquí como referencia. - - - - -

5. Los oligómeros pueden contener unidades de monómeros distintos de los ésteres de ácido acrílico o metacrílico, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, viniltolueno o estileno. Preferentemente, tales oligómeros se preparan utilizando un iniciador de radicales libres conjuntamente con agentes convencionales de regulación de la cadena, tales como mercaptanos, cloruro de metileno o bromotri-
10. clorometano. Los polímeros de bajo peso molecular que tienen el peso molecular medio numérico en las gamas especificadas anteriormente se obtienen utilizando una gran proporción de
15. iniciador de radicales libres y/o de agentes de regulación de la cadena. - - - - -

- Preferentemente, los oligómeros de partida contienen por lo menos 35 moles por ciento de unidades de por lo menos un metacrilato y/o acrilato de alquilo (C_1-C_8), por
20. ejemplo 100 moles por ciento de tal metacrilato, especialmente metacrilato de metilo. - - - - -

- El oligómero aminolizado comprende un producto de reacción de por lo menos una de las aminas indicadas a continuación con un oligómero que tiene un peso molecular medio numérico de 600 a 10.000 y que contiene unidades derivadas
25.

de por lo menos un acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo y, opcionalmente, uno o más compuestos diferentes etilénicamente insaturados. - - - - -

- Las poliaminas son etilendiamina, dietilentriam-
5. na, trisilantetramina, tetrastilantpentamina, pentametilen-
diamina, hexametilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilen-
diamina, 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), bis-(aminometil)ci-
clohexano, tris-(aminometil)amina, propilendiamina, dipropi-
lentríammina, tripropilantetramina, tetrapropilantpentamina,
10. isofoforondiamina (es decir, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trime-
tilciclohexano); 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiamina;
1,3-butilendiamina, 1,4-butilendiamina y/o di(3-aminopropil)
amina. - - - - -

- La reacción entre el oligómero acrilato o metacri-
lato y la poliamina se realiza por calentamiento de una me-
15. zcla del oligómero y de la poliamina, preferentemente con un
catalizador en la mezcla. Si la mezcla, cuando está caliente,
es líquida, no es necesario el uso de disolvente pero en ge-
neral es útil un disolvente inerte (no reactivo bajo las con-
20. diciones de aminólisis). Los ejemplos de tales disolventes
incluyen hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolu-
eno y xileno, alcoholes, tales como etanol e isopropanol, al-
coholes de éter, tales como etilenglicol y dietilenglicol, y
polioles, tales como etilenglicol, dietilenglicol y hexameti-
25. lenglicol. El disolvente puede eliminarse parcial o completa-
mente por destilación durante la reacción para mantener la

temperatura requerida o para el intercambio de disolventes en el medio de reaccion. - - - - -

5. La temperatura de aminólisis puede ser de unos 50° a 200°C (la reaccion puede realizarse bajo presion con poliaminas volátiles). Cuando el oligómero contiene unidades éster de metacrilato a aminolizar, la temperatura preferida es en general de 120° a 160°C. Cuando el oligómero contiene unidades éster de acrilato a aminolizar, la temperatura preferida es en general del orden de unos 100° a 125°C. - - - - -

10. Los catalizadores que pueden utilizarse incluyen los alcóxidos metálicos (metóxido sódico, t-butóxido potásico, etc.), los hidróxidos metálicos (hidróxido sódico o potásico, etc.), los alcoholes y los polioles (que incluyen agua), los materiales ácidos (incluyendo sales amónicas de ácidos tales como cloruro amónico) y los catalizadores bifuncionales tales como 2-hidroxipiridina. La proporción de catalizador, cuando se usa, es de 0,1 a 20 moles por ciento (o más, cuando se utiliza alcohol o poliol para que sirva tanto de disolvente como de catalizador), basándose en la poliamina.

20. El curso de la reaccion puede ser seguido por el descenso del título de amina de la mezcla de reaccion o por la desaparición de la polialquilenammina. - - - - -

Acabada la reaccion, puede añadirse agua o cualquier otro disolvente elegido, para diluir la mezcla de reac

ción para el envasado. - - - - -

- Los productos de aminólisis oligomérica descritos anteriormente y, particularmente, los que contienen grupos sal así como las unidades amida N-aminosustituidas, son utilizables como adhesivo de pigmentos para composiciones de recubrimiento tales como composiciones de estampado y de tejido de textiles. Típicamente, tales composiciones de recubrimiento incluirán el adhesivo, pigmento y un agente dispersante en líquidos. También pueden incluir otros materiales empleados comúnmente en tales composiciones, tales como pigmentos extensores, agentes de ajuste de la viscosidad, conservantes y similares. - - - - -
- 5.
- 10.

- Pueden prepararse productos de aminólisis que contienen de 0,5 a 10 meq. de amina por gramo de oligómero con o sin de 0,25 a 5 meq. de COOH por gramo, siendo el último en forma de una sal de la poliamina utilizada, a partir de los oligómeros de bajo peso molecular por aminólisis con una poliamina sin el alto crecimiento de viscosidad o gelación que tendría lugar en la aminólisis con poliaminas de polímeros convencionales de alto peso molecular de un éster de acrilato o un éster de metacrilato. Además, los grupos extremos de los polímeros sometidos a aminólisis son más reactivos que los grupos posicionados internamente y en los oligómeros los grupos extremos se hallan presentes en mayor proporción que en los polímeros de alto peso molecular. Este factor facilita la preparación del oligómero amino-amida sin
- 15.
- 20.
- 25.

- gelación o excesivo crecimiento de la viscosidad y sin necesidad de utilizar grandes excesos de poliamina para evitar tal crecimiento, con la dificultad concomitante de limitar el grado de aminólisis. Los oligómeros de éster acrílico o de éster metacrílico aniónicamente producidos son químicamente peculiares en cuanto a constitución estructural; además, pueden prepararse sin recurrir al uso de agentes de transferencia de cadena, que generan olores, tales como los mercaptanos, para obtener el necesario bajo peso molecular. - - -
- 5.
10. Los productos de aminólisis formados a partir de los oligómeros, especialmente los que contienen los grupos carboxilo en forma de sal de amina, son fácilmente dispersables en agua y pueden utilizarse en medios neutros o alcalinos de modo que, para la formulación de recubrimientos basados en resinas epoxi, puede evitarse el uso de ácidos fuertes, ya sea inorgánicos u orgánicos, a fin de hacer que el polímero que contiene amina sea soluble en agua por conversión de los grupos amina básicos a la forma sal de ácido. Dado que, en el recubrimiento con sistemas acuosos es innecesario el uso de ácidos fuertes, tales como ácido clorhídrico, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a sustratos metálicos, tales como de acero, hierro dulce, etc., sin hallar problemas de oxidación o de corrosión. Además, los sistemas alcalinos preparados según la presente invención tolerarán los pigmentos reactivos, tales como el óxido de zinc, que son frecuentemente deseables para una máxima resistencia
- 15.
- 20.
- 25.

a la corrosión. - - - - -

5. Como se ha indicado anteriormente, los oligómeros aminolizados son especialmente útiles en la preparación de composiciones de recubrimiento y adhesivas basadas en resinas epoxi en que el oligómero sirve de agente de curado. - -

10. Cuando en el medio disolvente en que se efectúa la aminólisis del oligómero de éster acrílico o metacrílico se halla presente agua, la aminólisis de las unidades de éster acrílico es acompañada por la hidrólisis de una proporción de las unidades éster, introduciendo por ello unidades de ácido acrílico o de ácido metacrílico. Alternativamente, la aminólisis en un medio no acuoso puede ser seguida por la hidrólisis en un medio acuoso, para introducir grupos carboxilo en el oligómero aminolizado. Tales unidades de ácido son
15. neutralizadas por una porción de la poliamina para formar unidades de sal interna (o Zwitterion) en los oligómeros aminolizados junto con las unidades amida N-aminohidroxicarbil-substituidas. La presencia de tales unidades sal favorece la solubilidad en agua o la dispersabilidad en agua del oligóme
20. ro aminolizado, de modo que puede haber una proporción inferior de unidades amido para obtener un grado dado de dispersabilidad en agua en el producto de aminólisis. La presencia de tales unidades sal mejora también la capacidad del produc
25. to para actuar como agente dispersante, cuando la composición de recubrimiento o adhesiva comprende una carga o pigmento que debe dispersarse en la composición. La proporción

relativa entre unidades amino-amida y unidades sal en un producto de aminólisis preparado según la presente invención guarda, en general, una relación de pesos de 50:1 a 1:1.

5. Así, en una realización específica de la invención, el oligómero que tiene un peso molecular medio numérico de entre 600 y 10.000 tiene una media de 0,5 a 10 miliequivalentes de amina por gramo (meq. amina/g) y opcionalmente de 0,25 a 5 meq. de COOH/gramo, siendo el carboxilo, cuando está presente, en forma de una sal de la poliamina utilizada en la aminólisis.
10. Cuando el oligómero de éster acrílico o de éster metacrílico es un cooligómero en el que hay presente una proporción substancial de comonomero no éster hidrófobo, por ejemplo de 20% a 90% o más del monómero no éster, es en general deseable incluir cantidades substanciales, por ejemplo de unos 5% a 35% en peso, de un comonomero ácido en la mezcla de monómeros utilizada en la formación del cooligómero, por ejemplo por copolimerización de radicales libres. En este caso, no es necesario efectuar la aminólisis en un medio acuoso o seguiría de una etapa de hidrólisis en un medio acuoso para obtener un producto de aminólisis que tenga al mismo tiempo unidades amino-amida y unidades sal de los tipos mencionados anteriormente y en las proporciones indicadas en el párrafo inmediatamente anterior. Cuando el oligómero que se aminoliza contiene unidades de éster de metilo, por ejemplo acrilato de metilo o metacrilato de metilo, tiene lugar transmetilación, tanto si la aminólisis se efectúa en un medio
- 15.
- 20.
- 25.

acuoso como en un medio no acuoso, de modo que algunas unidades de éster de metilo del oligómero se conviertan en unidades ácido, por ejemplo unidades de ácido acrílico o ácido metacrílico. - - - - -

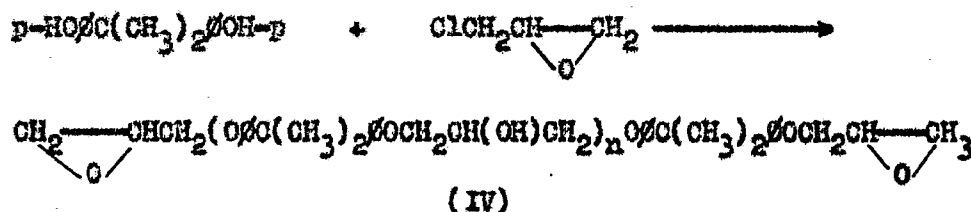
- 5. Las composiciones preparadas según esta invención como composiciones adhesivas y de recubrimiento, a base de resinas epoxi, o en tales composiciones, tanto utilizando vehículos acuosos como no acuosos. Las resinas epoxi que pueden curarse por medio de los productos de aminólisis anteriores son los poliepóxidos que forman resinas y que en general pueden definirse como los que contienen por lo menos dos grupos epoxi en que el oxígeno está fijado a átomos de carbono contiguos conectados conjuntamente en una cadena por un solo enlace de valencia. Estos grupos epoxi pueden denominarse grupos "vec-epoxi". Los poliepóxidos preferidos son los que contienen un grupo epoxi terminal de la fórmula: - - - - -
- 10.
- 15.



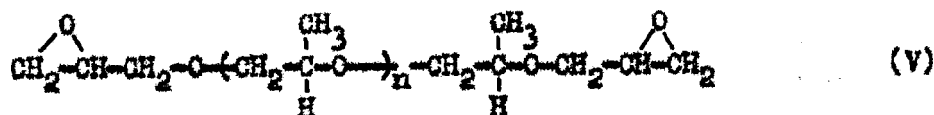
- 20. Estos poliepóxidos preferidos que forman resinas pueden denominarse "resinas etoxilina" y son definidos más particularmente como compuestos orgánicos libres de grupos funcionales distintos de los grupos hidroxilo y epoxi que contienen por lo menos dos grupos vec-epoxi en que el oxígeno está fijado a átomos de carbono contiguos y con un solo enlace y que tienen un peso molecular del orden de unos 250 a 5.000. Los po-

5. Los poliepóxidos que tienen equivalencias epoxi de 100 a 1.025 han demostrado tener en general compatibilidad satisfactoria con los productos de aminólisis oligomérica definidos aquí. Los que tienen equivalencias epoxi mayores, de hasta unos 1.500 o superiores, no son en general compatibles pero pueden utilizarse cuando se toman medidas especiales en cuanto a la elección de los componentes del cooligómero aminolizado, así como en cuanto a sus proporciones respecto al poliepóxido, para proporcionar compatibilidad mutua. Sorprendentemente,
10. los productos de aminólisis que contienen grupos carboxilo (en forma de sal como se ha expuesto anteriormente) no disminuyen seriamente las propiedades de resistencia de las resinas epoxi curadas con los mismos. - - - - -

15. Los poliepóxidos que pueden utilizarse incluyen las "resinas etoxilinas" disponibles bajo las marcas de resinas D.E.R., Epon, o Araldite. Incluyen derivados poliéster de un fenol polihídrico que contiene grupos epoxi y pueden prepararse efectuando una reacción entre epíclorhidrina y un fenol o alcohol polihidroxi, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol y glicerina, o productos de condensación de fenoles con cetonas, por ejemplo bis-(4-dihidroxifenil)-2,2-propano. Por ejemplo, la reacción de epíclorhidrina con bis-(4-hidroxifenil)-2,2-propano puede formularse como sigue: - - - - -
- 20.



en que β es el grupo fenileno y n tiene un valor medio que varía de unos 0 a unos 7. Estas resinas pueden prepararse por medio del método descrito en las patentes US 2.324.483 y 2.444.333 y en las patentes británicas 518.057 y 579.698. Muchas de estas resinas etoxilina se venden bajo la marca de resinas Epon o de resinas Araldite. Los poliepóxidos poliéster de la siguiente estructura (V) son vendidos por Dow Chemical Company bajo la designación D.E.R. 736 (n = 4) y D.E.R. 732 (n = 9):



10. También pueden utilizarse poliepóxidos de la fórmula: - - -



en que y es un número que tiene un valor medio de 2 a 4. La Araldite HD-2 es de este tipo, es líquida a temperatura ambiente y tiene un valor "equivalente epóxido" de 134. También puede utilizarse un diepóxido o triepóxido de glicerol.

15. Estos poliepóxidos alifáticos pueden prepararse de la forma conocida que se describe, por ejemplo, en las patentes US 2.730.427 y 2.752.269. Los poliepóxidos preferidos son los que tienen pesos moleculares medios de unos 250 a 1.000. - -

Son también útiles los poliepóxidos basados en nú-

oleos heterociclicos, tales como hidantofna, como los polie-
 póxidos descritos en las patentes británicas 1.290.728-9 y
 1.304.790 y en las correspondientes patentes US 3.629.263,
 3.631.221 y 3.772.326. Los núcleos de hidantofna pueden pro-
 longarse o acoplarse conjuntamente por medio de un enlace de
 5. puentes de oxialquilenoxi y la resina prolongada resultante
 puede hacerse reaccionar con epiclorhidrina para introducir
 los grupos epoxi terminales. Pueden hallarse poliepoóxidos ba-
 sados en hidantofna bajo la marca Aracast (marca registrada).
 10. Los métodos para prepararlos se revelan en varias patentes,
 de las que son representativas las tres patentes US menciona-
 das. - - - - -

Pueden también utilizarse, como componentes poliepoó-
 xido, copolímeros de adición de acrilato de glicidilo, meta-
 15. crilato de glicidilo, viniléter de glicidilo o vinilsulfuro
 de glicidilo con otros comonomeros monocetilénicamente insatu-
 rados que contienen un grupo de la fórmula $H_2C = C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$, tal co-
 mo un éster de alquilo (C₁-C₁₈) de ácido acrílico o de ácido
 metacrílico, estireno, acetato de vinilo, acrilonitrilo y
 20. cloruro de vinilo. Los copolímeros pueden contener hasta 40%
 en peso de uno o más de los ésteres o éteres de glicidilo y
 contienen preferentemente de unos 10% a 30% en peso de los
 mismos. - - - - -

Puede emplearse cualquier concentración adecuada de
 25. la mezcla del poliepoóxido y del oligómero aminolizado en el
 disolvente, tal como de 1 a 50% en peso. Si hay presente un

pigmento, la concentración total de sólidos en la composición de recubrimiento puede ser de 5 a 75% en peso. La relación de adhesivo de pigmento (utilizando esta última expresión para abarcar el copolímero, el poliepóxido y el oligómero aminolizado) puede ser de 1:20 a 20:1. - - - - -

Los disolventes que pueden emplearse incluyen hidrocarburos, tales como benceno, tolueno, xilenos y naftas aromáticas o mezclas de tales disolventes; ésteres, tales como etil-, butil-, amil-, etoxietil- o metoxietilacetatos, -lactatos o -propionatos; cetonas, tales como acetona, metil isopropilcetona, metilisobutilcetona, isoforona y ciclohexanona; alcoholes, tales como n-butanol, t-butanol, alcohol isopropílico, alcohol n-propílico, alcoholes amfílicos y ciclohexanol; éteres, tales como dietiléter, dioxano, el monoetiléter de etilenglicol, el monometiléter de etilenglicol y el monobutiléter de etilenglicol; y disolventes varios, incluyendo dimetilformamida, dimetilacetamida, acetonitrilo, nitrometano, nitroetano, nitropropano y nitrobutano; así como mezclas de dos o más materiales disolventes, ya sea del mismo grupo o de cualquiera o todos de los grupos acabados de indicar. - - - - -

En el caso de sistemas diluibles en agua, son particularmente útiles los disolventes miscibles en agua, tales como los alcoholes, polioles y alcoholes de éteres mencionados. - - - - -

- Las composiciones de recubrimiento y adhesivas de poliepóxido preparadas según la presente invención pueden formularse como sistemas en dos envases o de dos componentes, en que uno de los envases o componentes comprende el
5. oligómero aminolizado y un disolvente adecuado y, opcionalmente, pigmentos, agentes de igualación, agentes antiempumantes y otros modificadores, y el segundo envase o componente comprende la resina epoxi, opcionalmente con un disolvente adecuado, de modo que los dos componentes sean compatibles
10. cuando se mezclan poco antes del uso como recubrimiento o adhesivo. El poliepóxido debería mezclarse con el producto oligomérico de aminólisis en proporciones relativas tales que se proporcionaran de 25 a 75 equivalentes amina por de 75 a 25 equivalentes epoxi y preferentemente un equivalente estequiométrico de amina por cada equivalente de epóxido, es
15. decir 50:50. - - - - -

- Para prolongar la vida en frasco o el tiempo de "frasco abierto" de tales composiciones después del mezclado, especialmente en sistemas acuosos, puede incluirse una
20. cetona o un aldehído volátiles como disolvente o como componente del disolvente. Este último puede añadirse al envase que contiene el producto oligómero de aminólisis de modo que sea llevado con el último a la mezcla cuando se mezcle con el segundo envase que contiene la resina epoxi. La proporción de aldehído o cetona puede ser de hasta uno o más de
25. uno pesos equivalentes de grupos oxo por cada equivalente de

5. nitrógeno amino en el oligómero. Los aldehídos adecuados incluyen formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, etc. y las cetonas adecuadas incluyen acetona, metil etilcetona, metilisopropilcetona y metilamiloetona. Tales cetonas o aldehídos actúan presumiblemente como agentes bloqueadores reversibles por medio de la imina de formación a partir del grupo amina primaria. Se cree que, al curarse el recubrimiento, se volatiliza la cetona o el aldehído y se regenera el grupo amina. - - - - -

10. Los siguientes ejemplos son ilustrativos de los productos de aminólisis adecuados para el uso en esta invención y de composiciones preparadas según la invención que contienen tales productos y poliepóxidos; las temperaturas se dan en °C y las partes y porcentajes se dan en peso, a menos que se indique de otra forma. La expresión "gp" significa "grado de polimerización" y está seguida por un número que indica el número de unidades monoméricas en los oligómeros, determinado por cromatografía de permeación de gel. - - - - -

EJEMPLO 1

20. (a) Un matraz de fondo redondo, de 3 litros y 4 cuellos, presecado, se equipa con un termómetro, un "termorregloj" (es decir un control termostático), una entrada de nitrógeno, una camisa de calentamiento encima de un "potlifter", un embudo de adición de igualación de presión de 1.000 ml,

25. un condensador refrigerado por agua y un agitador mecánico.

El matraz se carga con 236 g de xileno, 32 g de metanol (1,0 mol) y 25,2 g de t-butoxido de potasio (0,22 mol) y se calienta a 60°C. A 60°C, se añade gota a gota una mezcla de 152,0 g de metacrilato de butilo (1,07 mol) y 455,8 g de metacrilato de metilo (4,56 moles). Es necesario poco calentamiento externo para mantener la temperatura de la mezcla de reacción entre 65 y 70°C. Tiene lugar una suave exotermia durante la adición de los monómeros. Aproximadamente una hora después de acabada la adición de monómeros se saca una muestra, se moja con algunas gotas de ácido trifluoroacético y se analiza por medio de glc. Por medio de este método de análisis se observa sólo un pequeño porcentaje de monómero residual. Se realiza la adición de una mezcla compuesta por 236 g de xileno, 152,0 g de BMA (1,07 mol) y 455,8 g de MMA (4,56 moles), a un caudal que mantiene una suave exotermia (la temperatura se mantiene a unos 70°C pero con poco calentamiento externo). Aproximadamente 1 hora después de acabada la adición de la mezcla de monómeros una muestra del líquido anaranjado no presenta substancialmente monómero residual, según análisis por glc. El producto (1.745 g al 72% de sólidos), según análisis por cromatografía de permeación de gel, tiene un peso molecular medio (\bar{M}_w) de 1.440 y un peso molecular medio numérico (\bar{M}_n) de 1.220, siendo la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n igual a 1,18. - - - - -

25. (b) Un matraz de fondo redondo, de 1 litro y 4 cu
llon, provisto de un embudo adicional, un agitador mecánico,

5. un termómetro, un "termorreloj", un baño de aceite utilizado con un "potlifter", y un cabezal de destilación con salida variable, se carga con 608,8 g (3,98 moles, 72% de sólidos en xileno) del cooigómero de 75% de metacrilato de metilo (MMA) y 25% de metacrilato de butilo (BMA) preparado en la parte (a), 82,6 g (0,80 mol) de dietilentriamina (DETA) y 44,0 g (8,4% en peso sobre sólidos) de butilcellosolve (BC). La mezcla de reacción se lleva a 140°C con un baño de aceite precalentado. Entonces esta temperatura se mantiene por eliminación de disolvente y de subproductos durante el curso de la reacción. Si es necesario, se añade xileno para mantener la viscosidad de la mezcla dentro de límites razonables. Cuando la pérdida del título amina alcanza 35-40% de la carga inicial (13 horas), se acaba el calentamiento. El baño de aceite se saca y se destila xileno bajo presión reducida (superior a 100 mm Hg) hasta que la temperatura de la mezcla baja de 140° a 80°C. Cuando el contenido de sólidos de la mezcla de reacción alcanza 85-90%, se añade gradualmente agua (unos 550 g) a 80°C. El producto se recupera como disolución acuosa con las siguientes características (la poliamina de bajo peso molecular del mismo tiene una funcionalidad amido de unos 2,4): - - - - -

25.	Sólidos	40,8%
	Viscosidad (Brookfield, husillo 4, 6 rpm, 25°C)	21.000 cps
	Peso equivalente de amina	877
	Título total	1,82 meq/g
	Número de ácido	38,1

EJEMPLO 2

Se sigue el proceso descrito en el Ejemplo 1 (b). Después de 12 horas de calentar a 140°C se acaba la reacción de amidación por enfriamiento a 80°C. En este ejemplo no se añade agua para destruir la poliamina; en cambio se utiliza butilcellosolve (unos 200 g) para reducir la viscosidad del producto, que tiene las siguientes características (y una funcionalidad amido de 2,4): - - - - -

5.

10.

Sólidos	57,5%
Viscosidad (Brookfield, husillo 4, 1,5 rpm, 25°C)	40.000 cps
Peso equivalente de amina	694
Título total	1,93 meq/g
Número de ácido	27,5

15.

EJEMPLO 3

(a) Se prepara, como sigue, un oligómero de acrilato de butilo (BA), con un gp de unos 11 ($M_w = 3.200$, $M_n = 1.380$): Un matraz de fondo redondo, de 2 litros y 3 cuellos, provisto de termómetro, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno, se carga con 15,3 g de terciaributóxido potásico y 99 g de tolueno. Se realiza, en 1 hora, la adición de 875 g de acrilato de butilo; se aplica refrigeración externa en la medida necesaria para mantener la temperatura a 70°C. Después de otras 4 horas a 70°C, se saca el tolueno y el acrilato de butilo no convertido, a presión reducida. Se obtiene un total de 830 g de acrilato de butilo oligomérico.

20.

25.

(b) A un matraz agitado se le añaden 192,0 g (1,5 mol) de BA oligomérico, 34,3 g (0,33 mol) de dietilentriamina y 20,0 g (8,8% en peso de sólidos) de butilcellosolve. La temperatura de reacción se mantiene a 110°C y el producto se recupera como disolución en butilcellosolve con las siguientes características: - - - - -

	Sólidos (125°C/1 h)	78,3%
	Peso equivalente de amina	373
	Número de ácido	3,4
10.	Funcionalidad amido	3,4
	Título total	2,74 meq/g

EJEMPLO 4

(a) Un matraz de fondo redondo, de 3 litros y 4 cuartos, equipado con un agitador mecánico, un termómetro, un "termorreloj", un baño de aceite utilizado con un "potlifter", un embudo de adición de igualación de presión y un cabezal de destilación con salida variable, protegido con un condensador Dewar, se carga con 250 g de butilcellosolve. El sistema se purga con nitrógeno y se calienta a 150°C. Al matraz se le añade entonces una disolución de 250 g de BMA (1,76 mol), 750 g de MEA (7,5 moles), 10 g de mercaptoetanol (0,13 mol) y 40 g de peracetato de t-butilo al 75% (Impersol 70), bajo purga de nitrógeno, durante un período de 9,75 horas. El caudal de adición es tal que se impida un excesivo reflujo de monómero a 140-150°C. Al cabo de 15 minutos de acabada la carga se añaden al matraz, lentamente, 4,0 g de peraceta-

to de t-butilo al 75% (Lupersol 70) para "casar" (es decir, acabar la reacción de) monómero residual. La mezcla de reacción se mantiene a 150° durante 15 minutos más y entonces se diluye con 140 g de xileno y se enfría a temperatura ambiente para dar 1.433 g de producto a modo de disolución transparente de color amarillo claro, con un 73,4% de sólidos en butilcellosolve (64%)/xileno (36%). Según un ensayo de cromatografía de permeación de gel, el \bar{M}_w del oligómero es de 7.620 y el \bar{M}_n es de 2.650 (\bar{M}_w/\bar{M}_n es 2,88). - - - - -

10. (b) Se repite el proceso de amidación del Ejemplo 1 (b) con 500,0 g (3,4 moles, 73,4% de sólidos en BC/xileno//64/36) del oligómero preparado en la parte (a) de este Ejemplo, 52,5 g (0,51 mol) de dietilentriamina y 100 g de xileno para proporcionar un producto con las siguientes características (y que tiene una funcionalidad amido de unos 3,5):

15.	Sólidos (125°C/1 h)	43,5%	
	Viscosidad (Brookfield, husillo 4 a 0,6 rpm, 25°C).....	555.000	cps
	Número equivalente de amina	870	
20.	Número de ácido	11,8	
	Título total	1,36	meq/g

EJEMPLO 5

Un oligómero, con pp de 26, de 68 por ciento en peso de metacrilato de metilo y 32 por ciento en peso de metacrilato de butilo, se prepara por medio del método indicado en

25.

el Ejemplo 1 (a). Se utiliza un total de 319,5 g de metacrilato de butilo, 675 g de metacrilato de metilo y 16 g de metanol. El oligómero producto (67,7% de sólidos en xileno) tiene un \bar{M}_w de 3.390 y un \bar{M}_n de 2.880. - - - - -

- 9. Una mezcla de una porción de 590,8 g de esta disolución de oligómero, 55,6 g de dietilentriamina y 30 g de butilcellosolve se calienta a 140°C de la manera descrita en el Ejemplo 1 (b) durante un tiempo de reacción de 22 horas. La poliamina aislada en disolución acuosa tiene las siguientes características: - - - - -

	Funcionalidad amido	3,9	
	Sólidos	34,8%	
	Viscosidad	> 50.000	cps
	Peso equivalente de amina	1.234	
15.	Título total	0,81	meq/g

EJEMPLO 6

(a) Preparación de polímero de 55 MMA/20 EMA/25 estireno con un \bar{M}_n de unos 19

- 20. Un matras de 5 litros y 4 cuellos, equipado con un termómetro, agitador mecánico, purga de nitrógeno, condensador Friedrich, embudo de adición de igualación de presión de 2.000 ml y "termorreloj" utilizado con un "potlifter", y una camisa de calentamiento, se carga con 500 g de butilcellosolve. El matras se calienta, bajo nitrógeno, a 150°C y se le
- 25. añade entonces lentamente una mezcla de 1.100 g de metacrilato

- to de metilo (11,0 moles), 400 g de metacrilato de butilo (2,82 moles), 500 g de estireno (4,81 moles), 80 g de Lupersol 70 (peracetato de t-butilo al 75% en espíritu mineral; 3% sobre monómeros) y 20 g de 2-hidroxi-etilmercaptano (1% sobre monómeros), en un período de 9,25 horas. El producto resultante se agita 0,25 horas más a 150°C, después de lo cual se añaden gradualmente 8,0 g de Lupersol 70 durante un período de 0,25 horas y la mezcla se mantiene entonces durante 1,0 hora más a dicha temperatura para acabar la casa de monómeros residuales. Características del producto: \bar{M}_w : 4.340; \bar{M}_n : 2.040; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,13$; 80% de sólidos en butilcellosolve.
- 5.
- 10.

- (b) Un matraz de 2 litros y 4 cuellos, equipado con un termómetro, agitador mecánico, purga de nitrógeno, cabezal de destilación de salida variable y "termorreloj" utilizado con un "potlifter" y una camisa de calentamiento, se carga con 484,4 g del oligómero obtenido en la parte (a) (0,19 mol, 80% de sólidos en butilcellosolve), 79,8 g de digtilentriamina (0,77 mol) y 103,4 g de xileno. La mezcla se calienta a 145°C, bajo nitrógeno, durante 14,5 horas, momento en el cual el título de amina residual es de 62,4% de la carga inicial. La temperatura se mantiene por medio de la eliminación continua de disolvente y de subproductos (metanol, butanol) durante el curso de la reacción. Al matraz se le añade entonces suficiente agua desionizada para eliminar el xileno residual por destilación azeotrópica y reducir los sólidos producto a unos 60%. La poliamina acrílica resultan-
- 15.
- 20.
- 25.

te tiene una funcionalidad amido de unos 4,1 y se recupera como disolución transparente de color amber claro con las siguientes características: - - - - -

	Sólidos	61,9% en butilcellosolve/agua (36:64)	
5.	Viscosidad		
	husillo 4, 0,6 rpm, 25°C	518.000 cps	
	Peso equivalente de amina	483	
	Número de ácido	34,2	
	Título total	2,68 meq/g	

EJEMPLO 7

- 10. (a) Preparación de polímero de 49 BA/34 MMA/17 AA con un η_{sp} de unos 18

Un matras de 5 litros y 4 cuellos, provisto de termómetro, agitador mecánico, purga con nitrógeno, condensador Friedrich, bomba de carga de monómeros, embudo de adición de igualación de presión de 250 ml y "termorreloj", utilizado con un "potlifter" y una camisa de calentamiento, se carga con 968,8 g de butilcellosolve y se calienta, bajo nitrógeno, a 140°C. Se añaden entonces simultáneamente, en un período de 5,0 horas, (1) una mezcla de 1.254,4 g de acrilato de butilo (9,8 moles), 870,4 g de metacrilato de metilo (8,7 moles), 435,2 g de ácido acrílico (AA) (6,0 moles; 97,5% de pureza) y 51,2 g de dodecilmercaptano (2% sobre monómeros) y (2) una disolución de 102 g de Lupersol 70 (peracetato de t-butilo al 75% en espíritu mineral; 3% sobre monómeros) en 80 g de butilcellosolve. Acabadas las dos cargas, se añade al matras

una disolución de 34 g de Impersol 70 en 40 g de butilcellosolve en un periodo de 1,0 hora y la mezcla de reacción se mantiene entonces 0,5 hora sin cambiar la temperatura. Características del producto: $\bar{M}_w = 5.740$; $\bar{M}_n = 1.970$; $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2,91$; 71,9% de sólidos en butilcellosolve; viscosidad Brookfield: 9.200 cps (husillo 4, 30 rpm, 25°C); Número de ácidos: 75,2. - - - - -

(b) Un matraz de 2 litros y 4 cuellos, equipado con un termómetro, agitador mecánico, purga de nitrógeno, ca
10. bezal de destilación de salida variable y "termorreloj", uti
lizado con un "potlifter" y camisa de calentamiento, se car
ga con 971,6 g del polímero de la parte (a) (0,355 mol,
71,9% de sólidos en butilcellosolve) y se calienta bajo ni
trógeno a 65°C. Al matraz se le añaden entonces 122,4 g de
15. dietilentriamina (1,26 mol) durante un periodo de 10 minutos.
Se origina una exotermia de 25°. La mezcla se calienta a
110°C durante 6,0 horas, punto en el cual el título de amina
residual es de 61% de la carga inicial. Se añade entonces su
ficiente agua desionizada para eliminar el butanol por desti
20. lación azeotrópica y reducir los sólidos del producto a
50-55%. La poliamina acrílica resultante tiene una funciona
lidad amido de unos 3,5 y se recupera a modo de disolución
de color amber claro con las siguientes características: - -

25. Sólidos 53,4% en butilcellosolve/agua (43:57)
Viscosidad
husillo 4, 30 rpm, 25°C 18.000 cps
Peso equivalente de amina 596,7

Número de ácido 47,3
Título total 2,53 meq/g

EJEMPLO 8

5. Una mezcla de 304,4 g del oligómero de 75 de metacrilato de metilo/25 de metacrilato de butilo obtenido en el Ejemplo 1 (a), 46,5 g de hexametildiamina (HD), 22 g de butilcellosolve y 20 g de tolueno se calienta a 135°C durante 21 horas; se elimina disolvente por destilación, para mantener la temperatura de reacción, y se añaden otros 22 g de butilcellosolve, 23,2 g de etilenglicol y 70 g de xileno durante el curso de la reacción para reducir la viscosidad del producto. El producto, que puede diluirse con agua, tiene un contenido de sólidos de 58,8%, una funcionalidad amilo calculada de 2,4 y un título de 1,70 meq/g. - - - - -

15. EJEMPLO 9

20. Una mezcla de 608,8 g del oligómero de 75 partes de metacrilato de metilo/25 partes de metacrilato de butilo [Ej. 1 (a)], 105,1 g de di(3-aminopropil)-amina y 44 g de butilcellosolve se calienta a 135-140°C durante 15 horas y a 145-150°C durante 2 horas. Para mantener la temperatura de reacción se deja que tenga lugar destilación; para controlar la viscosidad se añaden 100 g de xileno a fin de reemplazar la pérdida del disolvente por destilación. La mezcla se enfría entonces a 80°C y se añaden 500 ml de agua con agita-

ción. La poliamina producida tiene 41,3% de sólidos, un título de 1,43 meq/g y una funcionalidad amido calculada de 2,4.

EJEMPLO 10

(a) Se prepara acrilato de metilo oligomérico con

5. \bar{M}_n de 1.500 y \bar{M}_w de 300, como sigue: una suspensión de

53,8 g de terciaributoxido potásico en 400 g de tolueno se

agita en una atmósfera de nitrógeno, en un matras de 3 litros

y 3 cuellos, provisto de agitador, termómetro, condensador y

embudo de goteo. Se añade un total de 2.065 g de acrilato de

10. metilo (MA) en un tiempo de 2 horas, mientras se utiliza re-

frigeración externa para mantener una temperatura de reac-

ción de 70°C. Después de otras 4 horas a 70°C, se añaden

25,6 g de ácido sulfúrico concentrado. Entonces se eliminan,

a presión reducida, tolueno y acrilato de metilo no reaccio-

15. nado. La conversión del acrilato de metilo en oligómero ca-

racterizado por \bar{M}_n 800 es de 87%. - - - - -

(b) Entonces, se calientan 516 g de este oligómero

de acrilato de metilo y 468,8 g de etilendiamina en un ma-

traz agitado, equipado para la destilación. Se observa un tí-

20. tulo inicial de amina de 16 meq/g (en acetona/agua, 1/1). En

tonces la mezcla se calienta hasta que el metanol refluye vi-

gorosamente; entonces se deja que prosiga la destilación del

metanol a una temperatura de reacción de 110°C. Después de

12 horas se recogen 126 g de metanol. La presión se reduce y

25. finalmente se separa etilendiamina por destilación, como un

co:destilado con agua. Se recupera un total de 107 g de etilendiamina. La mezcla de reacción se diluye con agua a 73,2% de sólidos y esta disolución tiene un título de 7,31 meq/g. - - - - -

5. EJEMPLO 11

Se prepara metacrilato de metilo oligomérico de \bar{M}_w 750/ \bar{M}_n 655 por medio del método del Ejemplo 8 de la patente británica 1.393.273. A 526,4 g de este oligómero de un 76% de sólidos en tolueno se le añaden 72,1 g de etilendiamina y 21 g de metanol. La mezcla se calienta a 120°C durante 12 horas y luego a 140°C durante otras 12 horas. Se deja que tenga lugar destilación y se añaden 75 g de butilcellosolve y 7,5 g de etilendiamina para compensar las pérdidas de destilación. Al final del período de calentamiento la mezcla se enfría a 30°C y se añaden 250 ml de agua. La disolución polimérica final tiene un contenido de sólidos de 57,0% un título de 1,51 meq/g y una funcionalidad amido calculada de 2,0. - - - - -

Los siguientes ejemplos (12 a 29) se refieren al uso de los productos de aminólisis oligoméricos en composiciones de recubrimiento de resina epóxido. A los efectos oportunos se indican, a continuación, las equivalencias aproximadas de las unidades anglosajonas que aparecen en estos ejemplos: 1 milésima de pulgada = 0,025 mm; °F = 32 + °C. 9/5; 1 pulgada-libra = 0,113 julios. - - - - -

EJEMPLO 12 - Composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

5. Se prepara una composición de recubrimiento, mezclando en equipo convencional los siguientes materiales: - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
A. Acrílico de funcionalidad amina (40,8% de sólidos) del Ejemplo 1(b).....	125
B. Epóxido *	49,0
10. Agua	123,2
Xileno	10,0
TOTAL	307,2
Contenido (%) de sólidos reactivos	32,5
Vida útil en frasco	4 a 5 horas

15. * Una mezcla de resinas epoxi líquidas al 100%, de 85 partes de D.E.R. 331, un condensado de bisfenol-A/epiclorhidrina adquirible de Dow Chemical Co., y 15 partes de D.E.R. 732, un diepóxido de poliglicol adquirible de Dow Chemical Co., teniendo la mezcla un peso equivalente neto de epóxido de 199.

20. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de una hora para proporcionar películas de 1,5 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: - -

25. Dureza Tukon (KHN)	17,9
Impacto directo (pulgada-libra)	20

Resistencia química (30 min):

- Acido acético al 10% ...reblandecimiento muy ligero (reb. m.l.)
- HCl al 10% sin cambio (s.c.)
- NaOH al 10% (s.c.)
- 5. Tolueno (s.c.)
- Agua a 150°F (reb. m.l.)

EJEMPLO 13 - Composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

- 10. Se prepara una composición de recubrimiento mezclando en equipo convencional los siguientes materiales: - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
A. Acrílico de funcionalidad amina (34,8% de sólidos) del Ejemplo 5	159,5
15. B. Resina poliepóxido del Ejemplo 12	41,0
Agua	172,6
TOTAL	383,1
Sólidos reactivos (%)	26,1
Vida útil en frasco	3 días

- 20. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 5 horas para proporcionar películas de 1,4 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: - - - - -
- 25. dest - - - - -

Dureza Tukon (KHN)	15,2
Impacto directo (pulgada-libra)	30

Resistencia química (30 min):

5. Acido acético al 10% (reb. m. l.)
 HCl al 10% S.C.
 NaOH al 10% S.C.
 Tolueno S.C.
 Agua a 150°F reb. l.

EJEMPLO 14 - Composición, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

10. Se proporciona una composición de recubrimiento por mezclado en equipo convencional de los siguientes materiales: - - - - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
15. A. Acrílico de funcionalidad amina (43,5% de sólidos) del Ejemplo 4 (b)	128,7
B. Resina epoxi del Ejemplo 12	44,01
Agua	119,7
TOTAL	292,41
Sólidos reactivos (%)	34,2
Vida útil en frasco	4 horas

20. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 2 horas para proporcionar películas de 2,3 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: -

25. Dureza Tukon (KHN)	17,9
Impacto directo (pulgada-libra)	12

Resistencia química (30 min):

	Acido acético al 10%	S.C.
	Acido clorhídrico al 10%	m.l. emblanquecido
	Hidróxido sódico al 10%	S.C.
5.	Tolueno	S.C.
	Agua a 150°F	reb. l.

EJEMPLO 15 - Composición pigmentada de recubrimiento, de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

10. Se prepara un recubrimiento pigmentado con TiO_2 , en dos envases (A y B), de amina/epóxido como sigue, utilizando la misma resina epoxi que en el ejemplo 12. - - - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
<u>Envase A</u>	

15.	Oligómero acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 1 (b)	343
	Rutilo TiO_2	376,0
	Xileno	49,5
	Desespumante	3,7
	Agua	168,7

20. La anterior mezcla se muele en un molino de dispersión de alta velocidad, tal como un dispersor Cowles a 2200 rpm durante 15 minutos. La anterior dispersión de pigmento se utiliza en la preparación de una composición de recubrimiento por mezclado de lo siguiente: - - - - -

25.	<u>Formulación de la pintura</u>	<u>Partes</u>
	A. Anterior dispersión de pigmento	940,9

B. Resina epóxido (100%)	178,4
Propilenglicol	25,8
TOTAL	
	1.145,1
Contenido de pigmento en volumen (CPV)	23,5%
5. Pigmento/adhesivo	11,8
% en peso de sólidos	60,7
% en volumen de sólidos	46,0
Viscosidad	80 unidades Erabs (UK)
Vida útil en frasco	4 horas

10. La pintura resultante se aplica a un panel de aluminio para formar una película que tiene 1,6 milésimas de pulgada de espesor, en seco. Con el ensayo se observan las siguientes propiedades después de tres semanas de curado en condiciones ambiente: - - - - -

15. Tiempo para quedar libre de pegajosidad	18 horas
Dureza Tukon (KHN)	18,5
Impacto directo (pulgada-libra)	3'
Brillo 60°	84

Resistencia química (30 min):

20. Acido acético al 10%	reblandecimiento moderado (reb. mod.)
Acido clorhídrico al 10%	reb. l.
Hidróxido sódico al 10%	s.c.
Tolueno	s.c.
Agua a 150°F	reb. mod. a l.

25. EJEMPLO - 16 - Composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

Se prepara una composición de recubrimiento mezclan

do en equipo convencional los siguientes materiales: - - - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
5. A. Acrílico de funcionalidad amina (78,3% de sólidos) del Ejemplo 3 (b)	62,6
B. Resina poliepóxido del Ejemplo 12	51,0
Butilcellosolve	65,0
TOTAL	178,6
Contenido de sólidos reactivos (%) ...	56,0
Vida útil en frasco	7 horas

10. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 2,9 milésimas de pulgada de espesor cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades:

15. des: - - - - -

Dureza Tukon (KHN)	5,3
Impacto directo (pulgada-libra)	120
Impacto inverso (pulgada-libra)	60
<u>Resistencia química (30 min):</u>	
20. Acido acético al 10%	reb. l.
HCl al 10%	s.c.
NaOH	s.c.
Tolueno	reb. mod.
Agua a 150°F	reb. m. l.

25. EJEMPLO 17 - Composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido

Se prepara una composición de recubrimiento por mez

clado en equipo convencional de los siguientes materiales:

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
5. A. Oligómero de funcionalidad amina (a 57,5% de sólidos en BC) del Ej. 2	37,0
B. Resina poliepóxido del Ejemplo 12	50,0
Butilcellosolve	4,6
TOTAL	141,5
Contenido de sólidos reactivos (%) ,....	56,0
Vida útil en frasco	5-6 horas

10. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 3,1 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: -

15. Dureza Tukon (KHN)	15,7
Dureza de lápiz	2H-3H
Impacto directo (pulgada-libra)	25
Impacto inverso (pulgada-libra)	2-4
<u>Resistencia química (30 min):</u>	
Acido acético al 10%	reb. l.
20. HCl al 10%	s.c.
NaOH al 10%	s.c.
Tolueno	s.c.
Agua a 150°F	ligera fisu ración

EJEMPLO 18

25. Se prepara una composición de recubrimiento, basada en disolventes, en dos envases (A y B), de acrílico de

funcionalidad amina/epóxido, por medio de la mezcla de los siguientes materiales: - - - - -

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
5.	A. Resina acrílica de funcionalidad amina del Ejemplo 2	53,9
	B. Resina epóxido (10%) *	96,6
	Butilcellosolve	<u>47,5</u>
	TOTAL	198,0
	Contenido de sólidos reactivos (%)	50,0
10.	Viscosidad inicial (centistokes)	375
	Vida útil en frasco	1 días

*Un diepóxido de diglicidiléter bisfenol A, sólido, que tiene un peso equivalente epoxi de 450-550 y suministrado al 70% de sólidos en MEK/tolueno = 1/1 (Shell Chemical Co., Epon[®] 1001-BT-70). Nota: MEK es metiletilcetona.

Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,9 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: -

	Dureza Tukon (KHN)	14,6
	Impacto directo (pulgada-libra)	100
	Impacto inverso (pulgada-libra)	25
	<u>Resistencia química (30 min):</u>	
25.	Acido acético al 10%	reb. l.
	Acido clorhídrico al 10%	S.C.
	NaOH al 10%	S.C.
	Tolueno	S.C.
	Agua a 150°F	reb. l.

EJEMPLO 19

Se prepara como sigue una composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido: se mezclan conjuntamente - - - - -

5.	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Resina acrílica de funcionalidad amina del Ejemplo 2	92,19
	B. Resina diepóxido *	47,00
	Butilcellosolve	60,85
	TOTAL	200,00
10.	Contenido de sólidos reactivos (%)	50,00
	Viscosidad inicial (centistokes)	275
	Vida útil en frasco	1 día

Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un periodo de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,7 milésimas de pulgada de espesor cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: - - - - -

20.	Dureza Tukon (KHN)	16,7
	Impacto directo (pulgada-libra)	30
	Impacto inverso (pulgada-libra)	2
	<u>Resistencia química (30 min):</u>	
	Acido Acético al 10%	reb. mod.
	Acido clorhídrico al 10%	reb. l. mod.
	NaOH al 10%	s.c.
25.	Tolueno	s.c.
	Agua a 150°F	reb. l. mod.

EJEMPLO 20

Se prepara una composición de recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxico por mezclado de los siguientes materiales: - - - - -

5.	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 2	86,95
	B. Resina diépoxydo *	50,00
	Butilcellosolve	63,05
	TOTAL	200,00
10.	Contenido de sólidos reactivos (%)	50,00
	Viscosidad inicial (centistokes)	252
	Vida útil en frasco	1 día

*Una resina líquida de diglicildiléter bisfenol A que tiene una viscosidad de 10.000-16.000 cps (25°C) y un peso equivalente de epóxico de 185-192 (Shell Chemical Co., Epon 828). - - - - -

Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,7 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades:-

Dureza Tukon (KHN)	15,9
Impacto directo (pulgada-libra)	50
Impacto inverso (pulgada-libra)	12

Resistencia química (30 min):

	Acido acético al 10%	reb. m. l.
	Acido clorhídrico al 10%	s.c.
	NaOH al 10%	s.c.
5.	Tolueno	s.c.
	Agua a 150°F	reb. l.m.l.

EJEMPLO 21

Se prepara un recubrimiento en dos envases (A y B) de acrílico de funcionalidad amina/epóxido, por mezclado de los siguientes materiales: - - - - -

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 1 (b) (40,8% de sólidos)	147,05
	B. Resina epóxido *	40,00
15.	Monometiléter de dipropilenglicol	4,00
	Fenilcellosolve	6,55
	Propilenglicol	4,00
	Agua	84,10
	TOTAL	285,70
	Contenido de sólidos reactivos (≠)	35,00
20.	Viscosidad inicial (cps)	454
	Vida útil en frasco	16 horas

* Una resina epoxi difuncional y líquida de hidantoina que tiene una viscosidad de 2.500 cps (25°C), un peso equivalente de epóxido de 138 y suministrada a 100% de sólidos (Ciba-Geigy, Epoxy XB 2793). - - - - -

Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,3 milésimas de pulgada de espesor cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas.

5. Al ensayar las películas presentan resistencia a los rayos ultravioletas así como las siguientes propiedades: - - - -

Dureza Tukon (KHN)	17,9
Impacto directo (pulgada-libra)	16

Resistencia química (30 min):

10.	Acido acético al 10%	fallo completo
	Acido clorhídrico al 10%	fallo completo
	NaOH al 10%	reblandecimiento <u>mo</u> derado
	Tolueno	S.C.
15.	Agua a 150°F	reb. l. - 8-DMB ve- jigas **

** Según el método de ensayo A.S.T.M. parte 27 D-174

EJEMPLO 22

Se prepara un recubrimiento, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido, por mezcla do de los siguientes materiales: - - - - -

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 1 (b)	147,05
	B. Resina epóxido *	44,0
25.	Monometiléter de dipropilenglicol	4,00

	Fenilcellosolve	6,55
	Propilenglicol	4,00
	Agua	84,10
	TOTAL	289,70
5.	Contenido de sólidos reactivos (F)	35,90
	Viscosidad inicial (cps)	1624
	Tiempo de gelificación	> 3 semanas

10. *Un diepóxido cicloalifático que tiene una viscosidad de 275 cps (25°C) y un peso equivalente de epóxido de 139 y suministrado al 100% de sólidos (Ciba-Geigy, Araldite CY-179). - - - - -

15. Se recubren paneles de acero con la anterior con posición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,2 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: -

	Dureza Tukon (KHN)	15,6
	Impacto directo (pulgada-libra)	4
	<u>Resistencia química (30 min):</u>	
20.	Acido acético al 10%	fallo completo
	Acido clorhídrico al 10%	reblandecimien to severo
	NaOH al 10%	S.C.
	Tolueno	S.C.
	Agua a 150°F	reb. l., 9F-M vejigas

EJEMPLO 23

Composición de recubrimiento pigmentada, de acrílico de funcionalidad amina/epóxido. - - - - -

5. Se prepara un recubrimiento pigmentado de TiO_2 , en dos envases (A y B), de amina/epóxido, como sigue: - - -

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Oligómero acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 1 (b)	400,0
	Rutilo TiO_2	687,8
10.	Xileno	85,0

15. La anterior mezcla se muele en un dispersor Cowles de pigmento a 2.200 rpm durante 25 minutos. La anterior dispersión de pigmentos se utiliza en la preparación de una composición de recubrimiento por mezclado de los siguientes materiales: - - - - -

	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	Dispersión de pigmento	1.172,8
	Oligómero acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 1 (b)	313,4
20.	Desespumante	8,5
	Agua	308,1
	Surfactante (Tamol 731)	10,8
	Glicoléter	40,6
	Propilenglicol	40,6
	Fenilcellosolve	66,8

E.	{	Diepóxido I ^{II}	227,2
		Diepóxido II ^{III}	41,5
		TOTAL	<u>2.730,3</u>

Propiedades de la pintura

5.	Concentración de pigmento en volumen (CPV)	24,00
	Pigmento/adhesivo	1,23
	% de sólidos en peso	45,69
	% de sólidos en volumen	31,77
	Viscosidad	89 UK
10.	Tiempo de gelificación	16 horas

^{II} Una resina epóxido de glicidiléter bisfenol A que tiene una viscosidad de 11.000-14.000 cps (25°C) y un peso equivalente de epóxido de 186-192 y suministrada al 100% de sólidos (Dow Epoxy Resin 331). - - - - -

15. ^{III} Un diepóxido de poliglicol líquido que tiene una viscosidad de 55-100 cps (25°C) y un peso equivalente de epóxido de 305-335 y suministrado al 100% de sólidos (Dow Epoxy Resin 732). - - - - -

20. La película resultante se aplica a paneles de acero para formar una película de un espesor en seco de 1,3 milésimas de pulgada. Al ensayar se observan las siguientes propiedades después de una curación de 9 días bajo condicio-

nes ambientes: - - - - -

Tiempo para quedar libre de pegajosidad <16 horas
 Dureza Tukon (KHN) 15,7
 Brillo 60° 90

5. Resistencia química (30 min.):

Acido acético al 10% reblandecimiento severo, 9MB vejigas

Acido clorhídrico al 10% reb. m. l.

NaOH al 10% S.C.

Tolueno S.C.

10. Agua a 150°F reb. m. l.

EJEMPLO 24

Se prepara una composición de recubrimiento basada en agua, en dos envases (A y B), de acrílico de funcionalidad amina/epóxido, por mezclado de los siguientes materiales:

15.	<u>Materiales</u>	<u>Partes</u>
	A. Acrílico de funcionalidad amina del Ejemplo 7 (b) 53,4% de sólidos	93,0
	B. { Epóxido I utilizado en el Ejemplo 23	43,1
	{ Epóxido II utilizado en el Ejemplo 23	7,9
20.	Propilenglicol	4,0
	Monometiléter de dipropilenglicol	4,0
	Fenilceliosolve	6,6
	Agua	<u>174,8</u>
	TOTAL	333,4

Contenido de sólidos reactivos (%)	30,0
Viscosidad inicial (cps)	3.100
Vida útil en frasco	16 horas

5. Se recubren paneles de acero con la anterior composición después de un período de inducción de 1 hora para proporcionar películas de 1,6 milésimas de pulgada cuando están secas y se dejan curar a 180°F durante 7 horas. Al ensayar las películas presentan las siguientes propiedades: - - - -

Dureza Tukon (KHN)	13,6
10. Impacto directo (pulgada-libra)	50
Impacto inverso (pulgada-libra)	12
<u>Resistencia química (30 min.):</u>	
Acido acético al 10%	reb. l.
Acido clorhídrico al 10%	C.C.
15. NaOH al 10%	S.C.
Tolueno	reb. m. l.
Agua a 150°F	reb. l.

EJEMPLO 25

20. Sistemas modificados con octona, en dos envases, de amina acrílica/epóxido, con mejor vida en frasco. - - - -

Se prepara un pigmento mezclando los siguientes materiales: - - - - -

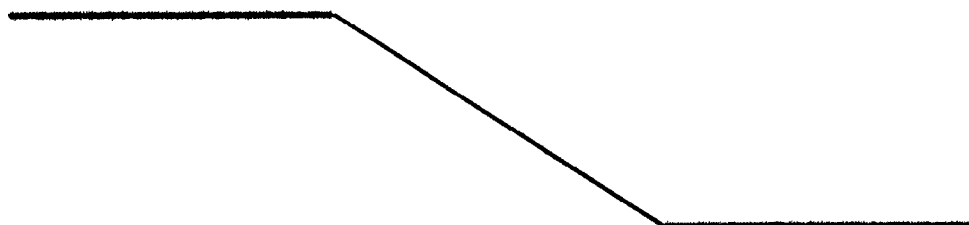
<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Producto de amidación del Ejemplo 1 (b)	700,0
Rutilo TiO ₂	1.490,1
5. Desespumante (por ejemplo Des Fo 806-102 ó Balab 618)	18,5
Solvesso 100	184,1
Agua	403,5
	2.796,2

10. y moliendo a 4.400 rpm durante 25 minutos en un dispersor
Cowles. Esta dispersión de pigmento se combina con los si-
guientes materiales: - - - - -

<u>Materiales</u>	<u>Partes en peso</u>
Producto de amidación del Ejemplo 1 (b)	752,9
Agua	740,9
15. TOTAL =	4.290,0

para formar una base completa de pigmento. - - - - -

Se preparan pinturas de amina acrílica/epóxido, en dos enva-
ses, en equipo convencional, por mezclado de los siguientes
materiales: - - - - -



<u>Envase A</u>		<u>Partes en peso</u>		
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	Base de pigmento preparada anteriormente	180,0	180,0	180,0
	Monometiléter de dipropilenglicol	3,7	3,7	3,7
	Fenilcellosolve	6,1	6,1	6,1
5.	Propilenglicol	3,7	3,7	3,7
	Emulsionante (por ejemplo Triton X-405 ó Dich 37)	1,0	1,0	1,0
	2-octanona	9,2	—	—
	Metiletilcetona	—	5,1	—
10.	Agua	42,0	46,0	51,2
	Envase B - Epóxido	24,4	24,4	24,4
	(igual que en el Ejemplo 12) Total =	270,1	270,0	270,1

Propiedades

	Sólidos en peso (%)	42,0	42,0	42,0
15.	GEV	24,0	24,0	24,0
	Sólidos en volumen (%)	28,7	28,7	28,7
	Pigmento/adhesivo	1,23	1,23	1,23
	Viscosidad inicial (UK)	71	65	62
	Aumento de la viscosidad media (UK/hora)	4,8	5,9	7,0
20.	Las pinturas resultantes se aplican a paneles de acero después de un período de inducción de 3 horas para proporcionar películas secas de 1,5 milésimas de pulgada y se dejan curar durante 3 semanas a condiciones ambiente. Al ensayar las películas presentan, todas, propiedades substancialmente idénticas, a saber: - - - - -			
25.				

Tiempo para quedar libre de pegajosidad	16 horas
Dureza Tukon (KHN)	15-17
Brillo 60°	86-89

Resistencia química (30 min.):

5.	Acido clorhídrico al 10%	reb. m. l.
	NaOH al 10%	S.C.
	Tolueno	S.C.
	Agua a 150°F	reb. m. l.

10. La substitución por aldehídos volátiles, tales como butiraldehído o benzaldehído, de las cetonas utilizadas en las tres pinturas de este Ejemplo 25 da resultados similares en cuanto al control del régimen del aumento de viscosidad. - - - - -

EJEMPLO 26

15. Se repite el Ejemplo 16 substituyendo el producto de amidación [Ej. 3 (b)] utilizado en aquél con 24 partes de la disolución al 73,2% de sólidos del producto de amidación obtenido en el Ejemplo 10 (b) anterior. La composición se aplica para recubrir paneles de acero y se cura como en el

20. Ejemplo 16. Se obtienen propiedades similares. - - - - -

EJEMPLO 27

Se repite el Ejemplo 12 excepto que el producto de

5. amidación [Ej. 1 (b)] se substituye por 150 partes de la disolución al 58,8% de sólidos del producto de amidación obtenido en el Ejemplo 8. Se obtienen propiedades similares de los recubrimientos curados como se ha descrito anteriormente para formar películas secas que tienen un espesor comparable. - - - - -

EJEMPLO 28

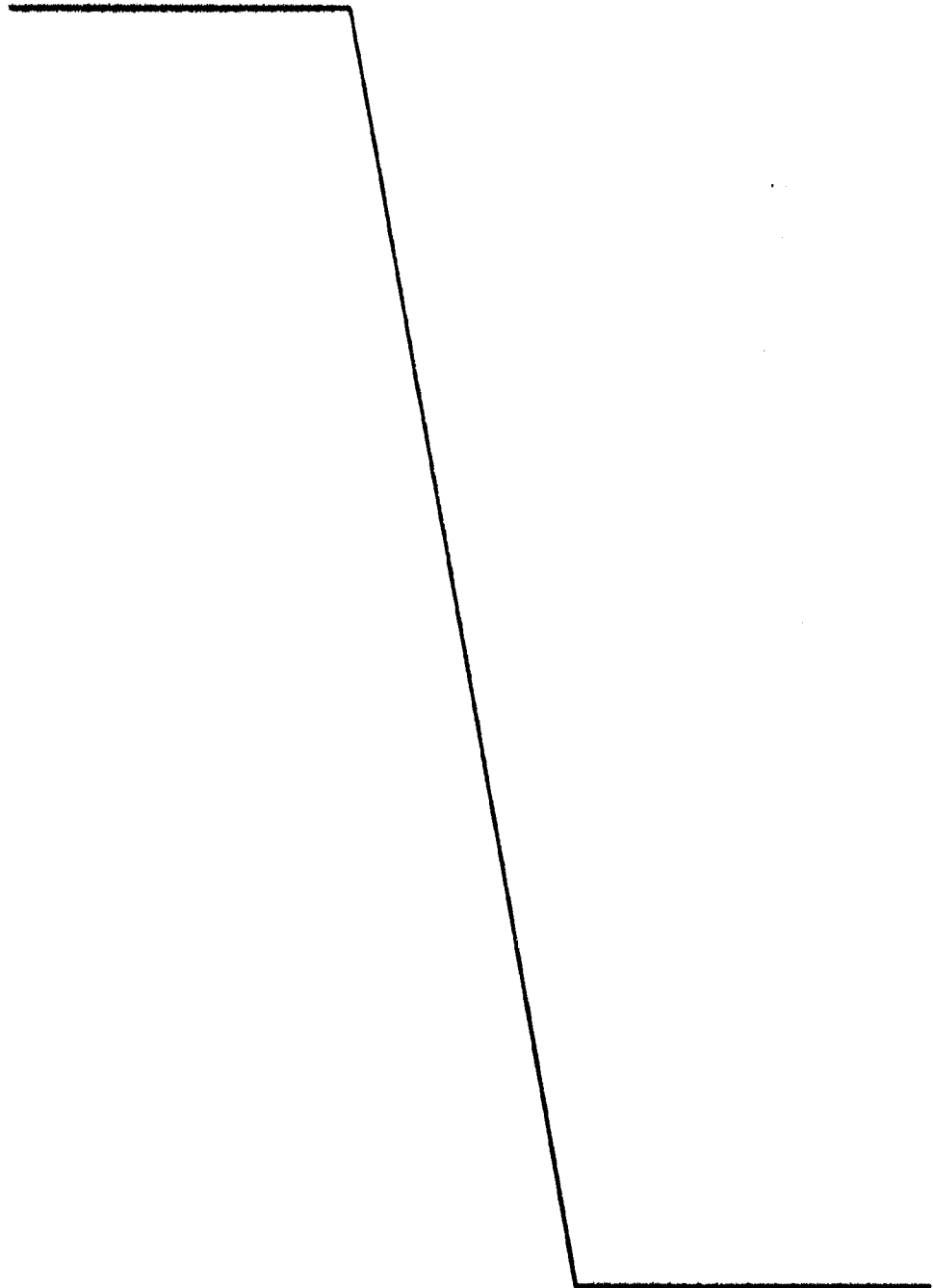
10. Se repite el proceso del Ejemplo 13 utilizando el producto de amidación del Ejemplo 11 (91 partes de la disolución al 57% de sólidos) en vez del producto de amidación del Ejemplo 5. Se obtienen propiedades similares en las películas curadas. - - - - -

EJEMPLO 29

15. Se obtienen resultados similares en las propiedades de las películas por medio de los procesos de los Ejemplos 12, 15, 21, 22 y 23 cuando se producen películas curadas a partir de las composiciones descritas en los ejemplos excepto por lo que se refiere a la substitución, por una cantidad equivalente del producto de amidación del Ejemplo 9,
20. del producto de amidación del Ejemplo 1 (b) utilizado en estas composiciones de recubrimiento. - - - - -

A los efectos consiguientes se declaran de novedad

y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



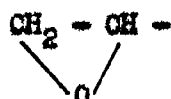
REIVINDICACIONES

- 1.- Método de preparar composiciones que contienen oligómeros aminolizados, que se obtienen haciendo reaccionar una poliamina, en la que los grupos amina están fijados a átomos de carbono alifáticos, con un oligómero que tiene un peso molecular medio numérico de 600 a 10.000 y que contiene unidades derivadas de por lo menos un acrilato de alquilo y/o metacrilato de alquilo, y opcionalmente uno o más otros compuestos estilénicamente insaturados, de modo que se introduzcan en la cadena del oligómero unidades acrilamida y/o metacrilamida substituidas con N-amino-hidrocarbilo alifático, eligiéndose la poliamina entre etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetrastileno-pentamina, pentametilendiamina, hexametilendiamina, trimetilendiamina, tetrametilendiamina, 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina), bis-(aminometil)ciclohexano, tris-(aminometil)amina, propilendiamina, dipropilendiamina, tripropileno-tetramina, tetrapropileno-pentamina, isoforondiamina (es decir, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano), 2,2,4-(2,4,4)-trimetilhexametilendiamina, 1,3-butilendiamina, 1,4-butilendiamina y di(3-aminopropil)amina, caracterizado por incorporar conjuntamente el producto de aminólisis obtenido y un poliepóxido formador de resina en proporciones relativas tales que se provean de 25 a 75 equivalentes amina en peso y de 75 a 25 equivalentes de grupo epóxido en peso. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

2.- Método según la reivindicación 1, caracteriza-

do por partir de un poliepóxido que tiene una equivalencia epoxi de 100 a 1.025. - - - - -

- 3.- Método según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por partir de un poliepóxido que contiene un grupo epoxi terminal de la fórmula: - - - - -
- 5.



- 4.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende también incluir en la composición un disolvente inmiscible en agua. - - - - -

- 5.- Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende también incluir en la composición un disolvente miscible en agua. - - - - -
- 10.

6.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero se ha elegido con un peso molecular medio numérico de 1.000 a 5.000.

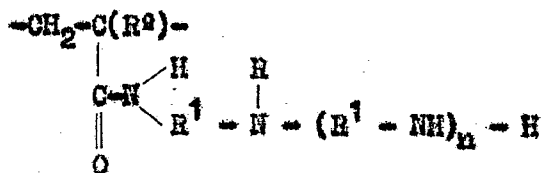
- 7.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero se ha elegido de modo que contenga por lo menos 35 moles por ciento de uno o más acrilatos y/o metacrilatos de alquilo (C₁-C₆).
- 15.

- 8.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero se ha elegido
- 20.

gido de modo que contenga 100 moles por ciento de unidades de metacrilato de metilo. - - - - -

5. 9.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el otro compuesto estilgicamente insaturado se ha elegido de modo que consista en por lo menos un compuesto elegido de entre ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno, viniltolueno y etileno. - - - - -

10. 10.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero se ha elegido de modo que contenga unidades de la fórmula general:



en la que R² es H ó CH₃, R¹ es un grupo alquileno C₂-C₆, R es H ó -R¹NH₂ y n es 0 o un entero de 1 a 4. - - - - -

15. 11.- Método según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero tiene combinados con el mismo de 0,5 a 10 miliequivalentes de amina por gramo de oligómero. - - - - -

12.- Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el oligómero contiene unidades de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico en forma

de una sal interna con dicha amina, siendo la cantidad de dichas unidades de 0,25 a 5 miliequivalentes de ácido carboxílico por gramo de oligómero. - - - - -

13.- "MÉTODO DE PREPARAR COMPOSICIONES QUE CONTIENEN OLIGOMEROS AMINOLIZADOS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de cincuenta y ocho hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 14 OCTUBRE 1978

P.A. M. CURELL SUÑOL

