

327014

Caso 5699/E

21



327014

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ESTRUCTURAS SUPERFICIALES PREIMPREGNADAS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea(Suiza).

MEMORIA DESCRIPTIVA.

Sábido es que se preparan cintas preimpregnadas, que contienen resina epóxida, impregnando primeramente con una solución de resina epóxida, a la que se ha añadido un endurecedor, el material de soporte empleado y evaporando a continuación el disolvente por tratamiento térmico. Las cintas impregnadas obtenidas (que se llaman corrientemente "prepregs"), que por lo general sólo tienen un tiempo limitado de almacenamiento, se comprimen de manera conocida, con empleo de presión y calor, para formar materias prensadas estratificadas.

**POOR
QUALITY**



327014

327014

- Para las propiedades finales de las materias prensadas estratificadas suele ser ventajoso que para la preparación de los prepregs se pueda emplear una resina epóxida líquida, de cadena relativamente corta, pues tales productos tienen por lo general, después del endurecimiento, mejor resistencia al calor, Para que con tales resinas líquidas no se obtengan después de la impregnación prepregs pegajosos, es necesario prolongar la operación de secado. Después de la evaporación del disolvente, la cinta impregnada se somete todavía por cierto tiempo a una temperatura más alta, lo que hace que una parte del endurecedor reaccione con la resina epóxida y esta última pase a un estado "preprolongado", de peso molecular más alto, más viscoso hasta sólido, pero todavía fusible (la llamada "fase B"). Con muchos sistemas de resina epóxida/endurecedor la reacción de endurecimiento, sin embargo, prosigue despacio, aún a la temperatura ambiente, lo cual disminuye la estabilidad de los "prepregs". Esto ocurre de modo muy manifiesto, por ejemplo, con los sistemas de endurecedor a base de anhídridos de ácido dicarboxílico o policarboxílico, y por lo tanto tales sistemas de resina epóxida/endurecedor de polianhídrido quedan fuera de cuenta para la preparación de prepregs estables en el almacenamiento, pese a que su empleo, en vista de las buenas propiedades mecánicas de las materias prensadas estratificadas que con ellos se obtienen, sería por otra parte muy deseable.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



327014

- Ahora se ha descubierto que pueden evitarse en gran medida los inconvenientes antes expuestos si para la preparación de la resina epóxida líquida empleada para la preparación de los prepregs se prolonga de tal modo, por calentamiento
5. cierta cantidad de endurecedor correspondiente a menos de 1 equivalente de los grupos epóxidos existentes, que la resina todavía sea bien soluble en los disolventes orgánicos usuales (como, por ejemplo, la acetona), pero al mismo tiempo existen todavía suficientes grupos epóxidos re-
 10. tificables para el endurecimiento durante la preparación de la materia estratificada. Esto ocurre si en la preprolongación se incluye alrededor de 10 a 70% (y de preferencia 15 a 40%) de los grupos epóxidos existentes originariamente en la resina líquida. Las resinas epóxidas preprolongadas que se obtie-
 15. nen son semisólidas hasta sólidas y estables en el almacenamiento, a condición de que durante la reacción de preprolongación se consuman todos los grupos reactivos del endurecedor. Es una característica esencial de este invento que con un ex-
 20. ceso de endurecedor se empleen resinas epóxidas preprolongadas completamente reaccionadas. Las resinas preprolongadas inestables que se obtienen si se añade más de la cantidad de endurecedor estrictamente necesaria para la preprolongación deseada y no se lleva hasta el final la reacción de preprolongación, sino que simplemente se la interrumpe por enfriamiento rápido
 25. o adición de disolventes, no son apropiadas para los fines del

327014



- invento. Además de deficiente estabilidad en el almacenamiento, tales resinas epóxicas que contienen todavía una parte del endurecedor empleado para la preprolongación pero no acabado de reaccionar, tienen la desventaja de que para el endurecimiento final del prepreg que los convierte en materia prensada estratificada no puede emplearse la mayoría de las veces otro endurecedor sin que, a causa de una reacción de ambos endurecedores entre sí, se ejerza una influencia perjudicial sobre las propiedades mecánicas de las materias estratificadas listas.
- 5.
10. Objeto del invento que aquí se expone es por lo tanto un procedimiento para la preparación de estructura superficiales preimpregnadas, para la fabricación de materias prensadas estratificadas, procedimiento que se caracteriza por impregnarse estructuras superficiales porosas con una solución que contiene:
- 15.
- a) una resina epóxida preprolongada, todavía soluble, que se obtiene haciendo reaccionar en caliente un compuesto epóxido líquido hasta muy viscoso, que tiene una equivalencia de epóxido mayor de 1 y un contenido epoxídico de más de 2,0 equivalentes de epóxido por kg, con un endurecedor que, al reaccionar con el compuesto epóxido, produce, a tenor de la cantidad añadida, cierto descenso del contenido de epóxido, midiendo la cantidad de dicho endurecedor de tal modo que se consuma de un 10% por lo
- 20.
25. menos hasta un 70% a lo sumo (y de preferencia de 15 a



327014

- 40%) de los grupos epoxídicos existentes, sin que no obstante el contenido de epóxido descienda a menos de 2,0 equivalentes de epóxido por kg, y llevando la reacción, con consumo completo del endurecedor, hasta la fase de un producto preprolongado estable.
5. b) un endurecedor en cantidad suficiente para el completo endurecimiento de la resina epoxídica preprolongada a) y
- c) un disolvente orgánico,
10. y a continuación secarse la estructura superficial impregnada.
- El endurecedor empleado para la preparación de la resina epóxida preprolongada a) y el endurecedor b) necesario en las materias prensadas estratificadas para el endurecimiento completo, pueden ser iguales o distintos. Resulta
15. aquí sorprendente que, aún en el caso de que los endurecedores sean iguales en ambas fases, con el procedimiento de este invento existen importantes ventajas técnicas respecto al procedimiento conocido, en el que se impregnan cintas con una solución de resina epóxida no preprolongada y la cantidad de endurecedor necesaria para un endurecimiento completo y a continuación se preparan prepregs haciendo reaccionar con la resina epóxida solamente una parte del endurecedor e interrumpiendo luego la reacción antes de que la resina impregnada
20. llegue a un estado infusible.
25. Estas ventajas técnicas que de modo muy general



327014

se consiguen con el procedimiento de este invento son, en particular: tiempos de secado más breves de las cintas preimpregnadas y más larga estabilidad de éstas, menor flujo de resina en el prensado previo y, la mayoría de las veces, mayor es-

5. tabilidad dimensional de las placas prensadas.

Según una modalidad preferida de realización del invento, para la preprolongación y el endurecimiento de la materia estratificada se utilizan endurecedores diferentes. Con tales combinaciones de endurecedores pueden mejorarse todavía

10. más tanto las propiedades de elaboración de las resinas laminadas como las propiedades finales de los laminados.

Así, por ejemplo, se ha comprobado que mediante la preprolongación de las resinas epóxicas con anhídrido de ácido dicarboxílico y policarboxílico (en particular con los que influyen favorablemente en la resistencia térmica de las resinas) y empleo consecutivo, para el endurecimiento final de los prepregs, de complejos apropiados de adición de trifluoruro bórico, se obtienen a temperatura elevada materias estratificadas de propiedades eléctricas muy buenas.

20. Como endurecedores para la reacción de preprolongación son aptos fundamentalmente todos los compuestos que, al hacerlos reaccionar con los grupos epóxicos de la resina, producen, atener de la cantidad añadida, cierto descenso reproducible de contenido de grupos epóxicos. Transcurrida esta

25. reacción, los productos de alto peso molecular obtenidos deben

327014



- ser estables, es decir, la eficiencia del endurecedor empleado para la preprolongación debe quedar tan disminuida que en el ulterior calentamiento sólo se produzca todavía un consumo de grupos epóxidos insignificante en comparación con la reacción propiamente dicha a dicho consumo sea del mismo orden de magnitud que ^{on} el correspondiente calentamiento de la resina epóxida pura, empleada como material de partida, sin adición de endurecedor. Como pauta aproximada puede aceptarse aquí que la estabilidad de la resina epóxida preprolongada que se
5. obtiene debe ser siempre tan grande por lo menos que, al cabo de 10 horas de calentamiento a 120° C, no se produzca ningún descenso de los grupos epóxidos existentes mayor a lo sumo de 0,2 equivalentes de epóxido por kg de resina.

- Los endurecedores apropiados para la preprolon-
15. gación son sobre todo los anhídridos de ácido dicarboxílico o policarboxílico, como por ejemplo:
- el anhídrido ftálico,
 - el anhídrido tetrahidroftálico,
 - el anhídrido hexahidroftálico,
 - 20. el anhídrido metilhexahidroftálico,
 - el anhídrido endometilen-tetrahidroftálico,
 - el anhídrido metil-entometilen-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadie),
 - el anhídrido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico,
 - 25. el anhídrido succínico,



327014

5. el anhídrido adípico,
el anhídrido maleico,
el anhídrido alilsuccínico,
el anhídrido dodecenilsuccínico,
el anhídrido 7-alil-biciclo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarbo-
xílico y
el dianhídrido de ácido piromelítico,

o las mezclas de tales anhídridos. En lugar de los anhídridos,
pueden emplearse también los ácidos policarboxílicos libres,
10. como por ejemplo el ácido hexahidroftálico.

De conveniencia se emplean al mismo tiempo, com-
plementariamente, aceleradores, como aminas terciarias, sus
sales o compuestos amónicos cuaternarios; por ejemplo, tris-
(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina o fenolato de
15. bencildimetilamonio, sales estánnicas^{II} de ácidos carboxílicos,
como el octoato de estaño^{II}, o alcoholatos de metal alcalino,
como por ejemplo el hexilato sódico.

Para la preprolongación son aptos además como
endurecedores los ácidos de Lewis, por ejemplo los cataliza-
20. dores de Friedel-Crafts, y en particular los compuestos de
adición de trifluoruro bórico y fenoles, aminas o amidas, co-
mo el complejo de BF_3 -monostilamina, el complejo de BF_3 -pipe-
ridina, el complejo de BF_3 -piridina o el complejo de BF_3 -di-
metilformamida.

25. Las temperaturas necesarias para la reacción



327014

de prolongación son distintas según la naturaleza de la resina epóxida empleada y la reactividad del endurecedor preprolongante. Se actúa por lo general a temperaturas de 50 a 300° C, pero con ventaja a temperaturas de 60 a 160° C. A estas

5. temperaturas, el endurecedor empleado para la preprolongación se añade a la resina ya sea de una vez, ya sea en porciones.

Los compuestos epóxidos utilizados para la preprolongación son los que contienen por mol más de un grupo epóxido, así como más de 2,0 equivalentes de epóxido por kg, y que a la temperatura ambiente son líquidos hasta viscosos.

10. Compuestos epóxidos apropiados son, por ejemplo:

- los poliepóxidos alicíclicos, como:

- el dióxido de vinilciclohexeno,
- el dióxido de limoneno,
- 15. el dióxido de dicitlopentadieno,
- el éter bis (3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol,
- el éter (3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-il)glicídico,

20. - los compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos, como:

- el bis-(4,4-epoxiciclohexancarboxílico) de dietilenglicol,
- el succinato de bis-3,4-(epoxiciclohexilmetilo),
- el carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano,
- 25. el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-

327014



epoxi-6-metilciclohexano y

el 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol;

5. - los ésteres poliglicídílicos, como los que se obtienen por reacción de ácidos policarboxílicos o del ácido cianúrico con epiclorohidrina, como, por ejemplo:

el adipato de diglicidilo,

el ftalato de diglicidilo,

el isocianurato de triglicidilo;

10. - y los ésteres poliglicídílicos como los que se obtienen por esterificación de un alcohol bivalente o polivalente o de un difenol o polifenol con epiclorohidrina o diclorohidrina, en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el 1,4-butilenglicol y la glicerina, y en particular de difenoles o polifenoles, como la resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, los productos de condensación de fenol-formaldehído del tipo de los resoles o las novolacas, el bis-(p-Hidroxifenil)-metano y en particular el bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (= bisfenol A).

20. Cabe citar aquí especialmente los ésteres poliglicídílicos de bisfenol A, líquidos a la temperatura ambiente, que tienen un contenido de epóxido de 3,8 a 5,8 equivalentes de epóxido por kg y que corresponden a la fórmula media:

327014



- no por ejemplo poliaminas, poliamidas, anhídridos de ácido policarboxílico, ácidos de Lewis y en especial complejos de fluoruro bórico. Sin embargo, se prefieren las mismas clases de endurecedores que son apropiados para la preparación de las
5. resinas epóxidas preprolongadas, y entre éstos resultan a su vez muy aptos los complejos de trifluoruro bórico con aminas o amidas, como monometilamina, monoetilamina, piperidina, dimetilamina o bencilamina. Según una modalidad de realización del invento particularmente preferida, se combina una resina
10. epóxida a), preprolongada con un anhídrido de ácido policarboxílico, con un complejo de trifluoruro bórico-amina como endurecedor b).

- En calidad de disolventes orgánicos c) para la preparación de soluciones de impregnación sirven los disolventes usuales para las resinas de impregnación; por ejemplo, ce-
15. tonas como la acetona, la metiletilestona y la metilisobutilestona; alcoholes como el metanol y el etanol; alcoholes etéreos como el éter monometílico de etilenglicol; e hidrocarburos aromáticos como el tolueno y el xileno, así como la dime-
20. tilformamida.

Como estructuras superficiales porosas que se impregnan en el procedimiento de este invento sirven, por ejemplo, los tejidos, las mallas o trenzados, los géneros de



punto, las esteras de fibras o los vellones de fibra a base de materias fibrosas. Cabe citar como ejemplos el papel, el papel de amianto, los papeles de mica, la guata de algodón, las muselinas de lino o de algodón, el cañamazo y, en particular, las esteras de fibra de vidrio o los tejidos de fibra de vidrio.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso.



- 14 327014

EJEMPLO 1.

- 500 partes de una resina epóxida líquida (preparada por condensación de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina en presencia de álcali) de 192 equivalentes de epóxido y 11000 centipoises de viscosidad a 25°C (= resina epóxida A) se hacen reaccionar durante 3 horas, a 100°C y removiendo, con 50 partes de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte de bencildimetilamina. El contenido de epóxido de la resina desciende entonces de 5,2 equivalentes de epóxido por kg a 4,1 equivalentes de epóxido por kg. Después de añadir una vez más 50 partes de anhídrido hexahidroftálico y 1 parte de bencildimetilamina y de una reacción de 5 y $\frac{1}{2}$ horas a 100°C, el contenido de epóxido de la resina es todavía de 3,0 equivalentes de epóxido por kg. La resina obtenida es sólida a la temperatura ambiente y todavía soluble en los disolventes usuales. El contenido de epóxido obtenido no presenta ninguna variación al cabo de 4 semanas de almacenamiento de la resina a 25°C. Después de 10 horas de calentamiento a 120°C, se observa un contenido de epóxido de 2,81 equivalentes de epóxido por kg. El calentamiento prolongado a 120°C ya no altera esta cifra de modo importante. La resina preprolongada obtenida después de 8 $\frac{1}{2}$ horas de condensación se disuelve entonces en 300 partes de acetona con adición de 300 partes de anhídrido hexahidroftálico y 0,25 partes de bencildimetilamina.
5.
10.
15.
20.
25.



5. Con la solución de resina epóxida obtenida se impregna un tejido de vidrio que, para impartirle mejor adherencia con la resina, se había tratado con una solución amoniacal de un complejo de metacrilato de cloruro de cromo, con adición de acetato de polivinilo y de un humectante. Al cabo de 12 minutos de secado a 130°C, se obtiene un tejido preimpregnado no pegajoso, flexible y con un contenido de resina del 37%. Este tejido es estable durante 26 horas al almacenamiento a 60°C.

10. Estratificando en 12 capas para formar un haz y comprimiendo con una presión de 20 kg/cm² durante 60 minutos a 160°C, se produce un flujo de resina (= pérdida de peso respecto al contenido de resina) del 8%. La estratificación prensada que se obtiene es tenaz y dura (contenido de resina, 34,0%) y presenta las propiedades siguientes:

resistencia a la flexión	65 kg/mm ²
resistencia a la flexión después de 1 hora de almacenamiento en agua a 100°C	56 "
absorción de agua después de 1 hora a 100°C	0,11%

20. Un tejido impregnado de manera sem ejante con una solución de 500 partes de la resina epóxida A tal cual, 400 partes de anhídrido hexahidroftálico y 2,25 partes de bencildimetilamina en 300 partes de acetona requiere un tiempo de secado de 20 minutos a 130°C. Se obtiene así un pre-

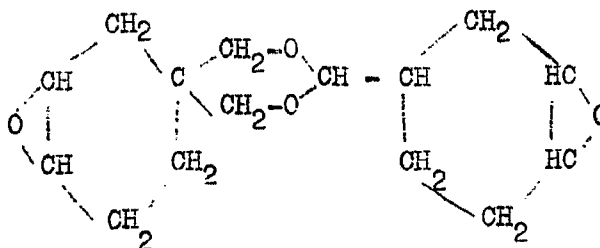


prego seco, flexible, que presenta un contenido de resina del 36%. Su estabilidad a 60°C dura escasamente 10 horas. Comprimido durante una hora a 160°C con presión de 20 kg/cm², manifiesta un flujo de resina de 16% aproximadamente.

5. EJEMPLO 2.

500 partes del diepóxido del acetal a base de delta³-tetrahidrobenzaldehído y 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-(3), de la fórmula

10.



15.

(= resina epóxida B) se tratan, a 100°C y removiendo bien, con 1 parte de complejo de trifluoruro bórico y monoetilamina. Al cabo de 5 horas la reacción está terminada. El contenido de epóxido de la resina (equivalentes-gramo de grupos de epóxido por kg de resina) ha descendido así de 6,4 a 5,4. Después de proseguir el calentamiento durante 0 horas a 120°C,



- el contenido de epóxido es todavía de 5,30 y, al cabo de un total de 37 horas de calentamiento, todavía de 5,21 por kg. La resina prepropionada obtenida, semisólida a la temperatura ambiente, tiene una viscosidad de unas 4000 centipoises a 80°C. Se la disuelve en 270 partes de acetona y se añaden 15 partes de complejo de trifluoruro bórico y monoetilamina. Con la solución obtenida se impregna un tejido de vidrio cuyo acabado contiene, como impartidor de adherencia, aminopropiltriétoxissilano. Para obtener un prepreg seco y no pegajoso, basta un secado de 5 minutos a 100°C. El tejido preimpregnado que se obtiene puede almacenarse durante mucho tiempo. Su estabilidad es de 5 meses a la temperatura ambiente, de más de 2 meses a 40°C y de 5 días a 60°C.

- Un tejido preimpregnado de esta índole, almacenado durante dos meses a 40°C, se estratifica en 12 capas, formando un haz, se prensa con una presión de 20 kg/cm² durante 60 minutos, a 160°C, y a continuación se somete a endurecimiento final durante 3 horas, a 180°C. Se obtiene una estratificación prensada dura y tenaz, que tiene las propiedades siguientes:

	resistencia a la flexión	55 kg/mm ²
	resistencia a la flexión al cabo de 1 hora de almacenamiento en agua a unos 100°C	47,8 "
25.	absorción de agua después de 1 hora de almacenamiento en agua a unos 100°C	0,04%



- 15 - 327014

resistencia a la flexión por impacto 156 cmkg/cm²

5. Una estratificación prensada preparada de la misma manera a base de un tejido preimpregnado que se había guardado durante 5 meses a la temperatura ambiente manifiesta las propiedades siguientes:

resistencia a la flexión al cabo de 1 hora en agua a 100°C 48 kg/mm²

absorción de agua después de 1 hora a 100°C 0,9%

10. En el prensado del tejido, el flujo de resina fue siempre de un 15%.

15. Un tejido de vidrio impregnado de manera semejante con una solución de 500 partes de la resina epóxida B tal cual y 16 partes de complejo de trifluoruro bórico-monoetilamina en 270 partes de acetona tuvo que ser secado durante 12 minutos a 100°C para obtener un prepreg normal, este manifestó una estabilidad de sólo 2 días a 60°C y al cabo de 3 meses de almacenamiento a la temperatura ambiente no mostró, al ser comprimido con 20 kg/cm² a 160°C, ningún flujo, por lo cual no pudo ya prepararse ninguna estratificación prensada de buenas propiedades.



327014

EJEMPLO 3.

- A 500 partes de la resina epóxida B empleada en el ejemplo 2 \sphericalangle diepóxido del acetal a base de delta³-tetrahidrobenzaldehído y 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexeno-
5. -(3)7 se añaden, a 100°C, 25 partes de anhídrido hexahidroftálico y 2,5 partes de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metilolpentano. Removiendo, se mantiene esta mezcla a 100°C durante 4 horas, lo que hace que el contenido de epóxido de la resina (equivalentes-gra-
10. mo de grupos epóxidos por 1 kg de resina) disminuya de 6,3 a 5,42. Después de 38 horas de calentamiento a 120°C, se observa un contenido de epóxido de 5,33. La resina obtenida es semisólida a la temperatura ambiente y tiene una viscosidad de 3500 aproximadamente a 80°C. El contenido de epóxido
15. obtenido no presentó ya ninguna variación después de 5 meses de almacenamiento a 25°C.

- 500 partes de la resina preprolongada obtenida se disuelven en 270 partes de acetona y se añaden 15 partes de complejo de trifluoruro bórico y monoetilamina. Con la
20. solución obtenida se impregna un tejido de vidrio que, para conferirle mejor adherencia, se ha tratado previamente con una solución amoniacal de un complejo de metacrilato de cromo, con adición de acetato de polivinilo y de un humectante. Para obtener un prepreg no pegajoso, basta un secado de 8 minu-
25. tos a 100°C. El tejido preimpregnado que se obtiene puede



327014

cortarse y apilarse o guardarse en rollos. Su conservabilidad a 60°C es de 66 días por lo menos.

El tejido impregnado así obtenido se estratifica en 12 capas, formando un haz, se prensa con presión de 20 kg/cm² durante 60 minutos, a 160°C, y a continuación se somete a endurecimiento final durante 3 horas, a 180°C. Se obtiene una estratificación prensada dura y tenaz, con cerca de 35% de contenido de resina y cuyas propiedades eléctricas y mecánicas son las siguientes:

10.	resistencia a la flexión	40 kg/mm ²
	resistencia a la flexión por impacto	130 "
	absorción de agua después de 1 hora a 100°C	0,51%
	factor de pérdida dieléctrica (tg δ)	
	a:	
	122°C	0,01
15.	137°C	0,02
	150°C	0,03

Un tejido de vidrio impregnado de modo semejante con una solución de 500 partes de la resina epóxida B y 15 partes de complejo de trifluoruro bórico y monoetilamina en 270 partes de acetona tuvo que secarse durante 12 minutos para obtener un prepreg seco. Su conservabilidad a 60°C fue de 29 días.

- 21 - 327014



Comprimiendo de la misma manera que antes, se obtuvo una estratificación prensada con las siguientes propiedades mecánicas y eléctricas:

	resistencia a la flexión	35 kg/mm ²
5.	absorción de agua después de 1 hora a 100°C	0,9%
	factor de pérdida dieléctrica (tg δ) a:	
	90°C	0,01
	122°C	0,02
	134°C	0,03

10. EJEMPLO 4.

500 partes de la resina epóxida preprolongada que se ha descrito en el ejemplo 3, con un contenido de epóxido de 5,33 equivalentes de epóxido por kg, se disuelven en 285 partes de acetona, con adición de 20 partes de difluoroborocetoacetanilida y 1,25 partes de trietilamina, y con la solución obtenida se impregna un tejido de vidrio. El tejido de vidrio está provisto de un apresto que contiene, como impartidor de adherencia, un complejo de metacrilato de cromo. Basta un secado de 9 minutos a 100°C. El prepreg flexible que se obtiene presenta una capacidad de almacenamiento de 160 horas a 160°C.



327014

Estratificado en 12 capas, formando un haz, y prensado con presión de 20 kg/mm^2 durante 30 minutos a 120°C , así como sometido a endurecimiento final durante 60 minutos a 160°C , este prepreg da una estratificación prensada

5. dura y tenaz, de las siguientes propiedades:

	resistencia a la flexión	43 kg/mm^2
	resistencia a la flexión durante 1 hora en agua a 100°C	38 kg/mm^2
	resistencia a la flexión por impacto	140 cmkg/cm^2
10.	factor de pérdida dieléctrica ($\text{tg } \delta$) a:	
	160°C	0,01
	190°C	0,02
	200°C	0,03

15. Un tejido impregnado de modo semejante con una solución de 100 partes de la resina epóxida B empleada en el ejemplo 3 y 4 partes de difluoroboroacetoacetanilida, 925 partes de trietilamina y 57 partes de acetona debe secarse hasta la ausencia de pegajosidad 27 minutos a 100°C , para obtener un prepreg seco. Este es quebradizo, poco flexible y de
20. conservabilidad limitada. Para preparar una estratificación prensada cuyas propiedades sean comparables a las indicadas antes, hubo que comprimir el tejido después de 4 días a lo más tarde. Su conservabilidad a 60°C fue sólo de 17 horas.

327014



EJEMPLO 5.

Una mezcla de 200 partes de una resina epóxido (preparada por condensación de 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina y con un contenido de epóxido de 2,53 equivalentes de epóxido por kg) con 300 partes de una resina epóxida preparada por condensación de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano y epíclorohidrina y con un contenido de epóxido de 5,24 equivalentes de epóxido por kg (mezcla de resina epóxida C, contenido de epóxido de 4,1 equivalentes de epóxido por kg) se calienta a 100°C, y en un intervalo de 10 minutos y removiendo, se añaden 35 partes de anhídrido hexahidroftálico y 2 partes de bencildimetilamina. Al cabo de 6 horas de calentamiento de la mezcla a 100-105°C, el contenido de epóxido ha bajado a 3,13 equivalentes por kg. El calentamiento prolongado a 120°C ya no altera fundamentalmente este valor.

500 partes de la mezcla de resina epóxido preprolongada que se ha obtenido, y que es semisólida a la temperatura ambiente, se disuelven en 270 partes de metiletilcetona, con adición de 10 partes de difluoroboroacetoacetanilida y 0,5 partes de tribencilamina, y con la solución obtenida se impregna un tejido de vidrio. Este está provisto de un apresto que contiene, como impartidor de adherencia, un complejo



- 24 - 327014

de metacrilato de cromo. Después de secar durante 35 minutos a 130°C, se obtiene un prepreg flexible, que a 60°C presenta una estabilidad de almacenamiento de 60 días por lo menos.

5. Estratificando en 12 capas para formar un haz y comprimiendo con presión de 20 kg/cm² durante 60 minutos a 180°C, se produce una estratificación prensada tenaz y dura.

10. Un tejido impregnado de modo semejante con una solución de 500 partes de la mezcla de resinas epóxicas C tal cual, 10 partes de difluoroboroacetanilida y 0,5 partes de tribencilamina en 270 partes de metiletilcetona se seca igualmente durante 35 minutos a 130°C. Se obtiene un prepreg que a 60°C presenta una estabilidad de almacenamiento de 72 horas.

EJEMPLO 6.

15. A 500 partes de la resina epóxida B (= diepóxido del acetal a base de delta³-tetrahidrobenzaldehído y 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohexano-(3)) empleada en el ejemplo 2, se añaden en dos porciones iguales, a distancia de 60 minutos, a 120°C y removiendo, 21,7 partes de ácido hexahidroftálico
20. (= 0,2 equivalentes). Al cabo de 4 horas de reacción a 120°C, se origina una resina líquida, con un contenido de epóxido de 4,81 equivalentes por kg. A la misma temperatura, se agita a continuación un vacío de 15 mm de Hg, aproximadamente, durante 1 hora. Después del enfriamiento aparece una resina sólida,



límpida y de color amarillo claro, con punto de reblandecimiento de 67°C, contenido de epóxido de 4,49 equivalentes por kg y contenido de ácido de 0,021 equivalentes por kg.

- 500 partes de la resina sólida prolongada que
5. se ha obtenido se pulveriza y, junto con 370 partes de anhídrido hexahidroftálico y 60 partes de una solución de 0,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metanol-pentano, se disuelven en 240 partes de metiletilcetona. Con la solución obtenida se impregna un tejido de vidrio procediendo tal como
10. se ha descrito en los ejemplos anteriores. Al cabo de 15 minutos de secado a 120°C, se obtiene un prepreg seco, que a 60°C presenta una capacidad de almacenamiento de más de 290 horas.

- Estratificando en 12 capas, para formar un haz,
15. y comprimiendo con presión de 20 kg/cm² durante 60 minutos a 180°C, se origina una estratificación prensada tenaz y dura.

- Un tejido de vidrio impregnado de modo semejante con una mezcla en 94,3 partes de metiletilcetona de 500 partes de la resina epóxida B tal cual, 475 partes de anhídrido hexahidroftálico y 60 partes de una solución de 10,82 partes de sodio en 100 partes de 2,4-dioxi-3-metilolpentano da,
20. después de un secado de 5 minutos a 160°C, un prepreg seco,



327014

que a 60°C presenta una estabilidad de almacenamiento de 265 horas únicamente.



N O T A

327014

Descrito el objeto de la invención, se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridad suiza nº 7146/65 del 22 de Mayo de 1965 y nº 5057/66 del 6 de abril de 1966, existiendo en ambas unidad de invención:

5. ción:
 1. Procedimiento para la preparación de estructuras superficiales preimpregnadas, para la fabricación de estratificaciones prensadas, caracterizado por impregnarse estructuras superficiales porosas con una solución que contiene:
 10. a) una resina epóxida prepropionada, todavía soluble, que se obtiene haciendo reaccionar en caliente un compuesto epóxido, líquido hasta muy viscoso, que tiene una equivalencia de epóxido superior a 1 y un contenido epoxídico de más de 2,0 equivalentes de epóxido por kg, con un endurecedor que, al reaccionar con el compuesto epóxido por kg, con un endurecedor que, al reaccionar con el compuesto epóxido, produce, en relación a la cantidad añadida, cierto descenso del contenido de epóxido, midiéndose la cantidad de dicho endurecedor de tal modo que se consuma de un 10% por lo menos a un 70% a lo
 15. sumo de los grupos epoxídicos existentes, sin que no obstante
 - 20.

327014



la preparación de la resina epoxídica a), un ácido de Lewis.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, como endurecedor, un complejo de trifluoruro bórico y amina.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por efectuarse a 50-300°C, y de preferencia a 60-160°C, la reacción de preprolongación.

10. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por efectuarse la reacción de preprolongación hasta que una muestra de la resina preprolongada no muestre ya, después de 10 horas de calentamiento a 120°C, ningún descenso superior a 0,2 equivalentes de epóxido por kg del contenido de epóxido residual.

15. 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse como endurecedor b) un anhídrido de ácido policarboxílico.

10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por emplearse, como endurecedor b), un ácido de Lewis, como en particular un complejo de fluoruro bórico.

20. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse para la preparación de la resina epoxídica a), como endurecedor preprolongante, un anhídrido de ácido policarboxílico y por emplearse, como endurecedor b), un complejo de fluoruro bórico.



- 30 - 327014

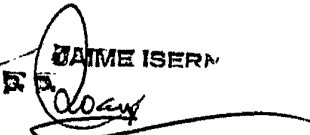
12. Procedimiento para la preparación de estructuras superficiales preimpregnadas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 30 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

5.

Madrid, a 21 de Mayo de 1966

p.a.


Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ