

404228



1972

CASE 3-7501/+

404228

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C
CLASE _____
SUBCLASE _____

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE MASAS PARA PRENSA DE ENDURECIMIENTO RAPIDO Y ESTABLES EN EL ALMACENAMIENTO", a favor de la firma suiza ~~CIBA-GEIGY AG.~~, residente en BASILEA (Suiza)

Int. Cl.: C 08 G

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a masas para prensa de resina epoxídica, de endurecimiento rápido y estables en el almacenamiento, que contienen resinas epoxídicas sólidas, preaductos de endurecedor amínico sólidos, provistos de porciones aromáticas, eventualmente agentes deslizantes y además materias de relleno.

Las masas para prensa a base de resinas epoxídicas hechas de bisfenol A u otros bis- o poli-fenoles y epiclorohidrina que contienen aminas aromáticas en calidad de agentes de endurecimiento se distinguen por fácil capacidad de elaboración y buenas propiedades mecánicas;

404228



1972

- en consecuencia han hallado amplísimo campo de aplicación. Esto concierne particularmente a las masas que se preparan por ejemplo según la patente británica 871.350, tratando la resina epoxídica con la cantidad estequiométrica de amina aromática y haciéndola reaccionar previamente junto con
5. materias de relleno minerales, agentes deslizantes, etcétera, hasta formar la fase B. Sin embargo, un inconveniente de estas masas es su estabilidad en el almacenamiento, la cual no es plenamente suficiente en muchos casos para
10. las necesidades prácticas: si hay que garantizar una capacidad de fluencia constante, se las ha de guardar en locales refrigerados y en parte también se las ha de trasladar en transportes isotérmicos. La estabilidad de almacenamiento empeora todavía cuando se intenta, mediante aditivos
15. apropiados, lograr tiempos de prensado muy breves.

- Además de este procedimiento se conocen también procedimientos de preparación en los que el endurecedor amínico se introduce en las masas para prensa de manera que durante el almacenamiento está separado de la resina
20. y sólo llega a actuar cuando se funde la masa de prensa en la máquina de prensado. El procedimiento más sencillo es el llamado "Dry-Blend", el cual se caracteriza por el empleo de una resina epoxídica sólida (por ejemplo, de una novolaca de epóxido) en combinación con un endurecedor
25. cristalino de peso molecular bajo (por ejemplo, m-fenilendiamina). El inconveniente de este procedimiento radica en que el endurecedor de peso molecular bajo presenta en la masa para prensa, en estado fundido, escasa viscosidad. Esto conduce a que una parte del endurecedor, después de

404228



- la fusión en la máquina de prensado, no reaccione con la resina tal como estaba previsto, sino que llegue a la superficie de la parte prensada y produzca allí trasudaciones que no pueden pasarse por alto desde el punto de vista toxicológico. Por otra parte, cuando se emplea, por ejemplo, m-fenilendiamina o diaminodifenilmetano (aún en las masas para prensa preparadas por el procedimiento "Dry-Blend"), la estabilidad en el almacenamiento es insuficiente y, para lograr tiempos de prensado muy breves, hay necesidad de acelerar. Tales inconvenientes no pueden superarse por completo aunque, por ejemplo, se alee el componente endurecedor a un tamiz molecular (patente británica 914003) o se aplique a la superficie de una materia de relleno (patente británica 1009478).
5. Sorprendentemente, las nuevas masas para prensa conformes al invento que aquí se expone carecen de dichos inconvenientes. Las nuevas masas de resina epoxídica para prensa, de endurecimiento rápido y estables en el almacenamiento, se caracterizan por contener:
10. a) resinas epoxídicas,
- b) preaductos, provistos de grupos amínicos libres, a base de poliaminas que presentan grupos aromáticos y de resinas epoxídicas de peso molecular bajo, como endurecedores, y
15. c) agentes de relleno minerales u orgánicos, pulverulentos o fibriformes,
20. y en que las resinas epoxídicas y los endurecedores se reblandecen entre 45 y 120°C (preferentemente entre 50 y 90°C), funden a 5-30°C por encima del punto de reblandecimiento
- 25.

404228



572

y se hallan en las masas para prensa predominantemente en forma de partículas separadas unas de otras.

De preferencia, las masas para prensa contienen también agentes deslizantes.

5. Para la preparación de las nuevas masas de prensa se procede, conforme al invento, haciendo reaccionar entre sí una poliamina, provista de un grupo aromático, con una resina epoxídica, en cantidades tales que la relación del número de los átomos de hidrógeno reaccionables de la poliamina situados en los átomos de nitrógeno amínico, respecto al de los grupos de epóxido de la resina epoxídica, se halle en el intervalo de 3:1 a 5:1, y más convenientemente entre 3,5:1 y 4,5:1, mezclando luego el preaducto de endurecedor formado, que presenta un punto de reblandecimiento en el intervalo de 45 a 120°C y un punto de fusión superior a éste en 5 a 30°C, con una resina epoxídica que se reblandezca entre 45 y 120°C y que tenga un punto de fusión superior en 5 a 30°C al punto de reblandecimiento, mezclando además con agentes de relleno y eventualmente con un agente deslizante y desmenuzando, con lo cual se produce, a lo sumo en pequeña parte, una fusión conjunta de las partículas de la resina y las partículas del endurecedor.
- 10.
- 15.
- 20.

25. En calidad de resinas epoxídicas entran en cuenta: las novolacas de fenol o de cresol epoxidadas, la fenolftaleína epoxidada, el tereftalato de diglicidilo, el tetra-(p-hidroxi-fenil)-etanol simétrico glicidilado, etcétera.

Se emplean con preferencia, en concepto de re-

404228



sina epoxídica, preaductos sólidos, preparados a partir de una resina epoxídica de peso molecular bajo, sólida o líquida, y un defecto de una poliamina (de preferencia, diamina aromática).

5. La resina epoxídica y el endurecedor se mezclan de preferencia en relación aproximadamente estequiométrica junto con materias de relleno y agentes deslizantes, de modo que las diversas partículas pueden mezcladas uniformemente, pero evitando con cuidado que se produzca fusión más que superficial de partículas sólidas de resina y partículas sólidas de endurecedor. El polvo para prensa así obtenido puede luego emplearse tal cual está o también granularse.

10. En detalle puede procederse de la manera siguiente:

15. Se emplean como resina epoxídica preaductos sólidos de:

20. a) una resina epoxídica líquida, a base de bisfenol A con un contenido de epóxido de 4,5 equivalentes por kg a lo menos o de otros compuestos diglicídlicos aromáticos de peso molecular bajo (como, por ejemplo, éter diglicídlico de resonancia éter diglicídlico de fenolftaleína, compuestos de diglicídilo halogenados, etcétera) y
25. b) un defecto de una diamina aromática, o eventualmente también cicloalifática, como, por ejemplo, el diaminodifenilmetano, la diaminodifenilsulfona, la diaminodifenilcetona, la m-fenilendiamina o aún el diaminodimetildiciclohexilmetano.

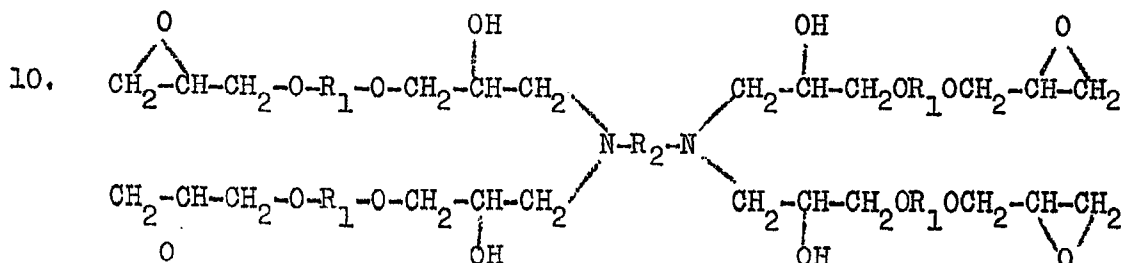
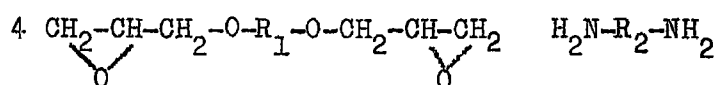
404228



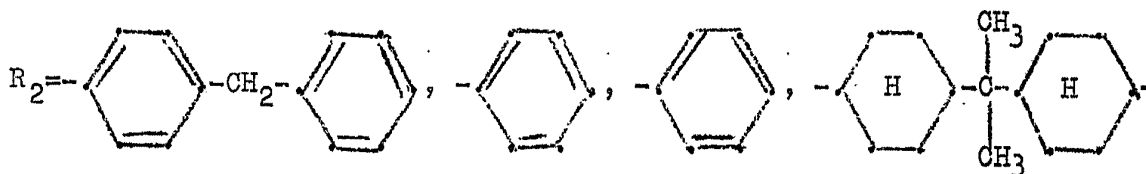
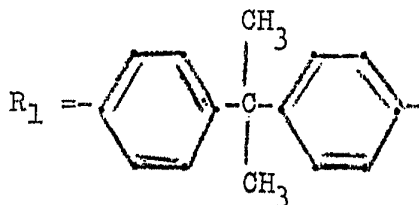
2 JUN 1972

La formación del aducto se realiza más o menos según el esquema siguiente, en el que las pesadas de los componentes de reacción se han elegido de modo que el aducto resultante después del enfriamiento sea resinoso y frágil y ya no esté pegajoso. Con una relación de NH₂/epóxido de 0,18 a 0,2 se obtienen aductos que se prestan particularmente bien para la finalidad prevista.

5.



15.



20.

En la práctica puede procederse de la manera siguiente:

Se calienta a 100-180°C (según la reactividad), en un baño de aceite, la resina epoxídica, o eventualmente también las mezclas de resinas epoxídicas, pesada en un recipiente de reacción y luego, con agitación constante, se

404228

24 JUN.



- aporta por porciones, o también de manera continua, la cantidad de amina necesaria para la formación del aducto, en el curso de 30 a 60 minutos y actuando de modo que la reacción se mantenga siempre controlable y que la temperatura
5. en el recipiente de reacción no sobrepase los 200°C. Se origina un líquido viscoso a la temperatura de la reacción, el cual es vertido en un recipiente plano y después del enfriamiento se solidifica formando una resina sólida, fácilmente pulverizable. la reacción de preprolongación puede
10. realizarse también de manera continua en un reactor calentado hasta 200°C.

- Los aductos de resina pueden en las masas para prensa combinarse entre sí o con otros compuestos de epóxido sólidos a la temperatura del ambiente y modificarse
15. para lograr en los productos una variación deseada de las propiedades; por ejemplo, mediante la adición de isocianurato de triglicidilo, de novolacas epoxidadas de fenol o de cresol, de fenolftaleína epoxidada, de sus derivados preprolongados y de otros compuestos poliglicidílicos idóneos se
20. aumenta la estabilidad de la forma en caliente, o bien mediante la adición de resinas epoxídicas sólidas y de peso molecular alto de bisfenol A o de poliésteres apropiados para ello se consigue una flexibilización.

- En calidad de endurecedores entran en cuenta los
25. preaductos sólidos de:

- a) diaminas aromáticas, como el diaminodifenilmetano, la diaminodifenilcetona, el diaminoditolilmetano, la diaminodifenilsulfona, la orto-, meta- y para-fenilendiamina, el éter diaminodifenílico, la bencidi-

404228



na, el diaminoestilbeno, el 4,4'-diamino-3,3'-
-dimetil-bifenilo, etcétera, y

- b)
5. un defecto de un compuesto diepoxicido, como, por ejemplo, una resina líquida de peso molecular bajo a base de bisfenol A/epiclorohidrina y con un contenido de epóxido de más de 4,5 equivalentes por kg, ésteres diglicidílicos de otros fenoles bivalentes, ésteres diglicidílicos de ácidos dicarboxílicos aromáticos, cicloalifáticos o, eventualmente,
10. también heterocíclico, como el tereftalato de diglicidilo y el hexahidroftalato de diglicidilo, o también compuestos N,N-diglicidílicos, como la N,N-diglicidilciclohexilamina o respectivamente la diglicidildimetilhidantoína, resinas epoxídicas
15. halogenadas, por ejemplo a base de bisfenol A bromado, etcétera.

La preparación del componente endurecedor a base de amina y un defecto de resina epoxídica se realiza preferentemente en ausencia de disolventes, ya sea en el recipiente reaccional, generalmente a temperaturas entre 50 y

20. 200°C (de preferencia, entre 120 y 170°C), depositando primeramente el compuesto amínico y mezclándole luego el compuesto epoxídico por porciones o en continuo, ya sea mezclando y haciendo reaccionar continuamente los dos

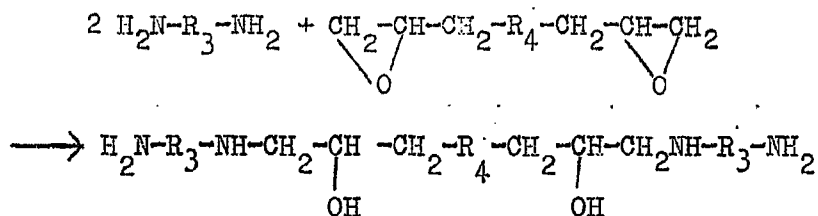
25. componentes fundamentales en un reactor apropiado para ello, caldeado hasta 200°C. En estas condiciones la reacción de preprolongación se desarrolla en forma prácticamente cuantitativa y conduce a productos intermedios de buena estabilidad para el almacenamiento.

404228

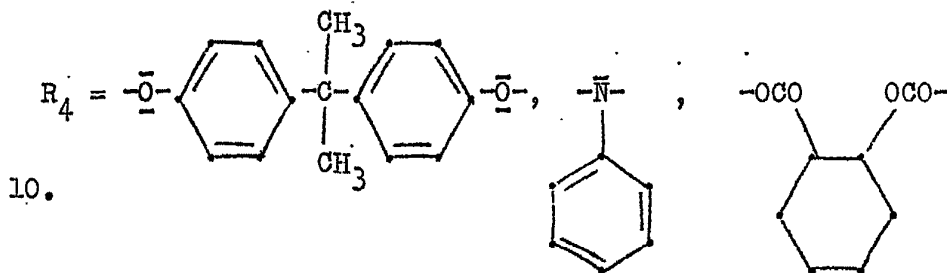
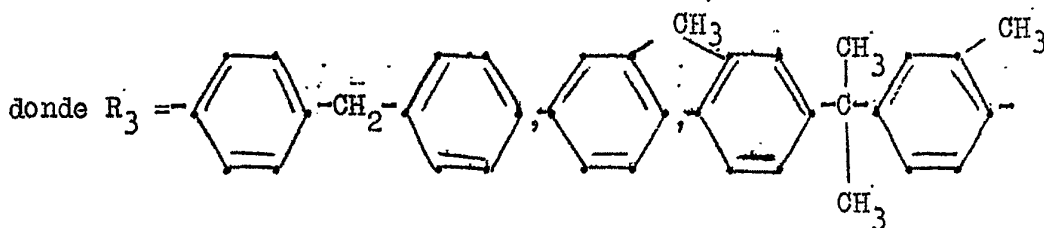
24 JUN 1974



La reacción de preprolongación sigue, por ejemplo, más o menos el esquema siguiente:



5.



15.

La relación entre los grupos amínicos y los grupos epoxídicos de la preparación se halla en el intervalo de 1,5 a 2,5 y la mayoría de las veces entre 1,75 y 2,25, y conduce en consecuencia a productos con puntos de reblandecimiento diferentes.

20.

Los puntos de reblandecimiento, medidos en el banco de Kofler, de las resinas epoxídicas y de los preaductos de endurecedor amínico se hallan entre 45 y 120°C, y preferentemente entre 50 y 90°C, mientras que los puntos de fusión de los mismos se hallan en el intervalo de 55 a 150°C. Entre el punto de reblandecimiento y el punto de fusión debe existir en cada uno de estos componentes una diferencia de temperatura de 5 a 30°C.



404228

- En calidad de agentes de relleno pueden emplearse el cuarzo en polvo, el esquisto en polvo, el caolín calcinado, la creta en polvo, la wolastonita, la mica, el trihidrato de alúmina, el diópsido, la dolomita molida, el talco, el sulfato de bario, el grafito, el aserrín de madera, los pigmentos, etcétera, y asimismo las materias que al mismo tiempo sirven de agentes de refuerzo, como las fibras de vidrio, de amianto, de carbono y de boro, y fibras orgánicas, por ejemplo celulosa, poliamida, poliéster, poliacrilonitrilo, etcétera. También pueden utilizarse mezclas de tales agentes de relleno. En calidad de agentes deslizantes entran en consideración, por ejemplo, los estearatos, como el estearato de magnesio, el de calcio y el de zinc, el ácido esteárico, la cera de abejas, la cera de Carnauba, la parafina y las ceras sintéticas, por ejemplo a base de polietileno o silicona.

Las masas para prensa pueden prepararse de la manera siguiente:

- El aducto, hecho con un exceso de resina epoxídica y con aminas cicloalifáticas o aromáticas, se mezcla con adición de materias de relleno orgánicas o inorgánicas, de deslizantes y eventualmente de aceleradores, valiéndose de un molino de bolas, que eventualmente puede estar refrigerado, o de dispositivos semejantes que permitan la desmenuzación y la mixturación de los componentes de la masa de prensa sin que en este proceso de mixturación y desmenuzamiento se produzca una conglutinación más que superficial de las partículas de la resina y del endurecedor. La resina y el endurecedor, en la masa de prensa acabada, se hallan

404228



- así predominantemente en partículas separadas; se mezclan y reaccionan únicamente al ser fundidas, por la acción del calor y de la presión en la prensa o la máquina helicoidal de fundición inyectada empleadas para la elaboración.
5. El producto resultante, fino y pulverulento, se emplea tal cual está o bien se gramula primeramente y luego se somete a la elaboración ulterior por los más diversos procedimientos usuales, prensado, prensa de extrusión, fundición inyectada, etcétera. Las masas para prensa preparadas por el procedimiento de este invento presentan,
10. por ejemplo sobre una masa de fase B de la misma composición, las ventajas siguientes:
- una estabilidad en almacenamiento a lo menos 10 veces mayor; por ello en muchos casos puede renunciarse al almacenamiento y al transporte en recipientes refrigerados;
 - una rapidez de endurecimiento notablemente mayor, que permite tiempos de prensado más breves y en consecuencia vuelve más económica la elaboración;
 - 20. - capacidad de fluencia mejor y más exactamente ajustable, que contribuye a reducir el porcentaje de desperdicio en la elaboración;
 - mayor homogeneidad y mejor calidad superficial de las piezas prensadas que de dichas masas se fabrican.
- 25.

Las propiedades mecánicas y dieléctricas de los cuerpos prensados son por lo demás tan buenas, a lo menos, como las de los cuerpos moldeados que se han preparado a partir de una masa de fase B de la misma composición. Las



404228

ventajas reseñadas antes se mantienen también cuando se preparan por el nuevo procedimiento masas para prensa que presentan una proporción algo mayor de materia de relleno que las masas de fase B.

5. PREPARACION DE LOS ADUCTOS DE RESINA

Aducto I

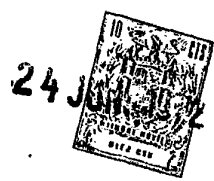
10. Se depositan en un recipiente de reacción de 2 litros 1000 g de una resina epoxídica de bisfenol A, líquida, de un contenido de 5,35 equivalentes de grupos epoxídicos por kg y una viscosidad de 13500 centipoises a 25°C, y se calienta a 140°C en baño de aceite. En el curso de 45 minutos se mezclan en caliente, a 100°C. 100 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (10,00 NH₂/kg) en forma fundida. Se regula la rapidez de adición de modo que la temperatura de la mezcla reaccional no sobrepase los 170°C. Después de 15. 30 minutos más de calentamiento a la misma temperatura, se enfría el líquido viscoso obtenido y se desmenuza el producto resinoso que resulta, frágil y de color amarillo claro.

Propiedades del producto:

20.	Equivalentes de grupos epoxídicos	
	por kg	= 3,00
	Punto de reblandocimiento (según Kofler)	= 58°C
	Punto de fusión (según Kofler)	= 72°C

25. Aducto II

1000 g de la misma resina epoxídica empleada para el aducto I se calientan a 170°C, y a esta temperatura, se añaden por porciones y mezclan, durante una hora, 120 g de 4,4'-diaminodifenilsulfona (NH₂/kg = 8,00). Me-



404228

5. diante la regulación del calentamiento y de la rapidez con que se añade la amina, se mantiene la temperatura de la mezcla de modo que no sobrepase los 185°C. Luego se mantiene el líquido viscoso a 170°C por 30 minutos todavía y la reacción queda terminada. Se enfría entonces la resina y se la desmenuza en un molino.

Propiedades:

- | | | | |
|-----|--|---|------|
| | Punto de reblandecimiento | = | 55°C |
| | Punto de fusión | = | 74°C |
| 10. | Equivalentes de grupos epoxídicos por kg | = | 2,95 |

Aducto III

15. Se depositan en un matraz de reacción de 2 litros 1000 g de la misma resina epoxídica empleada para el aducto I y se calienta a 115°C. En el curso de 40 minutos y con agitación constante se instilan 115 g de 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano (8,4 NH₂/kg), con tal rapidez que la temperatura de la mezcla no sobrepase los 40°C. Después de 10 minutos más a esta temperatura, se enfría el producto y se le muolo.

Propiedades:

- | | | | |
|-----|-----------------------------------|---|------|
| | Equivalentes de grupos epoxídicos | = | 3,06 |
| | Punto de reblandecimiento | = | 58°C |
| 25. | Punto de fusión | = | 73°C |

Aducto IV

Se depositan en un recipiente de reacción de 1 litro 500 g de la misma resina epoxídica empleada para el aducto I y se calienta a 80°C en un baño de aceite. Luego

404228



se mezclan de una vez 50 g de 4,4'-diaminodifenilmetano fundido, caliente a 90°C, se aumenta la temperatura del baño a 140°C en el curso de 2 horas y se mantiene esta temperatura por 30 minutos más. Luego se enfría el producto viscoso obtenido y por último se le muele.

5.

Propiedades:

Equivalentes de grupos epoxídicos por kg	=	2,95
Punto de reblandecimiento	=	60°C
Punto de fusión	=	76°C

10.

Aducto V

En un recipiente de reacción de 1 litro se funden 500 g de una fenolftaleína epoxidada (equivalentes de epóxido por kg = 4,15; punto de reblandecimiento = 53°C) y se calienta a 140°C. Después 60 minutos y con agitación constante se instilan 20 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (10,00 equivalentes de grupos amínicos por kg) en estado fundido, procediendo con tal rapidez que la temperatura de la mezcla no sobrepase los 160°C. Después de 20 minutos más de calentamiento, se enfría el producto y se le muele.

15.

20.

Propiedades:

Equivalentes de grupos epoxídicos por kg	=	3,2
Punto de reblandecimiento	=	85°C
Punto de fusión	=	97°C

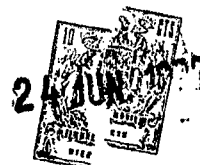
25.

PREPARACION DE ENDURECEDOR

Endurecedor A

Se depositan en un matraz de reacción de 3 litros 1300 g de 4,4'-diaminodifenilmetano y se calienta a 140°C.

404228



En el curso de 50 minutos se instilan 1000 g de una resina epoxídica líquida de bisfenol.A, de un contenido de 5,35 equivalentes de grupos epoxídicos por kg y una viscosidad de 13500 centipoises a 25°C, agitando constantemente y con tal progresión que la temperatura de la mezcla no sobrepase los 170°C. Después de 30 minutos más a 140°C, se enfría el producto y se le desmenuza.

5.

Equivalentes de grupos amínicos = 4,45

Punto de reblandecimiento = 57°C

10.

Punto de fusión = 70°C

Endurecedor B

En un recipiente de reacción de 3 litros se pesan 1000 g de 4,4'-diaminodifenilmetano y se calienta a 140°C. En el curso de 50 minutos y agitando constantemente se mezclan 1000 g de la misma resina empleada para el endurecedor A, procediendo de modo que la temperatura de la mezcla no sobrepase nunca los 170°C. Después de 30 minutos más a esta temperatura, se enfría el producto viscoso y se le desmenuza.

15.

20.

Equivalentes de grupos amínicos

por kg = 3,65

Punto de reblandecimiento = 67°C

Punto de fusión = 80°C

Endurecedor C

25.

En la relación ponderal de 1,2:1,0 se introducen 4,4'-diaminodifenilmetano ($\text{NH}_2/\text{kg} = 10,0$) y la misma resina empleada para el endurecedor A, ambas materias calentadas a 100°C, en un reactor de trabajo continuo y calentado a 170°C, en el que, con mixturación constante por me-

40422824



Punto de fusión = 82°C

Endurecedor F

5. Se depositan 1000 g de 4,4'-diaminoditoluilmetano ($8,8 \text{ NH}_2/\text{kg}$) en un recipiente de reacción de 3 litros y se calienta a 140°C. Luego se instilan en el curso de 40 minutos 615 g de tereftalato de diglicidilo (7,18 equivalentes de grupos epoxídicos por kg) y, cuando todo está disuelto, se mantiene la mezcla a 140°C por una hora todavía. A continuación se enfría el producto y se le muele.

Equivalentes de grupos amínicos
 por kg = 4,08 NH_2/kg
 Punto de reblandecimiento = 65°C
 Punto de fusión = 79°C

15. Endurecedor G

20. Se depositan 309 g de 4,4'-diaminodifenilmetano ($\text{NH}_2/\text{kg} = 10,0$) en un recipiente de reacción de 2 litros y se calienta a 140°C. En el curso de una hora se instilan y se mezclan con agitación constante 500 g de un éster bromado de resina epoxídica a base de tetrabromobisfenol A con 3,16 equivalentes de grupos epoxídicos por kg y 40% en peso de bromo, en estado fundido (temperatura, 100°C), procediendo de modo que la temperatura no sobrepase los 155°C. Después de 30 minutos más a esta temperatura, se enfría el producto viscoso y se le muele.

25. Equivalentes de grupos amínicos
 por kg = 2,9 NH_2/kg
 Punto de reblandecimiento = 70°C
 Punto de fusión = 85°C

404228



PREPARACION DE LAS MASAS PARA PRENSA

Ejemplo 1


Se muelen durante 15 horas en un molino de bolas de 4,5 litros 225 g del aducto de resina I con 75 g del endurecedor A, 300 g de talco, 380 g de caolín, 10 g de estearato de zinc y 10 g de hollín de gas. La masa para prensa obtenida, finamente pulverulenta, se granula y se convierte en tabletas y éstas caldeadas previamente a 80°C, se elaboran en máquinas de prensa calentadas a 165°C. Se miden en los cuerpos de ensayo los índices siguientes:

5.	Resistencia a la flexión (DIN), kp/cm^2	700
	Tenacidad al impacto (DIN), cmkp/cm^2	6
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (°C)	112
15.	Absorción de agua (DIN), mg	8
	Resistencia al paso eléctrico, ohmios-cm	10^{15}
	Factor de pérdida $\text{tg} \delta / 10^3 \text{ Hz}$	0,01

Ensayo de comparación

Se compara la estabilidad en almacenamiento de la masa para prensa según el Ejemplo 1 con la de una masa para prensa en estado B (fase B), que se prepara de la manera siguiente:

En una amasadora de artesa doble, de 5 litros, se mezclan durante 30 minutos 300 g de talco, 380 g de caolín, 10 g de estearato de zinc y 10 g de hollín de gas. Luego se mezclan 65 g de 4,4'-diaminodifenilmetano fundido, caliente a 100°C, en 235 g de una resina epoxídica de bisfenol A (equivalentes de grupos epoxídicos por kg = 5,35) calentada a 50°C, se pasa a la amasadora la mezcla obteni-

404228  1972

da y se la mezcla y amasa durante 15 minutos con la porción pulverulenta. La masa pastosa, viscosa, que se obtiene, se pone luego en el estado B sólido por calentamiento a 35°C y a continuación se desmenuza.

5. La comparación se efectúa por el método del flujo espiral, midiendo los índices en pulgadas:

Indice inicial	Masa para prensa según el Ejemplo 1	
	Estado B	
Indice inicial	15	18
Después de 24 h de almacenamiento a 40°C	13 1/2	8
10. Después de 24 h de almacenamiento a 50°C	9	1/2

Ejemplo 2

15. Se mezclan y muelen durante 7 horas, en un molino de bolas de 4,5 litros, 250 g del aducto de resinas II con 100 g del endurecedor B, 10 g de estearato cálcico, 10 g de hollín de gas y 630 g de polvo de cuarzo. La masa de prensa resultante se elabora luego como en el Ejemplo 1.

Propiedades:

- | | |
|--|----------------------|
| Resistencia a la flexión, en kp/cm ² | 1000 |
| Tenacidad al impacto, en omkp/cm ² | 9 |
| 20. Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C | 120 |
| Absorción de agua (DIN), en mg | 7 |
| Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm | 2 · 10 ¹⁵ |
| 25. Factor de pérdida tg δ / 10 ³ Hz | 0,008 |

404228



Ejemplo 3

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 10 horas 183 g del aducto de resina III con 67 g del endurecedor C, 730 g de polvo de esquisto, 10 g de óxido de titanio y 10 g de estearato de zinc y el producto de polvo fino que se obtiene se elabora a continuación como en el Ejemplo 1.

5.

Propiedades:

	Resistencia a la flexión (DIN), en kg/cm^2	550
10.	Tenacidad al impacto (DIN), cmkp/cm^2	4,5
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), $^{\circ}\text{C}$	108
	Absorción de agua (DIN), en mg	12
	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	10^{14}
15.	Factor de pérdida, $\text{tg} \delta / 10^3 \text{ Hz}$	0,03

Ejemplo 4

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 15 horas 260 g del aducto de resina IV con 110 g del endurecedor D, 610 g de fibras de vidrio molidas, 10 g de estearato de zinc y 10 g de hollín de gas. El polvo resultante se elabora luego como en el Ejemplo 1.

20.

Propiedades:

	Resistencia a la flexión (DIN) en kp/cm^2	1200
25.	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm^2	12
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en $^{\circ}\text{C}$	120
	Absorción de agua (DIN), en mg	8
	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	10^{16}

404228



Factor de pérdida, $tg \delta / 10^3$ Hz

0,003

Ejemplo 5

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 15 horas 223 g del aducto de resina I con 77 g del endurecedor C, 695 g de caolín chamotizado, 2 g de "cera OP" y 3 g de hollín de gas. La masa de prensa obtenida, pulverulenta, se forma en tabletas y se elabora luego como en el ejemplo 1.

5.

Propiedades:

10.	Resistencia a la flexión (DIN), en kg/cm^2	1350
	Tenacidad al impacto (DIN), en $cmkp/cm^2$	10
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	125
	Absorción de agua (DIN) en mg	7
15.	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	$5 \cdot 10^{15}$
	Factor de pérdida, $tg \delta / 50$ Hz	0,006

Ejemplo 6

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 12 horas 180 g del aducto de resina I con 70 g del endurecedor C, 50 g de una resina epoxídica de bisfenol A de peso molecular alto (equivalentes de grupos epoxídicos por kg = 1,1), 693 g de silicato de calcio (wollastonita), 4 g de "cera OP" y 3 g de hollín de gas y se granula el polvo obtenido. La elaboración ulterior se efectúa como en el ejemplo 1.

20.

25.

Propiedades:

	Resistencia a la flexión (DIN), en kg/cm^2	1000
	Tenacidad al impacto (DIN), en $cmkp/cm^2$	8

404228



	Estabilidad de la forma en caliente se-	
	gún Martens (DIN), °C	123
	Absorción de agua (DIN), en mg	9
	Resistencia al paso eléctrico, en	
5.	ohmios.cm	$8 \cdot 10^{14}$
	Factor de pérdida $\text{tg } \delta / 10^3 \text{ Hz}$	0,015

Ejemplo 7

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 13 horas 246 g del aducto de resina I con 124 g del endurecedor G, 564 g de fibras de vidrio molidas, 50 g de trióxido de antimonio, 5 g de blanco de titanio (rutilo) 1 g de azul cromoftálico y 10 g de cera de Carnauba. La elaboración ulterior se efectúa como en el Ejemplo 1.

Propiedades:

15.	Resistencia a la flexión (DIN), en kg/cm^2	1000
	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm^2	10
	Índice de Martens (DIN), °C	123
	Absorción de agua (DIN), en mg	10
	Resistencia al paso eléctrico, en	
20.	ohmios.cm	10^{16}
	Factor de pérdida, $\text{tg } \delta / 10^3 \text{ Hz}$	0,004

Ejemplo 8

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 10 horas 158 g del aducto de resina I con 103 g del endurecedor G y 79 g de aducto previo de isocianurato de triglicidilo/ácido hexahidroftálico (5,7 equivalentes de grupos epoxídicos por kg), 300 g de fibras de vidrio molidas, 350 g de wollastonita, 7 g de "cera OP" y 3 g de hollín de gas y se procede a la elaboración ulterior como en el



404228

Ejemplo 1.

	Resistencia a la flexión (DIN), en kg/cm ²	1100
	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm ²	9
5.	Estabilidad en caliente según martens (DIN), en °C	150

Ejemplo 9

En un molino de bolas de 4,5 litros se mezclan y muelen durante 8 horas 196 g de novolaca de cresol glicidilada (equivalentes de epóxido por kg = 4,65; punto de reblandecimiento = 62°C) con 104 g del aducto endurecedor C, 393 g de caolín chamotizado, 300 g de fibras de vidrio, 4 g de "cera OP" y 3 g de hollín de gas. Luego se procede a la elaboración del producto pulverulento igual que en el Ejemplo 1.

15.	Resistencia a la flexión (DIN) en kp/cm ²	900
	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm ²	6
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	175
	Absorción de agua (DIN), en mg	8
20.	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	5.10 ¹⁵
	Factor de pérdida (10 ³ Hz)	0,009

Ejemplo 10

Se mezclan y muelen durante 8 horas en un molino de bolas de 4,5 litros 186 g de novolaca de fenol glicidilada (equivalentes de epóxido por kg = 5,4; punto de reblandecimiento = 53°C) con 114 g del aducto endurecedor C, 693 g de caolín chamotizado, 4 g de "cera OP" y 3 g de hollín de gas. Luego se elabora el producto pulverulento



404228

como en el Ejemplo 1.

	Resistencia a la flexión (DIN), en kp/cm ²	1140
5.	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm ²	8
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	205
	Absorción de agua (DIN), en mg	5
10.	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	4.10 ¹⁵
	Factor de pérdida (10 ³ Hz)	0,007

Ejemplo 11

Se mezclan y muelen durante 6 horas en un molino de bolas de 4,5 litros 207 g de fenolftaleína glicidilada (equivalentes de epóxido por kg = 4,15; punto de reblandecimiento = 55°C) con 95 g del aducto endurecedor A, 685 g de cuarzo en polvo, 10 g de estearato de zinc y 5 g de hollín de gas. Luego se elabora como en el Ejemplo 1 el producto pulverulento.

20.	Resistencia a la flexión (DIN), en kp/cm ²	700
	Tenacidad al impacto (DIN), en cmkp/cm ²	5
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	137
25.	Absorción de agua (DIN) en mg	5
	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	3.10 ¹⁵
	Factor de pérdida (10 ³ Hz)	0,02



1972

404228

Ejemplo 12

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen y mezclan durante 15 horas 163 g de tereftalato de diglicidilo (equivalentes de epóxido por kg = 6,10; punto de reblandecimiento = 96°C) con 137 g del aducto endurecedor B, 0,05 g de imidazol, 675 g de caolín calcinado, 10 g de blanco de titanio, 5 g de óxido de hierro y 10 g de estearato de zinc. Luego se elabora el producto como en el Ejemplo 1.

	Resistencia a la flexión, en kp/cm ²	850
10.	Tenacidad al impacto, en cmkp/cm ²	9
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN), en °C	110
	Absorción de agua (DIN), en mg	10
	Resistencia al paso eléctrico, en ohmios.cm	2.10 ¹⁵
15.	Factor de pérdida, tg δ / 10 ³ Hz	0,014

Ejemplo 13

En un molino de bolas de 4,5 litros se muelen durante 10 horas 223 g del aducto de resina I con 77 g del endurecedor C, 300 g de fibras de vidrio molidas, 390 g de caolín, 2 g de hollín de gas y 1 g de "cera OP". La masa de pronsa obtenida, pulverulenta, se granula a un tamaño granular entre 0,2 y 2,0 mm y el granulado se mezcla brevemente con 0,6 g de "cera OP". Este producto es apto para la elaboración por el procedimiento de fundición inyectada.

20.	Resistencia a la flexión (DIN)	900 kp/cm ²
	Tenacidad al impacto	9 kpcm/cm ²
25.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	118 °C

404228



Absorción de agua (DIN) 12 mg
Resistencia al paso eléctrico 4 . 10⁻¹⁴ ohmios.cm
Factor de pérdida, tg δ (10³ Hz) 0,025

REIVINDICACIONES
=====

5. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas nºs. 9351/71 del 25 de Junio de 1.971 y nº 7385/72 del 18 de Mayo de 1.972.
10. 1. Procedimiento para la preparación de masas para prensa de endurecimiento rápido y estables en el almacenamiento caracterizado por hacerse reaccionar entre sí una poliamina, provista de un grupo aromático, con una resina epoxídica, en cantidad tal que la relación del número de los átomos de hidrógeno reaccionables de la poliamina situados en los átomos de nitrógeno amínico respecto
15. al de los grupos de epóxido de la resina epoxídica, se halle en el intervalo de 3:1 a 5:1, mezclarse luego el preaducto formado, que presenta un punto de reblandecimiento en el intervalo de 45 a 120°C y un punto de fusión superior a éste en 5 a 30°C, con una resina epoxídica que se
20. reblandezca entre 45 y 120°C y que tenga un punto de fusión superior en 5 a 30°C al punto de reblandecimiento, mezclarse además con agentes de relleno y desmenuzarse, de
25. modo que se produzca a lo sumo en pequeña parte conglutinación de las partículas de la resina y del endurecedor.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mezclarse además agentes deslizantes.
3. Procedimiento según la reivindicación 1,





caracterizado en que la relación del número de los átomos de hidrógeno reaccionables de la poliamina situados en los átomos de nitrógeno amínico, respecto al de los grupos de epóxido en la resina epoxídica, durante la preparación del endurecedor, se halle entre 3,5:1 y 4,5:1.

5.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por efectuarse la formación del endurecedor en ausencia de disolventes y a temperaturas de 50 y 200°C.

10.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por mezclarse el endurecedor, el agente deslizante y el agente de relleno con una resina epoxídica, sin tener en cuenta el orden de sucesión con que se añadan o mezclen los diversos componentes de la masa para prensa, que es un aducto de una resina epoxídica de peso molecular bajo y una poliamina, el cual contiene grupos epoxídicos libres.

15.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por emplearse, en calidad de resina epoxídica, un aducto de un bisfenol A epoxidado y 4,4'-diaminodifenilmetano.

20.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse endurecedores y resinas epoxídicas con puntos de reblandecimiento entre 50 y 90°C.

25.

8. Procedimiento para la preparación de masas para prensa de endurecimiento rápido y estables en el almacenamiento.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 28 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

404228

Madrid, a 24 de Junio de 1.972

P.a. ~~JOSE F. NIETO~~



Firmado: JOSE F. NIETO

