



25 1457

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS DE RESINA ARTIFICIAL ENDURECIBLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Es conocido adicionar a las masas de resina artificial endurecibles, como por ejemplo a las masas de prensado a base de epoxirresinas, cargas pulverulentas minerales, talco o minerales de arcilla, como caolín. Estas cargas poseen, comparadas con otras cargas inorgánicas, como fibras de vidrio o mica, particularmente la ventaja de la economía. Por otra parte hasta el presente tenía importancia la desventaja de que las propiedades mecánicas de las masas de resina artificial endurecidas, a menudo son notablemente perjudicadas por la presencia de tales cargas minerales baratas.
- 5.
- 10.

251457



- Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que se puede mejorar muy esencialmente las propiedades mecánicas de las masas de resina artificial endurecidas, utilizando como cargas pulverulentas, en lugar de caolín o talco ordinarios, tales minerales que hayan sido recocidos a alta temperatura.
- 5.
- Los minerales de arcilla (caolín, China Clay, Bolus alba) y además el talco, pertenecen a la clase de los silicatos de aluminio o de magnesio con estructura estratiforme que están constituidos en estado no recocido a base de capas de Si_2O_5 eléctricamente neutras. Como representantes ulteriores de esta clase de minerales se citan: bentonitas, montmorillonita, y pirofilita.
- 10.
- Objeto de la presente invención, por consiguiente son masas de resina artificial endurecibles, particularmente a base de epoxirresinas que contienen, como cargas pulverulentas silicatos de aluminio o de magnesio con estructura estratificada calcinados a alta temperatura, preferentemente entre 700° - $1400^{\circ}C$ que en estado no recocido están constituidos esencialmente a base de capas de Si_2O_5 eléctricamente neutras, como particularmente caolín, o talco.
- 15.
- Los silicatos de aluminio o de magnesio de la naturaleza indicada pueden ser expuestos en cualquier forma, por ejemplo como polvo, briquetas, o en trozos, a las altas temperaturas de recocido prescritas, a cuyo efecto es ventajoso, partir de minerales lo más puros posible. Según la forma de partida del material de silicato es necesaria una trituración posterior. Los materiales de silicato pueden ser llevados a altas temperaturas con medios potestativos, por ejemplo por calentamiento en un horno de crisol, horno de túnel, horno tubular rotativo, y similares. En general resultan particularmen-
- 20.
- 25.
- 30.

251457



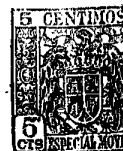
- te favorables temperaturas de recocido de entre 1000°C y 1300°C. Pero se puede calcinar, asimismo, a otras temperaturas algo más altas, o algo más bajas, a cuyo efecto se opera convenientemente por debajo de la temperatura de sinterización del material de silicato, para evitar dificultades en la trituración.
5. Al recocer los materiales de silicato tiene lugar una transformación de la estructura de la red cristalina. De esta manera al calcinar el caolín (China-Clay) se derrumba la estructura de caolinita, formándose la llamada estructura mu-
10. llita. Sin embargo se ignora, si las propiedades ventajosas sorprendentes de los silicatos de aluminio o de magnesio recocidos de la naturaleza indicada están relacionadas directamente, en las masas de resina artificial endurecibles con esta modificación en la estructura cristalina, o con modificaciones de transcurso paralelo en la dimensión, configuración
15. superficial, y forma de las partículas de las materias de carga.
- Como masas de resina artificial endurecibles a las que son incorporadas las cargas según el invento, entran en consideración en primera línea tales a base de epoxirresinas, además de aminoplastos, como resinas de formaldehído-urea y resinas de formaldehído-melamina, y de fenoplastos, como resinas de formaldehído-fenol, en forma de resinas de colada, resinas para herramientas, masas de relleno y masilla de empastar, masas de fundición inyectada y, particularmente, masas de prensa-
20. do.
25. Al efecto se utiliza como epoxirresinas, preferentemente, los conocidos éteres poliglicídlicos de renoles polivalentes, particularmente éteres poliglicídlicos del 4,4'-
30. -dihidroxi-difenildimetilmetano, o éteres poliglicídlicos de

251457



- un producto de condensación de formaldehído-fenol que contiene grupos hidroxilo libres. Pero se puede utilizar, asimismo, otras epoxirresinas, como por ejemplo los éteres poliglicídlicos de alcoholes polivalentes, o los ésteres poliglicídlicos de ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes.
- 5.
- En tanto que no se utilice una resina sintética autoendurente, las masas de resina artificial contienen, además, un catalizador de endurecimiento, o bien un agente interenlazador. Para las masas de prensado preferidas a base de epoxirresinas se cita como tales endurecedores, o bien agentes interenlazadores, por ejemplo diaminodiarilalcanos, como el 4,4'-diaminodifenilmetano.
- 10.
- Como es natural, las masas de resina artificial según la invención pueden contener, además de la resina artificial endurecible, el medio de endurecimiento y del mineral de silicato recocido a alta temperatura, aún ulteriores cargas pulverulentas o fibrosas, como amianto, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, polvo metálico, óxidos metálicos, pigmentos, fibras textiles naturales, o bien sintéticas, y similares. Además se puede adicionar, aparte de las cargas, asimismo, colorantes, estabilizadores, emolientes, plastificantes medios lubricantes y otras materias modificadoras.
- 15.
- 20.
- La preparación de las masas de resina artificial se efectúa con arreglo a métodos conocidos, convenientemente por simple mezclado de los componentes en dispositivos mezcladores apropiados, como molinos de bolas, laminadores mezcladores, o amasadoras, a temperaturas de por ejemplo 20° - 180°C, preferentemente 90° - 120°C. En caso deseado, se pueden llevar las masas según el invento, antes de alcanzar el estado sólido, endurecible, en formas adecuadas para la carga de moldes
- 25.
- 30.

251457



de prensado o similares, como pastillas, comprimidos o granos.

En los ejemplos siguientes, en tanto que no se determine expresamente otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento en peso.

5. E J E M P L O 1.

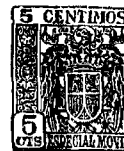
- 121 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano son disueltas bajo agitación en 550 partes de una epoxirresina, líquida a temperatura ambiente, preparada en presencia de álcali a base de 4,4'-dihidroxi-difenil-dimetilmetano y epiclorhidrina, con un contenido epoxídico de 5,2 moles/kg, a 60 - 62°C en el transcurso de 1 hora, siendo vertidas a 50°C en una cubeta de hojalata, plana, y colocadas durante 4 horas en una estufa de 50°C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente es obtenida una resina artificial quebradiza de color pardo claro que tiene un punto de reblandecimiento de 66°C. (medido en el banco de calefacción según Kofler). Esta resina es triturada, por ejemplo en un molino de batidor en cruz. 345 partes de resina así molida son trituradas con 640 partes de polvo de talco recocido a 1300°C, 15 partes de monoestearato de glicerina, y 20 partes de nigrosina, durante 32 horas en un molino de bola hecho de gres. Se obtiene una masa de prensado, bien elaborable, que fluye ya a presiones de prensado especiales de 20 kg/cm², rápidamente endurente bajo la acción de calor y presión.

25. Varillas de ensayo producidas a base de la misma mediante prensado durante 3 minutos a 165°C de las dimensiones 60 x 10 x 4 mm presentaron las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión kg/mm ²	8,3
Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	4,2

30. Si se utiliza en la masa de moldeo antes descrita en lugar de 640 partes de polvo de talco recocido a 1300°C, una

251457



cantidad igual de polvo de talco ordinario, entonces las varillas de ensayo producidas de modo análogo presentan las propiedades siguientes:

- | | | |
|----|---|-----|
| | Resistencia a la flexión kg/mm^2 | 6,2 |
| 5. | Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm^2 | 2,2 |

E J E M P L O 2.

- Se prepara masas de moldeo $A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2$ y B_3 de composición indicada a continuación, elaborando en una pasta homogénea los componentes pulverulentos, es decir cargas minerales, endurecedores amínicos, lubricantes y colorantes en una amasadora continua (Ko-Kneter PR 46 de la firma Buss Ag, Basilea) con la epoxirresina líquida a una temperatura de amasamiento de unos 90°C . Después de un amasamiento a fondo durante aproximadamente 6 horas se deja enfriar y se desmenuza la masa solidificada hasta que forma un granulado apto para deslizarse que sirve como masa de prensado.
- 10.
- 15.

La composición de las masas de prensado es como sigue:

Masa de moldeo

	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	B ₁	B ₂	B ₃
Epoxiresina según el ejemplo 1	530 T	556 T	530 T	530 T	530 T	556 T	530 T
4,4'-diaminodifenilmetano	145 T	152 T	145 T	145 T	145 T	152 T	145 T
monosteato de glicerina	30 T	30 T	30 T	30 T	30 T	30 T	30 T
migrosina	10 T	10 T	10 T	10 T	10 T	10 T	10 T
talco, farm., calcinado a 1300°C	1285 T	-	-	-	-	-	-
talco, farm., tal cual	-	-	-	-	1285 T	-	-
Bolus alba, calcinado a 1300°C (de nominación comercial "Molochit")	-	1252 T	-	771 T	-	-	-
Bolus alba, calcinado a 700°C (de nominación comercial "China Clay L.C.R.")	-	-	771 T	-	-	-	-
Bolus alba, tal cual	-	-	-	-	-	1252 T	771 T

251457



25 14 57



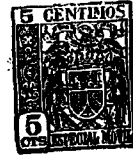
De las masas de moldeo $A_1 - A_4$, o bien $B_1 - B_3$ se produce por prensado durante 3 minutos a 165°C , varillas de ensayo de las dimensiones 60 x 10 x 4 mm. Las propiedades de estas varillas de ensayo son compiladas en la tabla siguiente:

Masa de prensado	Resistencia a la flexión kg/mm^2	Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm^2
A_1	8,6	4,4
A_2	11,4	7,8
A_3	8,9	4,6
A_4	8,1	4,1
B_1	5,0	2,4
B_2	8,4	3,3
B_3	6,9	3,8

EJEMPLO 3.

5. 830 partes del compuesto epoxídico líquido descrito en el ejemplo 1, con un contenido epoxídico de 5,3 equivalentes epoxídicos por kg, 20 partes de monoestearato de glicerilo y 940 partes de polvo de talco, calcinado durante 16 horas a 1300°C , son previamente mezcladas en una amasadora durante
10. un tiempo breve, y cargadas por porciones de cada vez una décima parte de la cantidad anterior, juntamente con 13 partes de etanolamina técnica, en una amasadora continua (Ko-Kneter PR 46 de la firma Buss A.G., Basilea), a cuyo efecto la amasadora es enfriada a 18°C . Para el amasamiento de la cantidad
15. anterior se necesita aproximadamente 30 minutos. La masa después de la salida de la amasadora es extendida sobre una chapa

25 1457



y llevada a un horno de 70°C. Dentro de 15 a 20 minutos la temperatura de la masa sube hasta unos 140°C. Seguidamente es desconectada la calefacción, dejando enfriarse la masa a temperatura ambiente, granulándola seguidamente. El granulado entonces es convertido en una pequeña máquina de fundición inyectada, accionada a mano ("Minijector" de la firma Moslo Co. EE. UU.), en probetas (60 x 10 x 4 mm). La temperatura de inyección es de 175° a 190°C.

5.

Las probetas templadas durante 16 horas a 80°C presentan una resistencia a la flexión de 11,2 kg/mm² y una resistencia a la flexión por impacto de 9,9 cmkg/cm².

10.

Si en la masa de fundición inyectada antes descrita se utiliza en vez de 940 partes de polvo de talco, recocido a 1300°C, una cantidad igual de polvo de talco corriente, entonces las probetas producidas de modo análogo, presentan las propiedades siguientes:

15.

Resistencia a la flexión kg/mm ²	7,0
Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	4,0

E J E M P L O 4.

20.

Si se utiliza la misma composición inicial como en el ejemplo 3, a cuyo efecto la amasadora no es enfriada, sino calentada a unos 150°C, entonces se desarrolla la reacción de adición exotérmica ya en el interior de la amasadora, a cuyo efecto el proceso de amasamiento tiene lugar con la misma velocidad que con el ejemplo 3.

25.

Esta masa, después de su salida de la amasadora es extendida sobre una chapa, es dejada enfriar y granulada. Del granulado se elabora, por fundición inyectada, probetas del mismo modo como en el ejemplo 3.

30.

Las probetas templadas durante 16 horas a 80°C presen-

= 10 = 25 14 57



tan una resistencia a la flexión de $10,9 \text{ kg/mm}^2$ y una resistencia a la flexión por impacto de $9,0 \text{ cmkg/cm}^2$.

Si se utiliza en la masa de fundición inyectada antes descrita en vez de 940 partes de polvo de talco calcinado a 1300°C , una cantidad igual de polvo de talco ordinario, entonces las probetas producidas de modo análogo presentan las propiedades siguientes:

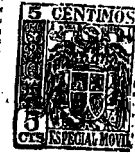
Resistencia a la flexión kg/mm^2	9,4
Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm^2	5,9.

10. E J E M P L O 5.

Una mezcla a base de 940 partes de fenol, 690 partes de formaldehído acuoso (al 37%) y 50 partes en volumen de HCl l-n, es calentada durante dos horas a temperatura de ebullición (100°C) bajo agitación y enfriamiento de reflujo. Seguidamente son adicionadas 50 partes en volumen de NaOH l-n, la fase acuosa superior es separada y la resina es lavada dos veces con 1000 partes en volumen de agua. Con la finalidad de eliminar el agua se destila a fondo la resina hasta que la temperatura interior haya subido a 160°C . Después de decantada y enfriada es obtenida una clara resina de novolaca quebradiza del punto de reblandecimiento 90°C .

318 partes de la novolaca obtenida, 42 partes de hexametilentetramina, 20 partes de nigrosina, 10 partes de ácido esteárico, 5 partes de óxido de cinc, 5 partes de óxido de magnesio y 600 partes de caolín recocido a 1300°C (denominación comercial "Molochit") son mezcladas en un molino de bolas y elaboradas en un laminador mezclador caliente de 120°C hasta que se forme una piel. La piel es desmenuzada en un molino de batidor en cruz hasta formar un granulado que sirve como masa de prensado.

25 14 57



Probetas producidas a base de la misma durante 3 minutos a 165°C de las dimensiones 60 x 10 x 4 mm presentan las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	8,35
	Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	2,62
	Resistencia cmkg/cm ²	0,96
	módulo de elasticidad kg/mm ²	1880

Si se utiliza en la masa de moldeo antes descrita en lugar de 600 partes de caolin calcinado a 1300°C una cantidad igual de caolin ordinario, entonces las probetas producidas de modo análogo presentan las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	6,22
	resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	1,60
	resistencia cmkg/cm ²	0,87
15.	módulo de elasticidad kg/mm ²	2122

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.



NOTA

251457

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos 62 943, del 15 agosto 1.958 y 75 402, del 7 julio 1.959, existiendo en ambas unidad de invención :

5. 1. Procedimiento para la preparación de masas de resina artificial endurecibles, caracterizado por estar constituidas por un conjunto en el que, como cargas pulverulentas, contienen silicatos de aluminio o de magnesio calcinados a alta temperatura, preferentemente entre 700°C a 1400°C , con estructura estratificada que en estado no recocido están constituidos a base de capas de Si_2O_5 esencialmente eléctricamente neutras.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene como carga, talco o minerales arcillosos, como caolín, que hayan sido calcinados a altas temperaturas, preferentemente de entre 700°C y 1300°C .
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como componente resinoso contienen epoxirresinas, particularmente éter poliglicídico de fenoles polivalentes.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque contienen como componente resinoso resinas fenólicas o resinas de melamina.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el conjunto resultante es apto para con



251457

tituir masas de prensado.

6. Procedimiento para la preparación de masas de resina artificial endurecibles.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de trece hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 14 de agosto de 1.959.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

tr : jpt
m : rm.
n : .ag.