



269840

269840

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

por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS DE RESINA SINTETICA REFORZADOS", a favor de la firma británica LEICESTER, LOVELL & CO. LIMITED, domiciliada en North Baddesley, Southampton, Hampshire (Inglaterra).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para la producción de artículos de plástico reforzados.

Conocido es el producir artículos que tienen una gran relación resistencia/peso impregnando un refuerzo de material de lámina, tal como fieltro, tela o papel, con un material resinoso capaz de ser convertido a un estado termofraguado y curando subsiguientemente el material resinoso impregnado en dicho refuerzo.

5. Corrientemente se emplea una técnica de "imposición húmeda". En este caso, una resina que es líquida

10.



269840

5. a las temperaturas normales se mezcla, inmediatamente antes del uso, con un agente curador capaz de convertir la resina líquida en sólida, termofraguada en esencia, y la composición así obtenida se aplica, mientras todavía está líquida, al refuerzo y se deja fraguar dentro de un molde patrón o sobre él. Este procedimiento, sin embargo, consume tiempo y es enojoso porque implica el manejo de materiales resinosos en estado líquido.

10. Se ha propuesto emplear refuerzos que se hayan impregnado previamente con materiales resinosos que están sólidos a las temperaturas ambientes normales y son aptos para convertirse, por calentamiento, al estado termofraguado. Para dicho procedimiento se elige una composición resinosa que sea sólida y prácticamente no reactiva a la temperatura ambiente, pero que, al calentarla, se funde y fluya primeramente y luego se termofragüe.

15. Aunque el procedimiento que emplea estos materiales previamente impregnados, que por lo común se designan como "preimpregnados", tiene una serie de ventajas sobre la técnica de la "imposición húmeda", presenta un inconveniente relevante en el hecho de que las composiciones resinosas impregnadas en dicho refuerzo poseen una duración limitada en almacenamiento y/o son de curado lento a temperaturas elevadas, pues la mayoría de los agentes curadores que se suelen llamar "latentes" son, o bien

20. ligeramente reactivos a la temperatura ambiente, o insuficientemente reactivos a temperaturas elevadas.

25. Ahora hemos descubierto que las ventajas de la técnica de la "preimpregnación" pueden lograrse sin que

30. ello implique ninguna limitación de la duración en alma-

269840



5. cenamiento del refuerzo preimpregnado si se emplea un material de refuerzo revestido o impregnado con una primera composición resinosa sintética fusible, en conjunción con un material de refuerzo revestido o impregnado con una segunda composición resinosa sintética fusible capaz de reaccionar con la primera composición resinosa sintética de manera a curarla y darle así un estado prácticamente fraguado.

10. Hemos descubierto, de manera sorprendente, que cuando se someten al calor y a la presión mezclas de este tipo se produce suficiente flujo en la resina para permitir que se mixturen y reaccionen entre sí, y que el producto curado obtenido tiene propiedades físicas semejantes a la de los laminados de composición análoga producidos por los procedimientos de la práctica anterior.

15. En consecuencia, este invento comprende un procedimiento para la producción de artículos de resina sintética reforzados, el cual consiste en impregnar o revestir un material de refuerzo con una composición resinosa fusible, mixturar o interfoliar el refuerzo revestido o impregnado, así producido, con un material de refuerzo previamente revestido o impregnado con una segunda composición resinosa fusible capaz de reaccionar con la primera composición resinosa de manera a curarla y transformarla a un estado prácticamente termofraguado, y en someter el conjunto así producido a la acción del calor y la presión.

20. Los materiales de refuerzo aptos para la finalidad de este invento son todos los materiales de refuerzo empleados corrientemente para la producción de

25.

30.



269

13 AGO

plásticos reforzados. Así, el refuerzo puede tener forma de filamentos continuos, y los de fibra hilada o hallarse en forma de tela tejida o de punto, fieltro, estera, papel o análoga. El refuerzo puede ser de vidrio, algodón, amianto, poliamida u otras fibras o material formador de filamento apropiados. Cuando se emplee un fieltro o una estera, no deben ser tan densos que inhiban la necesaria mixturación de las resinas al ser éstas calentadas. De preferencia se emplea un tejido de filamento de vidrio de peso ligero o mechas impregnadas.

5.

10.

Las resinas preferidas son una resina epóxida y una resina de anilina y formaldehído, pero puede recurrirse también a otras composiciones resinosas. Así, puede emplearse también una resina epóxida en conjunción con una resina de poliamida o una resina fenólica. Otras combinaciones adecuadas incluyen las resinas de urea-aldehído con resinas de novolaca fenólicas y asimismo resinas de novolaca fenólicas con resinas resoles fenólicas. Por lo general, sin embargo, la gama posible de combinaciones correactivas se limitará a los materiales que fluyen suficientemente por efecto del calor y la presión, aunque debe entenderse que las composiciones resinosas pueden incluir, si se desea, promotores del flujo o plastificantes.

15.

20.

La expresión "composición resinosa" tal como se usa aquí debe entenderse que se refiere a composiciones que, en conjunto, tienen naturaleza resinosa. Así, una composición resinosa apropiada para usar en conjunción con una composición de resina epóxida puede comprender una proporción principal de agente curador no resinoso, tal como un anhídrido de un ácido di- o policarboxílico, y

25.

30.



- una proporción menor de un material resinoso tal como una resina de vinilo, que sirve para impartir características resinosas a la composición en conjunto. Cada una de las composiciones resinosas, o ambas, pueden incluir cargas, tales como yeso, polvo de pizarra, polvos metálicos, almidón, harina de madera y similares, plastificantes tales como caucho de polisulfuro de polioxialquileno, dioctilftalato, glicol y similares, aceleradores, retardadores, antioxidantes, fungicidas, colorantes, pigmentos y otros modificadores. De preferencia, puede incluirse un colorante o un pigmento para contribuir a distinguir un componente resinoso del otro..
- 5.
- 10.

- El refuerzo puede impregnarse o revestirse de cualquiera de los modos conocidos. En el caso de una tela tejida de punto, por ejemplo, es conveniente pasarla por un baño impregnante que contenga una solución de la composición resinosa en un disolvente volátil y a continuación por cilindros expresores que sirven para graduar el contenido de resina de la tela. La tela impregnada puede pasarse luego por un tunel caldeado y ventilado, con el fin de eliminar el disolvente volátil. Pero también es posible aplicar las composiciones resinosas en estado de fusión, para evitar los inconvenientes asociados con la eliminación y la recuperación de los disolventes volátiles.
- 15.
- 20.
- 25.
- En el caso de este invento, en que los componentes reactivos se aplican por separado, dicho procedimiento no implica ningún peligro de reacción prematura.

- En el caso de filamentos o mechas, pueden emplearse procedimientos semejantes de revestimiento o impregnación, pero el contenido de resina se regula de
- 30.



259540

preferencia pasando el filamento o la mecha revestidos por un orificio de diámetro apropiado.

Los refuerzos impregnados pueden montarse y curarse de diversas maneras para dar productos termofra-

5. Cuando el refuerzo impregnado tiene forma de hoja o lámina (por ejemplo, una tela tejida o de punto, un fieltro o un papel) los productos termofraguados se forman convenientemente sobreponiendo capas de refuerzo impregnado de manera que cada capa impregnada con la primera composición resinosa se halle en contacto con una capa impregnada con la segunda composición resinosa. En este caso, la relación óptima entre los dos componentes resinosos se logra equilibrando el contenido de resina de los refuerzos.

10. En el caso de mechas o filamentos impregnados, también es posible lograr la relación correcta de los componentes resinosos variando las proporciones en que se combinan los dos refuerzos impregnados.

15. El método por el que se forman y curan los refuerzos impregnados depende principalmente de la naturaleza del refuerzo y el uso final a que se les destine. Así, las mechas impregnadas pueden arrollarse apropiadamente en un mandril para formar una cañería o tubo, eligiendo el número de cabos de cada tipo de tal manera que la relación de los dos componentes resinosos en el artículo acabado se aproxime a la relación óptima. Las mechas trituradas, mezcladas en proporciones apropiadas, pueden emplearse para la producción de moldeados dándoles la forma deseada en un molde apareado, bajo calor y presión.
- 20.
- 25.



269840

Pueden producirse laminados en forma de hojas planas o artículos moldeados disponiendo capas alternadas de los dos refuerzos impregnados y curando el conjunto resultante en un molde apropiado bajo calor y presión.

5. Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar el invento.

EJEMPLO 1.

10. Se preparó una resina epóxida sólida haciendo reaccionar una novolaca fenólica, preparada en condiciones ácidas a base de 1 mol de fenol y 0,5 moles de formaldehído y destilando con vapor para eliminar el fenol libre, con un exceso diez veces mayor de apiclorhidrina, en presencia de la cantidad calculada de hidróxido sódico. La epiclorhidrina no reaccionada se eliminó por destilación y la
15. resina resultante se lavó con metiletilcetona, para eliminar la sal, y por último se secó. La resina obtenida tenía un punto de fusión de 53°C, un peso molecular de 605 y un valor epóxido de 0,5.

20. Se preparó una resina de anilina calentando 1 mol de anilina con 0,68 moles de formaldehído (en forma de una solución acuosa al 37%) en presencia de 0,8 moles de ácido clorhídrico. Terminada la reacción, se precipitó la resina de la solución por adición de la cantidad calculada de hidróxido sódico. Se separó el precipitado, se
25. le lavó para eliminar la sal y luego se le secó calentándolo en vacío para eliminar el agua. La anilina libre se separó luego sometiendo la resina fundida a destilación con vapor.

30. Un paño de vidrio tejido satinado de 0,012 pulgadas y 8 cabos se impregnó con una solución acetónica de la

269840



resina epóxida preparada en la forma antes indicada y se secó. El contenido de resina del paño seco fue de 52%.

Otra muestra del mismo paño se impregnó con una solución de resina de anilina hecha como se ha indicado antes para dar un contenido de resina del 23%.

5.

Un laminado preparado montando una estructura que comprendía capas alternadas de cada uno de los materiales de refuerzo impregnados anteriores, curando éstos bajo presión a 150°C durante 15 minutos y curando ulteriormente a 200°C, durante 6 horas, los laminados obtenidos,

10.

demonstró poseer las propiedades siguientes:

Resistencia inicial a la flexión a 20°C - 69,000 psi.

Retención de resistencia después de
3 horas de ebullición - 88%

15.

Retención de resistencia a 70°C después
de 1/2 hora a 70°C - 78 %

Retención de resistencia a 90°C después
de 1/2 hora a 90°C - 75,5%

Retención de resistencia a 150°C después
de 1/2 hora a 150°C - 40%

20.

Un laminado semejante, preparado de la manera convencional a base de tela impregnada con una mezcla de resina epóxida y resina anilina y curada en las mismas condiciones, dió los resultados siguientes:

25.

Resistencia inicial a la flexión, a
temperatura ambiente - 66,000 psi.

Retención de resistencia después de
3 horas de ebullición - 77,3%

Retención de resistencia a 70°C
después de 1/2 hora a 70°C - 86%

269840



Retención de resistencia a 90°C

después de 1/2 hora a 90°C - 83,5%

Retención de resistencia a 150°C

después de 1/2 hora a 150°C - 53,1%

5. EJEMPLO 2.

Unas mechas de vidrio impregnadas con una resina epóxida preparada como en el ejemplo 1 se arrollaron en un mandril giratorio caldeado, al mismo tiempo que mechas semejantes impregnadas con la resina de anilina del ejemplo 1. Como en este caso el contenido de resina de las mechas impregnadas con resina de anilina era semejante al de las mechas impregnadas con la resina epóxida, la relación óptima de 2:5 se logró empleando 2 cabos de las primeras por cada 5 cabos de las segundas, disponiendo las bobinas en zigzag apropiado para obtener una distribución uniforme. Después del curado, se obtuvo un tubo satisfactorio, que admitía bien la comparación con un tubo semejante hecho de la manera convencional.

10.

15.

EJEMPLO 3.

20.

Una tela de vidrio se impregnó con una composición resinosa que comprendía:

- Anhídrido hexahidroftálico - 80 partes
- Acetato de polivinilo - 5 partes
- Acetona - 40 partes

25.

y se dejó secar. El contenido de resina del refuerzo, después del secado, fue del 19%.

Luego se dispusieron 3 capas de tela de vidrio, impregnadas con solución acetónica al 75% de la resina epóxida del ejemplo 1 y que tenían un contenido de resina del 52% después del secado, para formar un laminado con

30



capas alternas del refuerzo impregnado con la composición de anhídrido hexahidroftálico anterior. Después de curar bajo presión a 150°C durante 30 minutos, se comprobó que el laminado resultante tenía una resistencia a la flexión de 87,000 psi y otras propiedades físicas semejantes a las de una estructura comparable preparada por un procedimiento convencional.

5.

E J E M P L O 4.

Tres capas de tela de vidrio impregnadas con resina epóxida preparada como en el ejemplo 1 se interfoliaron con 3 capas de una tela semejante impregnada con un aducto resinoso semisólido de una resina epóxida y dietilamina, preparado por el método descrito en la memoria de la patente británica Nº 832,189. Después de someter al calor y la presión el laminado así formado, se comprobó que se había constituido y curado satisfactoriamente.

10.

15.



N O T A

280840

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la patente británica Nº 28494/60 del 17 de agosto de 1.960.

5. 1. Un procedimiento para la producción de artículos de resina sintética reforzados, que se caracteriza porque comprende impregnar o revestir un material de refuerzo con una composición resinosa fusible, mixturar o interfoliar el refuerzo revestido o impregnado, así producido, con un material de refuerzo previamente revestido o impregnado con una segunda
10. composición resinosa fusible capaz de reaccionar con la primera composición resinosa, de modo a curarla y darle un estado prácticamente termofraguado, y someter el conjunto producido a la acción del calor y la presión.
15. 2. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, en el que una de las composiciones resinosas fusibles empleadas comprende una resina epóxida.
20. 3. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 2, en el que la segunda composición resinosa fusible es un producto de condensación de una arilamina y un aldehído.
4. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la mencionada segunda composición resinosa fusible es una resina de anilina y formaldéhído.

209649



5. Un procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que la segunda composición resinosa fusible es una poliamida.

5. 6. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de que el material de refuerzo es fibra de vidrio.

10. 7. Un procedimiento en conformidad con lo definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de que una de las composiciones resinosas, o ambas, contienen un colorante o pigmento.

8. Un procedimiento para la producción de artículos de resina sintética reforzados.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 14 de agosto de 1.961.

LEICESTER, LOVELL & CO. LIMITED.

p. a.

RECEIVED
1961