

Case 5909/E

339609

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

por "PERFECCIONAMIENTOS EN LA PREPARACION DE MEZCLAS TERMOENDURECIBLES", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Se sabe que las resinas epóxicas se endurecen con la diciandiamida a temperatura elevada, convirtiéndose en productos reticulados de peso molecular elevado e insolubles. Los productos endurecidos se distinguen por propiedades

5. generalmente buenas, pero en particular por buena estabilidad frente a la luz y extraordinaria adherencia a los metales y a muchos materiales. Sin embargo, para la gelificación y el endurecimiento se necesitan tiempos prolongados a 120° C por lo menos.

10. Pero la rapidez del endurecimiento no alcanza,

**POOR  
QUALITY**



339609

5. aún a temperaturas de 150 a 180° C, para utilizar la dician-  
diamida como endurecedor para las masas de moldeo epóxicas.  
Con grandes cantidades, se produce por lo regular a tempe-  
raturas de endurecimiento superiores a 140° C una reacción  
intensamente exotérmica, asociada con descomposición par-  
cial.

10. Mediante la adición de mayores cantidades de  
acelerador puede ciertamente abreviarse la duración del  
endurecimiento, pero se pierde en gran parte o por completo  
la estabilidad en almacenamiento de tales combinaciones. En  
la mayoría de los casos, la diciandiamida se introduce pre-  
cisamente como agente de endurecimiento para las resinas  
epóxicas a causa de la buena estabilidad en el almacena-  
miento. Ahora se ha descubierto que las desventajas que  
15. se han referido pueden evitarse si para el endurecimiento  
de resinas epóxicas con diciandiamida se emplea como ace-  
lerador de hexametilontetramina.

20. Objeto del invento que aquí se expone son por  
lo tanto mezclas termoendurecibles aptas para la prepara-  
ción de prepegs, revestimientos, cuerpos de fundición y  
de moldeo, como masas de prensa, polvos de sinterización,  
adhesivos y similares y que se caracterizan por contener:  
a) un compuesto epóxico con una equivalencia de epóxico  
mayor de 1; b) diciandiamida como agente de endurecimiento;  
25. y c) hexametilontetramina como acelerador del endurecimiento.



339609

Los compuestos epóxidos con una equivalencia de epóxido mayor de 1 contenidos en las mezclas endurecibles a que se refiere este invento contienen, en relación al peso molecular medio,  $\underline{x}$  grupos epóxidos, entendiéndose por  $\underline{x}$  un número entero o fraccionario mayor de 1.

Con los métodos ordinarios para la preparación de compuestos poliepóxidos se obtienen por lo general, como es sabido, mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieran entre sí, y las mezclas contienen además una parte de compuestos cuyos grupos epóxidos terminales están hidrolizados parcialmente. El índice determinado analíticamente para la equivalencia de epóxido de tales mezclas técnicas no necesita ser por lo tanto un número entero por valor de 2 a lo menos, pero en todo caso ha de ser mayor de 1,0.

Como compuestos epóxidos del carácter que se ha definido aquí cabe considerar, por ejemplo:

- los poliepóxidos alicíclicos, como
  - el dióxido de vinilciclohexano,
  - el dióxido de limoneno,
  - el dióxido de dicitlopentadieno,
  - el éter bis(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol y
  - el éter (3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-il)-glicidílico;



339609

- los polibutadienos epoxidados o copolimerizados de butadieno con compuestos insaturados etilénicamente, como
  - 5. el estireno o el acetato de vinilo;
- los compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos, como
  - 10. el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol, el succionato de bis-3,4-(epoxiciclohexilmetilo), el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano y el 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.
- 15. Asimismo entran en consideración los ésteres poliglicídílicos, como los que son asequibles por reacción de un ácido dicarboxílico o de ácido cianúrico con epiclo-rohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos ali-  
20. fáticos, como el ácido succínico o el ácido adípico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico. Cabe citar, por ejemplo, el adipato de diglicidilo, el ftalato de diglicidilo y el isocianurato de triglicidilo.
- 25. Cabe considerar además los compuestos poliepóxi-



339609

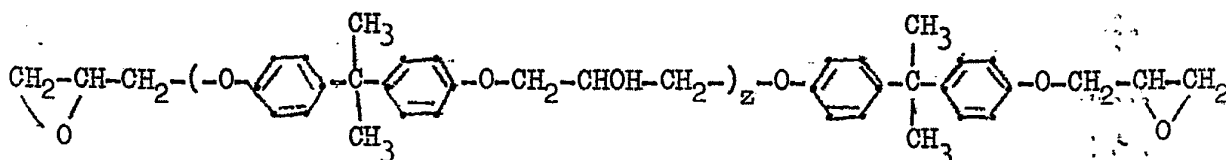
5. dos básicos, como los que se obtienen por reacción de diaminas alifáticas o aromáticas, primarias o secundarias (como la anilina, la toluidina, el 4,4'-diaminodifenilmetano, el 4,4'-di-(mono-metilamino)-difenilmetano o la 4,4'-diaminodifenilsulfona) con epichlorohidrina en presencia de álcali.

10. Se emplean con preferencia éteres poliglicídicos como los que son asequibles por esterificación de un alcohol, difenol o polifenol bivalentes o polivalentes con epichlorohidrina o diclorohidrina, en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butandiol, el 1,5-pentandiol, el 1,6-hexandiol, el 2,4,6-hexantriol, la glicerina; y en particular de difenoles o polifenoles, como la resorcina, 15. la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxi-naftalina, el bis(p-hidroxifenil)metano, el bis(p-hidroxifenil)-metilfenilmetano, el bis(p-hidroxifenil)tolilmetano, el 4,4'-dihidroxidifenilo, la bis(p-hidroxifenil)sulfona y 20. en particular el bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano.

Cabe citar especialmente los éteres poliglicídicos del bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano (bisfenol A) que corresponden a la fórmula media



339609



5. donde

z significa un número pequeño, entero o quebrado, por valor de 0 a 2.

Pueden emplearse además mezclas de dos o más de las resinas epóxicas que se han reseñado antes.

10. Las mezclas endurecibles de este invento pueden contener asimismo ablandadores apropiados, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo o fosfato de tricresilo; disolventes o diluentes orgánicos inertes o los llamados diluentes activos, como en particular los monoepóxidos, por ejemplo butil-glicida o cresil-glicida.

15. Además, las mezclas endurecibles de este invento pueden tratarse, en cualquier fase antes del endurecimiento, con agentes extensores para resinas epóxicas, como asfalto, alquitran de hulla, bitumen u otros aditivos, usuales, como agentes de relleno, pigmentos, colorantes, sustancias incumbustibilizantes, agentes desmoldeadores, etc.

20. Las mezclas endurecibles de este invento pueden servir, en estado relleno o sin relleno, y eventual-



339609

mente en forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminación, resinas de impregnación, pinturas, barnices, resinas para inmersión, resinas de colada, masas para obturar y espatular, masas para el recubrimiento del suelo, 5. masas de embutición y aislamiento para la Electrotecnia, adhesivos y similares, lo mismo que para la preparación de tales productos.

A causa de su extraordinaria estabilidad en el almacenamiento, las mezclas termoendurecibles de este 10. invento se prestan particularmente para la preparación de los sistemas termoendurecibles llamados de un solo componente, que pueden expendirse como productos comerciales de conservación prácticamente ilimitada a la temperatura ambiente normal. Sistemas de un solo componente de esta índole son, por ejemplo, los prepegs, los polvos de sinterización, los adhesivos de un solo componente y, en particular, las masas para prensa. 15.

Para la preparación de prepegs, se impregnan estructuras superficiales porosas, como tejidos, trenzados, 20. esteras de fibra, vellones de fibra o mechas a base/<sup>de</sup> materias fibrosas orgánicas o inorgánicas (por ejemplo, papel, papel de amianto y, en especial, esteras de fibra de vidrio o tejidos de fibra de vidrio), con una solución que contiene en disolución resina epóxida, endurecedor y acelerador en un disolvente orgánico usual para las resinas 25.



339609

de impregnación (como acetona, metiletilcetona, éter mono-  
metílico de etilenglicol o tolueno) y a continuación se  
evapora el disolvente por medio de un tratamiento térmico...

- Los llamados "prepegs" que así se preparan son estables  
5. durante el almacenamiento y pueden prensarse con actuación  
de calor y bajo presión y moldeo para formar laminados,  
perfiles, etc.

- Para preparar los polvos de sinterización o  
las masas de prensa listos para el uso, se incorporan to-  
10. davía a los componentes de resina y de endurecedor mate-  
rias de relleno o agentes de refuerzo, y/o pigmentos y/o  
agentes tixotropantes. En calidad de materias de relleno  
para los polvos de sinterización son aptas las materias  
finamente pulverizadas, como el dióxido de titanio (rutilo)  
15. o el polvo de  $\text{SiO}_2$ . Como agente aditivo tixotropante sirve,  
por ejemplo, el dióxido de silicio finamente dividido, de  
gran superficie interna, que se expende en el comercio con  
la marca registrada "AEROSIL".

- En calidad de materias de relleno o agentes  
20. de refuerzo para las masas de prensa sirven las substan-  
cias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como or-  
gánicas. Como materias de relleno inorgánicas cabe citar:  
la harina o polvo de cuarzo, el hidrato de óxido de alumi-  
nio, la mica, el polvo de aluminio, el óxido de hierro,  
25. la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el polvo  
de esquisito o pizarra, el caolín no calcinado (bol), el



# 339609

caolín calcinado (marca registrada "Molochit"); y como materias de relleno orgánicas: la harina de madera y la celulosa.

5. En calidad de agentes de refuerzo pueden introducirse materias fibrosas inorgánicas, como por ejemplo fibras de vidrio, fibras de amianto; o fibras orgánicas naturales o sintéticas, como algodón, fibras de poliamida, fibras de poliéster o fibras de poliacrilonitrilo.

10. La cantidad de las materias de relleno o de los agentes de refuerzo en las masas de prensa es por lo general de 40 a 190 % de la cantidad de resina epóxida introducida; depende de la naturaleza de las materias de relleno y de las propiedades que se desean para la masa de prensa o para los cuerpos prensados hechos con ella.

15. La preparación de las masas de prensa puede efectuarse de manera conocida según diversos métodos.

20. Por ejemplo, se pueden disolver en un disolvente (como acetona o dicloroetano) la resina epóxida y las demás materias aditivas solubles eventualmente contenidas en la masa de prensa (por ejemplo, el endurecedor) y mezclar las soluciones obtenidas, de escasa viscosidad, con los demás componentes insolubles, como materias de relleno, pigmentos y otros.

25. Pero también, por calentamiento de la resina epóxida y/o adición de una pequeña cantidad de un líquido



339609

apropiado a la resina epóxida y a los otros aditivos eventuales, puede prepararse una pasta y mezclarse ésta a los demás componentes de la masa de prensa.

5. Por último, es posible asimismo renunciar por completo a la adición de disolventes y mezclar la resina epóxida, en estado sólido y a la temperatura ambiente o sólo un poco por debajo de esta temperatura, con los demás componentes, por el procedimiento llamado seco, en un dispositivo mezclador apropiado (por ejemplo, en un molino de bolas).

10. La elección del dispositivo mezclador se determina principalmente según las materias de relleno o agentes de refuerzo que se empleen. Para los agentes de refuerzo de forma fibrosa, es preferible el procedimiento de mezcla en húmedo, pues en este procedimiento se conserva en alto grado de longitud original de las fibras.

15. Si se quiere, las masas de prensa de este invento pueden ponerse en formas apropiadas para el llenado de moldes o similares, como plaquetas, tabletas o gránulos.

20. Las masas de prensa de resina epóxida a base de resinas epóxidas convencionales (por ejemplo, éteres poliglicidílicos de bisfenol A y endurecedores amínicos, como en particular el p,p'-diaminodifenilmetano) son ciertamente conocidas. Las piezas de molde hechas con ellas

25.



339609

- se distinguen por buenas propiedades eléctricas y mecánicas. Pero en comparación con las masas de prensa conocidas a base de resinas fenólicas, resinas ureicas o resinas melámicas tienen la desventaja de una estabilidad en almacenamiento considerablemente menor. Por este motivo, su transporte desde las fábricas de masas de prensa a los elaboradores sólo suele ser posible, sobre todo durante la época calurosa del año, en recipientes refrigerados especiales. Las fábricas de moldeados tienen la mayoría de las veces armarios refrigeradores especiales para almacenar las masas de prensa antes del moldeo. Los cuerpos moldeados que se obtienen de estas masas de prensa tienen además muy mala resistencia a la luz, lo cual suele hacer imposible su empleo.
- 5.
- 10.
15. Es por lo tanto sorprendente que se obtengan masas para prensa estables en el almacenamiento, capaces de prensarse bien y sumamente valiosas en el aspecto eléctrico, que además de eso presentan resistencia a la luz notablemente mejor que las masas para prensa conocidas a base de éteres poliglicídicos de bisfenol A y p,p'-diaminodifenilmetano como endurecedor, si, conforme al invento, se emplea como endurecedor dicianidamida que se acelera por medio de hexametilentetramina.
- 20.
25. En los ejemplos que siguen, para enjuiciar la capacidad de fluencia de las masas para prensa se emplea-



339609

ron los dos métodos siguientes:

1. Determinación de la "nota de vaso"

En este método de ensayo de elaboración interna se introducen 70 g de la masa para prensa en un molde de vaso según DIN 53 465, calentado a 165° C, y se forma por compresión una probeta. En la probeta se determina:

- a) Si la probeta no presenta ninguna rebaba del prensado, la altura media de la probeta;
- b) si la probeta presenta rebaba, la cantidad de rebaba.

Un vaso completamente prensado sin rebaba recibe la nota de vaso 7. Si la fluencia de la masa para prensa bajo la presión aplicada no basta para llenar el molde por entero, se mide la altura media de la pieza de prensa obtenida, con una escala dividida uniformemente cuyo punto cero se halla en el fondo del vaso y cuya división 7 coincide con el borde superior del vaso completamente prensado.

De este modo, por ejemplo, una nota de vaso  $3 \frac{1}{2}$  corresponde a una pieza prensada que sólo ha llenado el molde de vaso hasta la mitad.

En los cuerpos de ensayo que presentan rebaba de prensado se efectúa la siguiente evaluación de la nota: se quita la rebaba y se la pesa. Luego se calcula la nota



339609

de vaso (NV) según la fórmula

$$NV = 7 + \frac{\text{peso de la rebaba en g}}{2}$$

- La escala de notas de vaso limita por arriba con la nota de vaso 10, lo que corresponde a un peso de 6 g o más de la rebaba de prensado.
- 5.

2. Determinación del tiempo de cierre según la norma

DIN 53 465

- Se deposita la masa para prensa en un molde de vaso según DIN 53 465, calentado a 165° C, y se cierra el molde. El tiempo desde el principio del llenado de la masa para prensa hasta el principio del ascenso de la presión debe ser de 15 segundos  $\pm$  1 segundo. La velocidad del émbolo compresor hasta situarse sobre la masa para prensa debe ser de 2 cm por segundo  $\pm$  0,5 cm por segundo.
- 10.
- 15.

- Por medio de un cronómetro se mide como tiempo de cierre el tiempo que transcurre desde el principio del ascenso de la presión, observado en el manómetro de la prensa, hasta el paro del émbolo compresor, observado en un dispositivo indicador con transmisión de palancas, aplicado a la prensa, o en un reloj de medición.
- 20.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso.



339609

EJEMPLO 1

5. En este ejemplo se compara una masa para prensa conocida, a base de una resina epóxida de bisfenol A y de p,p'-diaminodifenilmetano como endurecedor, con una masa para prensa según el invento, en la que en lugar de p,p'-diaminodifenilmetano se emplea como endurecedor diciandiamida + hexametilentetramina. Se demuestra además que el empleo de diciandiamida sola como endurecedor no da ninguna masa para prensa utilizable.

10. Para la preparación de las masas de prensa se emplearon las siguientes resinas epóxidas A y B:

Resina epóxida A:

15. Eter poliglicidílico líquido a la temperatura ambiente, obtenido por condensación de bis (p-hidroxifenil)-dimetilmetano (bisfenol A) con epiclorhidrina, en presencia de álcali, y que tiene un contenido epoxídico de 5,3 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad, a 25° C, de 9000 - 13000 cP.

Resina epóxida B:

20. Eter poliglicidílico sólido a la temperatura ambiente, obtenido por condensación de bis(p-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorohidrina en presencia de álcali



# 339609

y que tiene un contenido epoxídico de 2,1 equivalentes de epóxido por kg y una densidad, a 20° C, de 1,188 g/cm<sup>2</sup>.

Las masas para prensa se prepararon de la manera siguiente:

5. Masa para la prensa I

En una amasadora de artesa doble, calentada a 75° C, se mezclaron bien

100 g de resina epóxida A

55,5 g de resina epóxida B

21,5 g de diciandiamida

10. 7,5 g de estearato de zinc y

150 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit").

Al cabo de 15 minutos se esparcieron en la mezcla, en pequeñas porciones,

15. 150 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos, a continuación se agregaron

3 g de hexametilentetramina

y se mezclaron bien con la pasta amasada. Al

20. cabo de 24 horas se molió la pasta.



# 339609

## Masa para prensa II

En una amasadora de artesa doble, calentada a 75° C, se mezclaron bien

- 100 g de resina epóxida A
- 5. 55,5 g de resina epóxida B
- 34 g de p,p'-diaminodifenilmetano
- 7,5 g de estearato de zinc y
- 150 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit").

10. A la mezcla uniforme se añadieron en pequeñas porciones

150 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se distribuyó bien durante 15 minutos. Al cabo de 24 horas se molió la pasta.

15. La masa para prensa II, conocida, tuvo, recién preparada, con una presión de 150 kg/cm<sup>2</sup> y una temperatura de prensado de 180° C, una nota de vaso de 7 ½ y un tiempo de cierre de 7 segundos. Al cabo de 1 día de almacenamiento a 50°C, sin embargo, había mermado considerablemente en su capacidad de flucncia (nota de vaso 3, tiempo de cierre 50 segundos), a diferencia de la masa para prensa I conforme al invento.

20.

En la Tabla I que sigue se comparan las propiedades de la masa para prensa I, conforme al invento, y

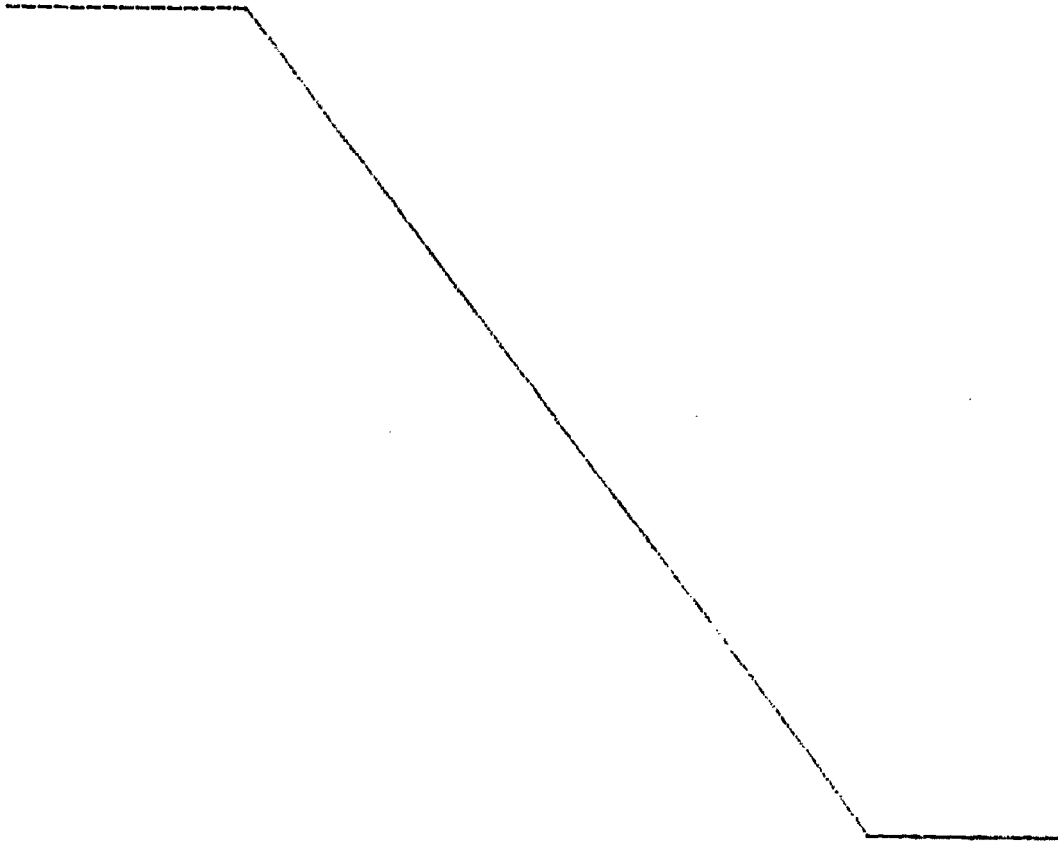


339609

de la masa para prensa II, conocida, así como las propiedades de las piezas de moldeo hechas con ellas.

De la comparación resulta evidente que la masa para prensa I, conforme al invento, además de su estabilidad sorprendentemente elevada en el almacenamiento, tiene

5. la ulterior ventaja de una resistencia mucho mejor a la luz de las piezas de moldeo preparadas con ella.





339609

Tabla I

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Masa para prensa I	Masa para prensa II
Nota de vaso, 150 kg/cm <sup>2</sup>	interno	nota	10	10
Tiempo de cierre, 150 kg/cm <sup>2</sup>	DIN 53.465	seg.	2	4
Después de prueba de almacenamiento, 24 h, 50°C				
nota de vaso, 150 kg/cm <sup>2</sup>	interno	nota	10	1
tiempo de cierre, 150 kg/cm <sup>2</sup>	DIN 53.465	seg.	12	100
Resistencia a la flexión	VSM 77.103	kg/mm <sup>2</sup>	12,2	13,1
Tenacidad al impacto	VSM 77.105	cmkg/cm <sup>2</sup>	10,5	8,0
Estabilidad de la forma en caliente, según Martens	DIN 53.458	0°C	115	102
Factor de pérdida, tg δ (50 Hz, 20°C)	VDE 0303		0,006	0,006
Constante de dielectricidad ε (50 Hz, 20°C)			5,5	5,2
Resistencia específica en seco	VDE 0303	Ohm. x cm	6 x 10 <sup>15</sup>	4 x 10 <sup>15</sup>
al cabo de 24 h en H <sub>2</sub> O a 23°C		Ohm. x cm	2 x 10 <sup>15</sup>	2 x 10 <sup>15</sup>
Resistencia a la luz (prueba de xenón, 100 horas de duración) <sup>+</sup>			decoloración muy pequeña	gran decoloración



339609

- +) En la prueba de xenón se irradian con una lámpara de arco de xenón, en un aparato comprobador de la resistencia a la luz y a la intemperie, unas muestras parcialmente recubiertas. Dicho aparato, llamado "Xenotest 150", lo expende la firma Quarzlampengesellschaft GmbH., de Hanau (Alemania).
- 5.

Las condiciones de prensado fueron, para todos los cuerpos de ensayo, de 180° C y 150 kg/cm<sup>2</sup>, uniformemente. Los tiempos de prensado fueron:

- |     |   |            |
|-----|---|------------|
| 10. | para las varillas VSM (determinación de las propiedades mecánicas):                             | 4 minutos  |
|     | para las varillas DIN (determinación de la estabilidad de la forma en caliente, según Martens): | 8 minutos  |
| 15. | para las placas de 2 mm (determinación de las propiedades eléctricas):                          | 3 minutos. |

- Una masa para prensa preparada de modo completamente análoga al de la masa para prensa I, conforme al invento, pero sin adición de hexametilentetramina, resultó técnicamente inutilizable, pues no pudo ser prensada en las mismas condiciones de prensado (150 kg/cm<sup>2</sup>, 180° C) ni aún con un tiempo de prensado de 15 minutos.
- 20.



# 339609

## EJEMPLO 2

- Se prepararon dos masas para prensa conformes al invento, variando en las formulaciones respectivas la cantidad de acelerador añadido así como el tipo de las materias de relleno agregadas.
- 5.

### Masa para prensa III

En la amasadora de artesa se mezcló una solución de 300 g de resina epóxida A según el Ejemplo 1 en 150 g de acetona con los aditivos siguientes:

10. 42 g de dicianidamida
  - 10 g de hexametilentetramina
  - 9 g de estearato cálcico
  - 360 g de caolin calcinado (marca registrada "Molochit")
15. Al cabo de 15 minutos de amasamiento, se añadieron 120 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se mezcló durante 15 minutos más. A continuación se secó la pasta amasada a 55° C, en un armario de vacío, durante 3 horas y luego se molió el material seco.

### 20. Masa para prensa IV

Una solución de 300 g de resina epóxida A según el Ejemplo 1 en 150 g de acetona se mezcló en la ama-



339609

sadora de artesa doble con los aditivos siguientes:

42 g de dicitadimida

7 g de hexametilentetramina

9 g de estearato de zinc

5. 360 g de talco en polvo.

Al cabo de 15 minutos de amasamiento, se añadieron en pequeñas porciones 120 g de fibras de vidrio de 6 mm de longitud y se mezcló durante 15 minutos más. A continuación secó a 55° C la pasta amasada, en un armario de vacío y durante 3 horas, y luego se molio el material seco.

10. En la Tabla II que sigue se reseñan las propiedades de las masas para prensa III y IV, así como las propiedades de las piezas prensadas que con ellas se hicieron; las condiciones de prensado para los cuerpos de ensayo  
15. fueron las mismas que en el Ejemplo 1.



339609

Tabla II

Propiedad	Método de ensayo	Unidad	Masa para prensa III	Masa para prensa IV
Resistencia a la flexión	VSM 77.103	kg/mm <sup>2</sup>	10,6	6,2
Tenacidad al impacto	VSM 77.105	cmkg/cm <sup>2</sup>	4,0	13,5
Tenacidad al impacto en entalla	VSM 77.105	cmkg/cm <sup>2</sup>	5,6	17,1
Estabilidad de la forma en caliente según Martens	DIN 53.458	°C	110	109
Factor de pérdida tg δ (50 Hz, 20°C)	VDE 0303		0,008	0,012
Constante de dielectricidad ε (50 Hz, 20°C)			5,3	5,1
Resistencia específica en seco	VDE 0303	Ohm. x cm	3,4 x 10 <sup>15</sup>	3,7 x 10 <sup>15</sup>
al cabo de 24 horas en H <sub>2</sub> O a 23°C		Ohm. x cm	5,7 x 10 <sup>14</sup>	5,0 x 10 <sup>14</sup>



339609

EJEMPLO 3

La acción aceleradora de la adición de cantidades crecientes de hexametilentetramina a mezclas endurecibles que contienen una resina epóxida y diciandiamida con endurecedor se averiguó con la siguiente prueba del tiempo de endurecimiento:

El ensayo se realiza sobre una plancha de acero cromado, caldeable, de unos 11 cm de diámetro (obtenible de la firma Elektro-Physik, de Colonia). Esta plancha metálica caldeable eléctricamente puede ajustarse exactamente a la temperatura de ensayo deseada por medio de un regulador de temperatura o reóstato. La temperatura se comprueba en un termómetro alojado en una perforación radial y que tiene la bola de mercurio en el centro de la plancha.

Se ajusta la plancha caldeable a la temperatura de ensayo deseada (por ejemplo, 180°C), se deposita 1,0 g de la mezcla de resina y endurecedor en el centro de la plancha caldeable y se pone el cronómetro en marcha. Con ayuda de una espátula metálica de 15 mm de anchura y unos 20 cm de longitud se distribuye la mezcla sobre una superficie de 4 x 4 cm aproximadamente y con unas 40 pasadas de espátula por minuto se la extiende constantemente por la superficie de la plancha.



# 339609

El tiempo hasta el principio de la filamentación se registra como "tiempo de la etapa B", y el momento en que ya no aparecen hilos se designa como "tiempo de la etapa C".

5. Se efectuaron dos series de ensayos con las resinas epóxicas siguientes:

1. Resina epóxida A, según el Ejemplo 1.
  2. Resina epóxida C: Eter poliglicidílico sólido a la temperatura ambiente, obtenido por condensación de bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano con epiclorohidrina
- La temperatura de ensayo fué uniformemente de 180°

10.

C. Los resultados pueden verse en la Tabla III que sigue.



339609

Tabla III

Hexametilentetramina	Etapa	Serie de ensayos 1 100 partes en peso de resina epóxida A + 14,7 partes en peso de dicianamida	Serie de ensayos 2: 100 partes en peso de resina epóxida C + 7,0 partes en peso de dicianamida	
5.	0	etapa-B	8,50 minutos	6,42 minutos
		etapa-C	8,75 "	6,58 "
10.	4	etapa-B	1,42 "	1,58 "
		etapa-C	1,50 "	2,00 "
10.	4	etapa-B	1,17 "	1,25 "
		etapa-C	1,25 "	1,75 "

EJEMPLO 4

- En una amasadora de artesa doble se amasaron
15. durante 15 minutos, para formar una mezcla uniforme:
- |  |   |   |
|--|---|---|
| 436 g de resina epóxida A según el Ejemplo 1 | } | en forma de solución en acetona al 90 % aproximadamente |
| 44 g de isocianurato de triglicidilo         |   |   |
- 104 g de dicianamida
20. 15 g de hexametilentetramina
- 22 g de estearato de zinc



# 339609

946 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit").

A continuación se guardó la pasta a 70-80° C en un armario de vacío, durante 4 horas, para eliminar la

5. acetona y poner la masa en un estado molturable. Después del enfriamiento se desmenuzó en un molino de mazos la masa desecada y la masa para prensa así obtenida se comprimó durante 8 minutos a 150° C y con una presión de 150 kg/cm<sup>2</sup>. Los cuerpos de ensayo mostraron las propiedades siguientes:
- 10.

Estabilidad de la forma en caliente,

según Martens, DIN 53458

97° C

Resistencia a la flexión, DIN 53452

704 kg/cm<sup>2</sup>

Tenacidad al impacto, DIN 53453

3,8 cmkg/cm

15. Resistencia a las corrientes de fuga

VEDE 0303

grado KA2

## EJEMPLO 5

En una amasadora de artesa doble se amasaron durante 15 minutos, para formar una mezcla uniforme:

20. 343 g de resina epóxida A según el Ejemplo 1 } en forma de solución  
86 g de isocianurato de triglicidilo } en acetona al 95 %  
aproximadamente



# 339609

111 g de diciandiamida

15 g de hexametilentetramina

22,5 g de estearato de zinc

946 g de caolín calcinado (marca registrada "Molochit").

5. A continuación se guardó la pasta a 70-80° C en un armario de vacío, durante 4 horas, para eliminar la acetona y poner la masa en estado molturable. Después del enfriamiento, se desmenuzó en un molino de mazos la pasta desecada.

La masa para prensa así obtenida se comprimió durante 8 minutos a 150° C y con presión de 150 kg/cm<sup>2</sup>.

Los cuerpos de ensayo mostraron las propiedades siguientes:

	Estabilidad de la forma en caliente,	
	según Martens, DIN	103° C
15.	Resistencia a la flexión, DIN 53452	660 kg/cm <sup>2</sup>
	Tenacidad al impacto, DIN 53453	3,6 cmkg/cm <sup>2</sup>
	Resistencia a las corrientes de fuga,	
	VDE 0303	grado KA 2.

## EJEMPLO 6

20. En una amasadora de artesa doble se amasaron durante 15 minutos, para formar una mezcla uniforme:



# 339609

- |   |   |                      |
|---|---|----------------------|
| 250 g de resina epóxida A<br>según el Ejemplo 1             | } | en forma de solución |
| 167 g de isocianurato de<br>triglicidilo                    |   | en acetona al 81 %   |
| 123 g de diciandiamida                                      | } | aproximadamente      |
| 15 g de hexametilentetramina                                |   |                      |
| 5. 22,5 g de estearato de zinc                              |   |                      |
| 946 g de caolín calcinado (marca registrada<br>"Molochit"). |   |                      |

A continuación se guardó la pasta a 70-80° C en un armario de vacío, durante 4 horas, para eliminar la acetona y poner

10. la masa en estado molturable. Después del enfriamiento, se desmenuzó en un molino de mazos la pasta desecada.

La masa para prensa así obtenida se comprimió durante 8 minutos a 150° C y con presión de 150 kg/cm<sup>2</sup>. Los cuerpos de ensayo mostraron las propiedades siguientes:

- |     |                                       |                          |
|-----|---------------------------------------|--------------------------|
| 15. | Estabilidad de la forma en caliente,  |                          |
|     | según Martens, DIN 53458              | 128° C                   |
|     | Resistencia a la flexión, DIN 53452   | 644 kg/cm <sup>2</sup>   |
|     | Tenacidad al impacto, DIN 53453       | 3,5 cmkg/cm <sup>2</sup> |
|     | Resistencia a las corrientes de fuga, |                          |
| 20. | VDE 0303                              | grado KA2                |

339609



### REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran como nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 5891/66 del 22 de abril 1966 y del

5. 16 de Marzo de 1967, existiendo unidad de invención.

1. Perfeccionamientos en la preparación de mezclas termoendurecibles, aptas para la preparación de prepegs, revestimientos, cuerpos de fundición y de moldeo, como masas de prensa, polvos de sinterización y materias adhesivas, caracterizados por comprender un contenido de:

10.

a) un compuesto epóxido con una equivalencia de epóxido mayor de 1;

b) dicitandiamida, como agente de endurecimiento; y

c) hexametilentetramina, como acelerador del endurecimiento.

15.

2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados por contener las mezclas, en calidad de compuesto epóxido a), un éter poliglicidílico de un polifenol.

3. Perfeccionamientos según la reivindicación 2, caracterizados por contener las mezclas, en calidad de compuesto epó-

20.



339609

xido a), un éter poliglicídilico preparado por condensación de bisfenol A con epíclorohidrina en presencia de álcali.

4. Perfeccionamientos, caracterizados por contener las masas para prensa, endurecibles:

5. a) un compuesto epóxido con una equivalencia de epóxido mayor de 1;  
b) diciandiamida, como agentes de endurecimiento;  
c) hexametilentetramina, como acelerador del endurecimiento; y
10. d) una o más materias de relleno y/o agentes de refuerzo.

5. Perfeccionamientos según la reivindicación 4, caracterizados por contener las masas para prensa, en calidad de compuesto epóxido a), una mezcla de:

15. a) 1) un éter poliglicídilico de un polifenol, y  
2) isocianurato de triglicídilo.

6. Perfeccionamientos en la preparación de mezclas termoendurecibles.

20. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 21 de Abril de 1967  
p.a.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ