

Cas ARL 149



375487

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

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>C 08</u>
SUBCLASE <u>J</u>

por "METODO PARA LA PREPARACION DE COMPÓSITOS REFORZADOS"
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la producción de compo-
sitos reforzados a base de resinas termofraguables en forma
de película y ciertos materiales de refuerzo y a los compo-
sitos así obtenidos.

5. Se han hecho estructuras compósitas impregnando
telas porosas, tejidas o sin tejer, tales como tela de vidrio
o papel, con una resina líquida y dejándola luego solidificar
o haciéndola solidificar, por ejemplo mediante enfriamiento,
evaporación del disolvente o curado de la resina. Sin embar-
go, esta técnica no es bien apropiada para hacer compósitos
con material reforzante unidireccional, por ejemplo fibras
de vidrio o de carbono, particularmente si las fibras son
cortas, a causa de que las fibras resultan desplazadas y
entonces el efecto reforzante se distribuye irregularmente.
- 10.

**POOR
QUALITY**

375487



5. Cuando la resina es sólida a la temperatura ambiente, para volverla líquida debe usarse con frecuencia un disolvente, lo cual es engorroso y aporta gasto adicional. Algunas veces no puede usarse el material plástico descaado porque no se le puede poner facilmente en solución o bien puede ser pasible de curarse prematuramente si se mantiene fundido. Ahora se ha descubierto que pueden hacerse facilmente compósitos de material plástico no curado y reforzado a base de materiales reforzantes unidireccionales y una resina termofraguable en forma de película. Luego se cura la resina del compósito.

10. El método de este invento comprende aplicar una película continua de una composición de resina termofraguable a filamentos de material reforzante unidireccional, en condiciones tales que la composición de resina fluya alrededor de los filamentos y la composición de resina más los filamentos formen una estructura coherente. La composición de resina se hace fluir generalmente alrededor de los filamentos de refuerzo por calentamiento y/o aplicación de presión. No es necesario convertir la composición de resina inmediatamente en la etapa C completamente curada, insoluble e infusible: a menudo se la puede cambiar en una etapa B sólida, pero todavía fusible, y luego curarse por completo si se desca, por ejemplo después de haber modelado el compósito en cualquier configuración que se desee.

25. En el método de este invento, la película de composición de resina termofraguable es en esencia, cuando se la pone al principio en contacto con los filamentos de refuerzo, un sólido y se evitan algunas, por lo menos, de las dificultades para convertir las resinas a forma líquida. Los ciclos

375 487



de calentamiento pueden ser muy breves, ya que no hay disolvente para evaporar, y las capas delgadas pueden enfriarse rápidamente. Otra ventaja del nuevo método es que pueden usarse mezclas que comprenden partículas de una resina termoplástica dispersas en la composición de resina termofraguable:

5. tales composiciones de múltiples componentes son con frecuencia más tenaces que los sistemas de resina homogéneos. La aplicación de presión, que de ordinario es indeseable cuando se usan resinas de impregnación líquidas, resulta

10. ventajoso en este caso, porque se restringa el movimiento indeseado de los filamentos de refuerzo uno respecto a otros.

Otra ventaja todavía es que los compósitos de múltiples elementos pueden producirse empleando películas de diferentes tipos en las caras opuestas de los filamentos del material de refuerzo y/o empleando tipos adicionales de refuerzo,

15. por ejemplo hoja de aluminio, acero o titanio, película de un material plástico como nylon, una poliimida, una polisulfona, un policarbonato o un caucho natural o sintético (como un neopreno o un caucho de acrilonitrilo). Las hojas de

20. aluminio, de acero o de titanio sobre las caras externas de los compósitos pueden proteger de la erosión, por ejemplo. Las películas de un caucho o material plástico pueden mejorar también la resistencia a la erosión y al impacto. La incorporación de una película flexible de un caucho o de otro material plástico entre un compósito rígido y una cutícula metálica

25. podría contribuir a aliviar los esfuerzos engendrados por los diferentes coeficientes de dilatación del compósito y la cutícula metálica. Como es lógico, puede usarse también películas y hojas ornamentales.



375487

- La película de composición de resina termofraguable puede proveerse de una hoja de respaldo arrancable, por ejemplo de polietileno o papel, sobre la cara opuesta a la que se sitúa en contacto con los filamentos de refuerzo. La manipulación del conjunto de película y material de refuerzo suele ser más fácil si la película tiene superficies pegajosas; éstas pueden producirse embardurnando la película con una substancia que conserve su pegajosidad durante el almacenamiento de la película a la temperatura ambiente, pero que se cure formando una resina dura, insoluble e infusible en condiciones que produzcan cura de la resina termofraguable de la película. Las películas de composiciones de resina termofraguable, incluso las que contienen una resina termoplástica que no es curable por calor, suelen poseer, sin tratamiento suplementario, un grado adecuado de pegajosidad en las condiciones que se emplean para impregnar el material reforzante unidireccional.
- 5.
- 10.
- 15.

- El compósito puede hacerse por un proceso en partidas depositando los filamentos de material reforzante sobre una película continua de composición de resina termofraguable, preferentemente bajo ligera tensión, colocando luego una segunda película continua encima de los filamentos y comprimiendo el conjunto, generalmente con empleo de calor. Como es lógico, pueden formarse estructuras poliestratificadas sobreponiendo capas alternas de filamentos de material reforzante y películas continuas de composición de resina termofraguable.
- 20.
- 25.

Las estructuras compósitas pueden hacerse también continuamente, por ejemplo poniendo en contacto los fila-



- mentos de material reforzante, si es preciso sostenido en el dorso por una hoja de respaldo arrancable, con la película continua de composición de resina termofraguable, aplicando luego una segunda película continua al lado del dorso de los
5. filamentos, eliminando primero la hoja de respaldo arrancable si se usa. Más convenientemente, se aplican simultáneamente a cada cara del material de filamentos de refuerzo dos películas continuas de composición de resina termofraguable, que preferentemente están sostenidas en el dorso por
10. cintas u hojas arrancables.

Los filamentos de refuerzo pueden ser alambros de metal o fibras de materiales orgánicos o no metálicos, tales como algodón, seda, yute y, especialmente, vidrio, boro o carbono.

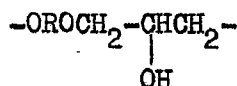
15. La composición de resina termofraguable, que incluye un agente curante, puede contener una sola resina termofraguable, tal como una resina epóxida (es decir, una sustancia que contiene por término medio más de un grupo 1,2-epoxídico por molécula), o un resol formado a base de un fenol tal como
20. el fenol propiamente dicho y un aldehído tal como el formaldehído; o bien contener una mezcla de resinas termofraguables. De preferencia contiene también una resina termoplástica que no sea curable por calor. Ejemplos de tales composiciones son los resoles con un poli-(vinil-acetal)
25. o un nylon como componente termoplástico; una novolaca, formada a base de un fenol tal como el fenol propiamente dicho y formaldehído u otro aldehído, con caucho de neopreno o cauchos de acrilonitrilo; y las resinas epóxidas con una resina fenoxilica (es decir, un poliéster poliarilen-polihidro-

375487



xílico, esencialmente exento de grupos 1,2-epoxídicos, que es un copolímero de un fenol dihidrico o con un éter diglicídico de un fenol dihidrico o con epiclorohidrina y que contiene unidades recurrentes representadas por la fórmula

5.



10.

donde R denota un grupo arilénico), una polisulfona (una substancia que contiene unidades recurrentes representadas por la fórmula $\text{-RSO}_2\text{-}$, donde R tiene el significado que se le ha atribuido antes) o un copolímero de un hidrocarburo alfa-olefínico con una alfa-olefina que sea un éster de un ácido carboxílico. Estas composiciones ^{se} convierten en adhesivos de película de manera convencional.

15.

Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Las partes son partes en peso,

EJEMPLO I

Se prepararon películas a partir de una resina epóxida, un agente de curado para ella y una polisulfona termoplástica que no era termocurable.

20.

Las resinas empleadas fueron las siguientes:

25.

"Resina epóxida A" denota un éter poliglicídico preparado de manera conocida a partir de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano y epiclorohidrina en presencia de álcali, que tiene un contenido de epóxido en la escala de 5,0 a 5,2 equivalentes por kg y una viscosidad, a 21°C, en la escala de 200 a 400 poises.

"Resina epóxida B" denota un éter poliglicídico preparado de manera semejante a partir de resorcinol y epiclorohidrina y que tiene un contenido de epóxido de 7,26 equivalentes

375487



por kg.

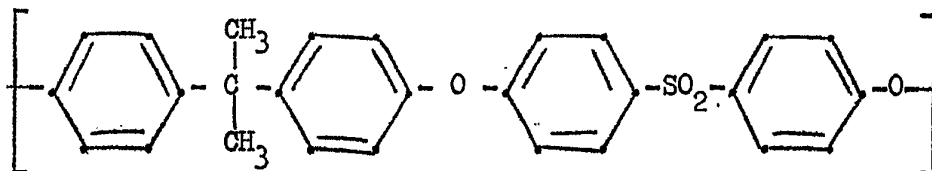
5. "Resina epóxida C" denota una poli-(N-glicidilamina) preparada de manera conocida a partir de bis-(4-aminofenil)-metano y epiclorohidrina en presencia de álcali y que tiene un contenido de epóxido en la escala de 7,8 a 8,2 equivalentes por kg.

"Resina epóxida D" denota dióxido de vinilciclohexeno que tiene un contenido de epóxido en la escala de 13 a 14 equivalentes por kg.

10. "Resina epóxida E" denota un éter poliglicidílico preparado tal como se ha indicado para la "resina epóxida A" y purificado seguidamente por cristalización. Es semisólida a la temperatura ambiente y tiene un contenido de epóxido de 5,7 equivalentes por kg, aproximadamente.

15. "Polisulfona A" denota un material que expende la Unión Carbide Corporation con la designación de Polysulphone P7100; según el fabricante, funde en la escala de 350 a 370°C, su temperatura de defeción térmica (norma ASTM D648) es de 175°C y contiene, por molécula media, 50 a 80 unidades reiterantes de la fórmula

20.



25. Las composiciones se prepararon disolviendo la polisulfona en la resina o las resinas epóxidas, calentadas a unos 260°C, enfriando hasta unos 120°C, añadiendo el agente curante y luego prensando o colando el producto en una película de 0,025 mm aproximadamente de espesor.

375487



EJEMPLO II

5. Se disolvió en 120 partes de cloruro de metileno una mezcla que comprendía 100 partes de resina epóxida A, 70 partes de polisulfona A y 10 partes de un complejo amínico de trifluoruro de boro modificado químicamente (suministrado por la Anchor Chemical Co. Ltd., de Clayton, Manchester, Inglaterra, con la designación "Anchor Curing Agent 1040"), se vertió la solución en un papel de desprendimiento y se calentó en una estufa para eliminar el disolvente. Quedó una película de 0,025 mm de espesor. Las películas soportadas se depositaron sobre la cara de una estera de fibras de carbono y se calentó el conjunto a 100°C y con presión de 3,5 kg por cm² durante un minuto. El curado se efectuó calentando el compuesto a 150°C durante una hora.

15. EJEMPLO III

20. En una mezcladora de palas Z se calentaron a 150°C resina epóxida A (80 partes) y resina epóxida F (80 partes). (La resina epóxida F era un éter poliglicidílico preparado de manera conocida por reacción de 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano con epiclorhidrina en presencia de hidróxido sódico acuoso; tenía un contenido de 1,2-epóxido en la escala de 0,25 a 0,42 equivalentes por kg y un punto de reblandecimiento (Durrans) en la escala de 145 a 155° C). Cuando la mezcla se hubo vuelto homogénea, se la enfrió hasta 100°C y se le incorporó una mezcla molida que comprendía 20 partes de resina epóxida A, 5 partes de una sílice finamente dividida, de gran extensión superficial específica, que se expende con la designación de "Aerosil" y 12 partes de diciandiamida. ("Aerosil" es una marca registrada). Se

375 487



5. coló la mezcla en una película de 0,1 mm de espesor y se aplicó la película a una cara de una capa plana de fibras de vidrio fundamentalmente paralelas. Se pasó el conjunto de manera continua por rodillos cargados, caldeados a temperatura de 80 a 100°C, y se curó el compuesto por calentamiento durante una hora a 170°C y con presión de 7 kg/cm².

EJEMPLO IV

10. Se calentaron al punto de reflujo fenol acuoso (80%, 85 g) y solución acuosa de formaldehído (40%, 85 cc) en presencia de 0,5 g de hidróxido sódico, hasta que una muestra de la mezcla reaccional se separó en dos fases al diluirla a 20°C con más de su propio volumen de agua. La resina ("Resina fenólica A") se aplicó a una hoja de revestimiento de politeno, en proporción de 27 g por metro cuadrado, e inmediatamente antes de que la película aplicada se fragmentara espontáneamente en gotitas se roció sobre ella poli-(vinil-formal) en polvo, a razón de 34 g por metro cuadrado. Un procedimiento semejante se siguió con una segunda hoja de revestimiento de politeno y luego se pusieron en

15. contacto las dos superficies revestidas y se prensaron a unos 35 kg por cm², durante un minuto y a la temperatura ambiente. Se retiró una hoja de revestimiento y se realizó el adhesivo de la película con una capa pegajosa, de la manera siguiente:

20. Se pasó el adhesivo de película por debajo de una hoja extendedora con una holgura de 0,075 mm y se revistió con una composición que comprendía 300 partes de una resina obtenida evaporando resina fenólica A hasta que el contenido de materiales formadores de resina fue del 90%, 150 partes de polioxopropilenglicol con un peso molecular medio de

25.

375487



1025, 4,5 partes de poli-(vinil-butiral) en polvo, 10,5 partes de "Aerosil" y 100 partes de alcohol metilado industrial. Se evaporó el disolvente del revestimiento por medio de lámparas infrarrojas y se arrolló la película con la hoja de polieteno arrancable actuando de separador.

5. Dos de estas películas y una haz plano de fibras de vidrio interpuesto entre ellas se pasaron continuamente por rodillos caldeados, con la superficie pegajosa de cada película encarada hacia dentro y en contacto con las fibras de vidrio. El conjunto se calentó por 30 minutos a 168°C con presión de 7 kg/cm² para curar las resinas.

EJEMPLO V

15. Se desmenuzó en una mezcladora Banbury, durante 20 minutos, un caucho de butadieno-acrilonitrilo (100 partes) obtenido de la B.P. Plastics Ltd., de Londres, con la designación "Breon 1001", se añadieron luego 100 partes de hexametilentetramina y se prosiguió la mezcla por 10 minutos. Se formaron con el caucho hojas que se disolvieron en etilmetilcetona. Luego se añadió agitando una solución de etilmetilcetona de 100 partes de una resina novolaca de fenol-formaldehído ("Cellobond H 833 ") y 5 partes de una resina novolaca de fenol-formaldehído ("Cellobond H 832), ambas suministradas por la British Resin Products Ltd., de Parnarth, Glamorgan, Gales, siendo tal la cantidad de etilmetilcetona que la solución contuviera alrededor del 20% en peso de materia sólida. A continuación se coló sobre papel de desprendimiento una película de 0,025 mm de espesor aproximadamente, se la aplicó a fibras de carbono y se calentó el conjunto por un minuto a 120°C con presión de 0,7 kg/cm². El compósito

375487



se curó calentando a 190°C por 30 minutos.

EJEMPLO VI

5. Se preparó de la manera convencional una resina de resol a partir de 1 proporción molar de fenol, 1,43 proporciones molares de formaldehído y 0,43 proporciones molares de hidróxido sódico; la resina contenía 70% en peso de materiales formadores de resina. Se diluyó este producto (75 partes) con 25 partes de alcohol metílico industrial y luego se añadieron 5 partes de hexametilentetramina y 0,05 partes de hidróxido sódico en escamas. A continuación se agregaron 45 partes de un nylon soluble obtenido de la E.I. Du Pont de Nemours & Co., Inc. con la designación "Zytel 61" y se disolvió todo en 450 partes de metanol. Se colaron sobre hojas de revestimiento de politeno, desprendibles,

10. películas de 0,025 mm de espesor y se aplicó una de estas películas a cada cara de un haz plano de fibras de carbono. Se pasó el conjunto por rodillos exprimidores calentados a 80°C y, después de arrancar las hojas desprendibles, se curó el compositó por calentamiento durante una hora a

15. 150°C con presión de 7 kg/cm².

20.

EJEMPLO VII

25. Se preparó un adhesivo de película de la manera que se ha descrito en el Ejemplo III y luego se aplicó a una cara de una capa plana de fibras de carbono por paso entre rodillos cargados, caldeados a temperatura de 80 a 100°C. Tres de estos conjuntos se depositaron uno sobre otro, se colocó encima hoja de aluminio de 0,1 mm de espesor y se aplicó una segunda hoja de esta clase sobre la cara del fondo de la pila. (La hoja de aluminio se había desengrasado

375 487



5. y mordentado previamente como se prescribe en la norma DTD-915B del Ministerio de Aviación Británico, lavado en agua corriente y secado a la temperatura ambiente). Este compósito mixto se calentó por una hora a 170°C bajo presión de 7 kg/cm². La hoja de aluminio se adhirió bien al conjunto reforzado con fibra de carbono.

10. Otros compósitos mixtos pudieron hacerse adhiriendo en condiciones semejantes conjuntos en los que se habían interpuesto tales hojas de aluminio entre hojas de fibras de carbono impregnadas con el adhesivo para la película. Las hojas de fibras de carbono pueden también disponerse en orientaciones diferentes, si se desea. Además, algunas de las hojas de fibra de carbono impregnadas pueden substituirse por hojas de fibras de vidrio o de tela de vidrio tejida, impregnadas con el adhesivo para película.

15.

EJEMPLO VIII

20. Se dispusieron esencialmente paralelas una a otras, sobre una película preparada a base de la composición C de la manera que se ha descrito en el Ejemplo I, fibras de carbono y se calentó el conjunto a 155°C por un minuto bajo presión nominal. Se aplicó a la otra cara del conjunto una película preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo III y se pasó el conjunto por rodillos cargados, calentados a temperatura de 80 a 100°C. Una hoja de este "prepreg"

25. se depositó sobre cada cara de una hoja de núcleo de aluminio en panal y se puso en contacto con el núcleo la película preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo III. Luego se aplicaron a cada cara del conjunto "sandwich", dos hojas más de un "prepreg" de fibra de carbono, impregnado

375 487



exclusivamente con la composición C, preparada tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, y se adhirió el conjunto calentando por 1 hora a 175°C bajo presión de 3,5 kg/cm².

= .. =

N O T A

5. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente inglesa nº 2880/69 depositada el 17 de Enero de 1969 y completada el

10. 1. Método para la preparación de compósitos reforzados, caracterizado porque, sobre filamentos unidireccionales de material reforzante se extiende una o más películas continuas de resina termofraguable homogénea y, preferentemente conteniendo dispersa una resina termoplástica no termocurable, cuya composición resinosa se aplica inicialmente en forma sólida que, bajo la acción de calor y/o, 15. opcionalmente, presión, fluye rodeando los filamentos, siguiéndose una etapa de curado de la resina hasta su conversión en un producto insoluble e infusible, pasando, eventualmente, por una etapa intermedia de solidificación a un producto todavía fusible, en cuyo período, si se desea, se 20. modela el compósito a la configuración elegida.

25. 2. Método, según la reivindicación anterior, caracterizado porque, en una variante del mismo, se aplica a una película continua de un tipo de resina termofraguable a una cara de los filamentos reforzantes y otra película, de tipo diferente de resina, a la cara opuesta de los fi-

375487



lamentos.

5. 3. Método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, opcionalmente, se adhiera a la película de composición termofraguable extendida sobre los filamentos reforzantes, sobre la cara opuesta de la película que toma contacto con ellos, una hoja de respaldo, arrancable, eventualmente de politeno o papel.

10. 4. Método, según las reivindicaciones anteriores, que, en otra variante del mismo, se caracteriza porque se depositan los filamentos de material reforzante sobre la película continua de resina termofraguable y, después, o bien simultáneamente, sobre los filamentos se deposita otra película continua de resina, prensando todo el conjunto, preferentemente con aplicación de calor; realizándose las operaciones de preparación bien por partidas o
15. on forma continua, con aplicación, eventual, de hojas de respaldo arrancables, sustentoras de los filamentos reforzantes, eliminándose las hojas en la aplicación de la
20. segunda película, tanto en la extensión sucesiva como simultánea de las películas de resina; y porque, si se desea, por sucesivas aplicaciones de resina-filamentos, se obtienen estructuras poliestratificadas.

25. 5. Método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los filamentos reforzantes para la preparación de compósitos están constituidos por fibras de vidrio, boro o carbono.

375 487



6. Método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que las resinas formativas de la película continua, que presentan en su composición resinas termoplásticas no termocurables contienen un resol y una poli-(vinil-acetal) o un nilon; o bien, una novolaca y un caucho de neopreno o un caucho de acrilonitrilo.

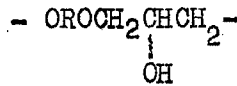
5.

7. Método, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la resina formadora de la película continua presenta en su composición una resina epóxida y una resina termoplástica que es:

10.

a) un poliéster poliarilén-poli-hidróxilo, fundamentalmente desprovisto de grupos de 1,2-epóxido y que es un copolímero de un fenol dihidrico con un éter diglicídico de un fenol dihidrico o con epiclorohidrina y que contiene unidades recurrentes representadas por la fórmula

15.



donde R denota un grupo arilénico,
o bien

20.

b) una polisulfona que contiene unidades recurrentes representada por la fórmula $-\text{RSO}_2-$ (donde R denota un grupo arilénico),

o bien

25.

c) un copolímero de un hidrocarburo alfa-olefínico con una alfa-olefina que es un éster de un ácido carboxílico.

8. Método, según las reivindicaciones

= 17 =



1972

375487

- anteriores, caracterizado en que el compósito se prepara, opcionalmente, con un tipo suplementario de refuerzo protector de la erosión, tal como hoja de aluminio, o bien, mejorantes de la resistencia a la erosión y al impacto, formados por películas de material plástico como nilon, poliimida, polisulfona, policarbonato, caucho de neopreno, caucho de acrilonitrilo, o bien hoja de acero o de titanio.
- 5.

9. Método para la preparación de compósitos reforzados.
- 10.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 16 Enero 1970

p.a.

JAIMÉ ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO