

408477

24



408477

P.- 52.393
W.E. Case N° 42.576

MEMORIA DESCRIPTIVA

F.e. 24-5-75

Int. Cl.ª: B32B, B29D/H05K

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania,
Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA FORMAR UN LAMINADO ADHERIDO
UNITARIO".

(Clase Internacional C08g)

- 1 -

22.4.75

408477



Esta invención se relaciona con composiciones resinosas homogéneas, estables y con los laminados impregnados con las mismas.

Los laminados impregnados con resina epóxido reforzados con vidrio, que retienen buena resistencia a la flexión a temperaturas hasta de 200°C., son necesarios para forros de ranura y cuñas en grandes aparatos giratorios y como tableros de circuito impreso, recubiertos con cobre. El dianhídrido 3,3', 4,4'-benzofenon-tetracarboxílico de anhídrido (BTDA), cuando se usa como un agente de curación para las resinas epóxido del tipo de bisfenol A, se sabe que imparte resistencia superior a temperatura elevada a los sistemas de resina curada. Su uso hasta ahora se ha impedido sin embargo, debido a que no es soluble hasta ningún grado en los solventes comunes ni en las resinas epóxido, excepto a temperaturas elevadas en donde ocurre la reacción ocasionando la gelificación prematura del sistema de resina.

De conformidad con la presente invención, una solución de una composición de impregnación homogénea, estable, consiste de una mezcla de una resina epóxido líquida y anhídrido de metilo NADIC mezclado con dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico, siendo suficiente la cantidad del anhídrido de metilo NADIC para disolver el dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico.

Asimismo, de conformidad con la invención es un laminado adherido unitario que consiste de capas de material en hojas, impregnadas con la composición resinosa del último párrafo ante-

3.11.72

408477



rior, en una condición curada.

La invención incluye asimismo un método para formar el laminado adherido unitario del párrafo anterior al último que consiste de impregnar un material en hojas con una solución de la composición resinosa del párrafo anterior al último por uno que seque prácticamente el material de impregnación hasta una consistencia pegajosa y sometiendo las capas de material en hojas impregnado a calor bajo presión, para curar el material de impregnación a un estado termoendurecido y formar el laminado.

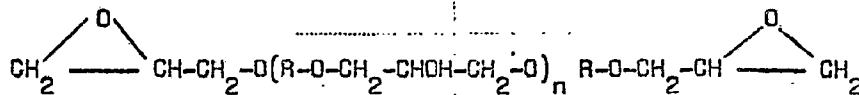
Se ha encontrado que el BTDA es soluble en una mezcla de una resina epóxido líquida de baja viscosidad, ya sea del tipo bisfenol A o de novolaca y el aducto de anhídrido maléico de metilcyclopentadieno (NMA). Una relación en peso equivalente de anhídrido efectiva de NMA:BTDA queda dentro de la escala de 0,90 a 2,00:1 y de preferencia de 1,00 a 2,00:1, y la relación en peso equivalente efectiva de anhídrido (BTDA más NMA): resina epóxido de los tipos de bisfenol A o de novolaca queda dentro de la escala de 0,60 a 0,95:1, es decir, el contenido de anhídrido de la mezcla queda dentro de la escala de 0,60 a 0,95 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de resina epóxido. Cuando los ingredientes se mezclan en estas escalas, el BTDA, permanecerá disuelto eficazmente y la composición resinosa homogénea, estable resultante, puede diluirse con un solvente y usarse para impregnar tela de vidrio a fin de proporcionar, durante la curación, laminados que retienen la resistencia a alta temperatura.

3.11.72

408477

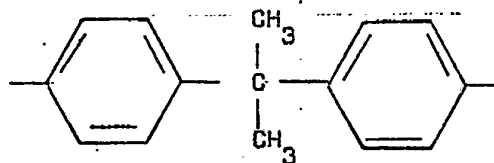


El éter de glicidilo líquido de un fenol dihidrico que puede emplearse en la invención, puede obtenerse haciendo reaccionar epoclorohidrina con un fenol dihidrico en un medio alcalino a temperatura de aproximadamente 50°C., usando de 1 a 2 o
 5 más moles de epoclorohidrina por mol. de fenol dihidrico. El calentamiento se continua durante varias horas para efectuar la reacción y el producto luego se lava para que quede exento de sal y de base. El producto, en vez de ser un solo compuesto sencillo, por lo general es una mezcla compleja de poliéteres de
 10 glicidilo, pero el producto principal puede representarse mediante la fórmula:



15 en donde n es un entero de la serie 0, 1, 2, 3 ..., y R representa el radical de hidrocarburo divalente del fenol dihidrico. Típicamente R es:

20



25

3.11.72

408477



672

Los poliéteres de glicidilo de un fenoldihídrico usados en la invención tienen una equivalencia epóxido de 1, 2 entre 1,0 y 2,0. Mediante equivalencia epóxido, se hace referencia al número promedio de grupos 1,2 epóxido

5



10

contenidos en la molécula promedio del éter de glicidilo. Estos poliéteres de glicidilo se denominan comúnmente resinas epóxido de tipo bisfenol A. El bisfenol A (p,p-dihidroxi-difenil-dimetil metano) es un fenol dihidrico que se usa en estos epóxidos.

15

Las resinas epóxido típicas de bisfenol A pueden obtenerse fácilmente en cantidades comerciales y puede hacerse referencia al Manual de Resinas Epóxido de Lee y Neville para una descripción completa de su síntesis o a las patentes Norteamericanas Números: 2.324.483; 2.444.333; 2.500.600; 2.511.913; 2.582.985; 2.615.007 y 2.633.458.

20

Otras resinas de éter de glicidilo líquidas que son útiles y que pueden usarse en vez de o en combinación con los epóxidos del tipo de bisfenol A en esta invención, incluyen los éteres de poliglicidilo líquidos de una novolaca. Los éteres de poliglicidilo de una novolaca apropiada para usarse de conformidad con esta invención, se preparan haciendo reaccionar una epihalohidrina con condensados de fenol-formaldehído. Aún cuando las resinas a base de bisfenol A contienen un máximo de dos

25

3.11.72

408477

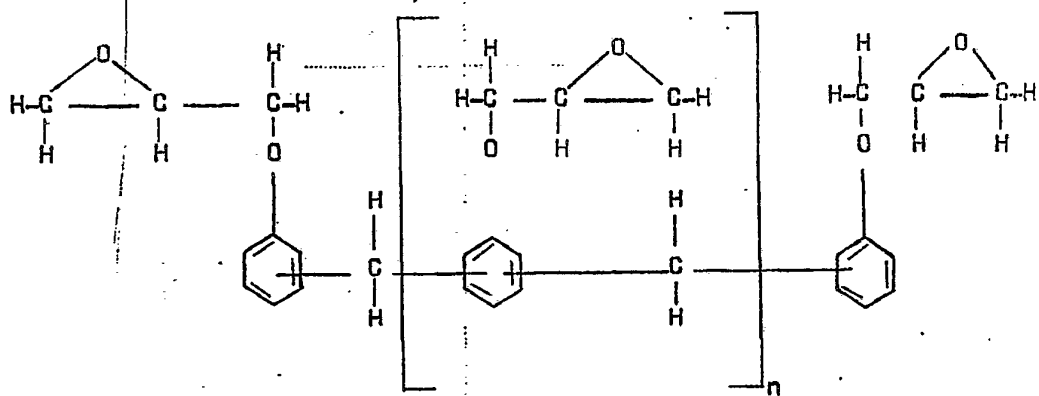


grupos de epóxido por molécula, las novolacas de epóxido pueden
 contener tantos así como siete o más grupos de epóxido por molé-
 cula. Además del fenol, pueden usarse fenoles alquil-substituí-
 dos tales como o-cresol como un punto de partida para la produc-
 ción de la novolaca.

5

El producto de la reacción por lo general es un com-
 puesto aromático resistente a la oxidación, macizo, un ejemplo
 del cual se representa mediante la fórmula:

10



15

20

en donde n es un entero de la serie 0, 1, 2, 3, etc.

Aun cuando las resinas de novolaca para el formaldehí-
 do se prefieren por lo general para usarse en esta invención,
 las resinas de novolaca de cualesquiera otros aldehídos tales
 como por ejemplo acetaldehído, cloraldehído, butiraldehído, fur-
 furaldehído, pueden también usarse. Aun cuando la fórmula ante-

25

3.11.72



408477

riormente citada muestra una novolaca completamente epoxidada, pueden ser útiles en esta invención otras novolacas que se han oxidado sólo parcialmente.

5 Las resinas epóxido de éter de glicidilo pueden estar caracterizadas mediante referencia a su peso equivalente de epó-
sido que se define como el peso molecular medio de la resina específica dividido entre el número medio de radicales de epóxi-
do por molécula. En la presente invención, las resinas epóxido líquidas apropiadas están caracterizadas por un peso equivalente
10 de epóxido, de aproximadamente 150 a aproximadamente 250 para el tipo de bisfenol A y de aproximadamente 150 a 200 para las novolacas de epóxido. Estos dos tipos de resinas epóxido líquidas, pueden usarse solos o en mezcla. Sin embargo, deben ser re-
sinas de baja viscosidad y están caracterizadas por quedar dentro
15 de la escala de viscosidad de 2.500 a 20.000 centipoises a 25°C, para el tipo bisfenol A y de 1.500 a 20.000 centipoises a temperatura de 52° a 55°C., para las novolacas de epóxido. Las viscosidades mayores de estas requieren mezclado prolongado a temperaturas elevadas, lo cual daría por resultado la gelificación pre-
20 matura del sistema de anhídrido de resina.

El aducto de anhídrido maléico del ciclopentadieno de metilo (NMA), que se usa en las composiciones resinosas de esta invención, llamado comúnmente anhídrido de metilo NADIC, (la marca de fábrica para isómeros del anhídrido metilbicyclo-[2.2.1]-
25 -heptán-2,3-dicarboxílico, $C_{10}H_{10}O_3$, de peso molecular de 178,

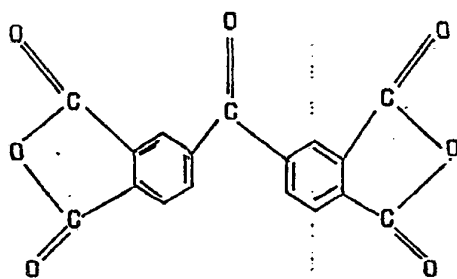
3.11.72

408477



peso equivalente de anhídrido de 178) que es normalmente un sólido, se convierte en un líquido de color amarillo claro, que tiene una temperatura de fusión menor de 12°C, mediante la adición de aproximadamente 0,1 por ciento de ácido fosfórico. El NMA líquido tiene una viscosidad entre aproximadamente 175 a 225 centipoises a 25°C, y es miscible en todas las proporciones con solventes de acetona, benceno, nafta y sileno.

El dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico (BTDA), que se usa en las composiciones resinosas de esta invención, es un polvo blanco que tiene una temperatura de fusión de 236°C, un peso molecular de 322, y un peso equivalente de anhídrido de 161. Se conoce debido a su solubilidad extremadamente insatisfactoria y tiene la fórmula estructural mostrada:



Las composiciones resinosas de esta invención, requieren una cantidad de NMA en la resina epóxido líquida que es eficaz para disolver el BTDA, rápidamente y a la temperatura más baja posible, a fin de formar una mezcla estable. Por lo general, la resina epóxido líquida y el NMA se mezclan juntos a tem-

3.11.72

408477



peratura ambiente y luego a temperatura entre 100° y 140 °C, antes de añadir el BTDA, puesto que el BTDA es soluble hasta un grado razonable solamente en la mezcla de la combinación de NMA-epóxido. Cuando el BTDA se añade, la temperatura se deja elevar hasta entre 145° y 155° C. Usualmente dentro de los 15 minutos de la adición del BTDA, la mezcla se hace cristalina, indicando la disolución del BTDA, y luego la composición se enfría rápidamente mientras se continua la agitación. Por lo general se usa un baño de enfriamiento.

La relación en peso equivalente de anhídrido efectiva del anhídrido metilbicyclo [2.2.1] hepten-2,3-dicarboxílico:dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico, en la composición resinosa de esta invención, queda dentro de la escala de 0,90 a 2,00:1 con una escala de peso equivalente de anhídrido preferida de 1,00 a 2,00:1. Mediante peso equivalente de anhídrido se quiere dar a entender el peso molecular medio del anhídrido dividido entre el número medio de grupos de anhídrido por molécula. La relación de peso equivalente efectiva del dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico más el anhídrido metilbicyclo-[2.2.1]-hepten-2,3-dicarboxílico:resina epóxido líquida que se selecciona del grupo que consiste de resinas epóxido líquidas del tipo bisfenol A y resinas epóxido de novolac líquidas en la composición resinosa de esta invención, queda dentro de la escala de un peso equivalente de anhídrido por peso equivalente de epóxido de 0,60 a 0,95:1, es decir, el contenido del anhídrido (BTDA más NMA), queda dentro de la escala de

3.11.72

408477



1972

0,60 a 0,95 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de epóxido. Si la escala de peso de equivalente de anhídrido de NMA:BTDA es menor de aproximadamente 0,9:1, es decir, de 0,75:1, la estabilidad de la composición resinosa a temperatura ambiente, se resiente, es decir, el BTDA, se separará de la solución rápidamente. Si la escala de peso equivalente de anhídrido de NMA:BTDA es de más de 2,00:1, es decir de 2,25:1, la estabilidad de temperatura se resiente debido a que no se ha incluido una cantidad suficiente del BTDA.

10 La viscosidad de las composiciones resinosa de esta invención, se reduce por lo general mediante la adición de los solventes orgánicos usuales, tales como por ejemplo acetona, benceno, nafta y xileno, ya sea solos o en mezclas, para proporcionar una solución disolvente de la resina y que tiene una viscosidad entre 500 y 2.000 centipoises a temperatura de 25°C. Pueden también añadirse a esta solución disolvente cantidades efectivas de catalizadores o inhibidores apropiados, para aumentar o disminuir el regimen de gelificación, si es que se desea.

15 Esta solución disolvente puede usarse para impregnar o puede aplicarse de otra manera y revestir por lo menos una capa y por lo general una pluralidad de capas del material en hojas fibroso, que se muestra como el número 11 en el dibujo, tal como tela de vidrio, o fibras de vidrio, o telas preparadas a partir de resinas sintéticas, tales como nylon, polietileno y resinas de tereftalato de polietileno lineal. El material preferido

20 25 3.11.72

408477



es el vidrio y se obtienen resultados muy útiles en términos de capacidad y resistencia a alta temperatura cuando la composición de resina curada constituye del 20 al 40 por ciento en peso del laminado final adherido.

5 El material en hojas fibroso impregnado se calienta a temperatura entre aproximadamente 100° y 135°C, durante 5 a 20 minutos, para evaporar la mayoría del solvente y secar prácticamente (etapa B) el material de impregnación de resina hasta una consistencia pegajosa. El material en hojas se corta al tamaño
10 deseado, se apila para proporcionar una acumulación de laminado de una pluralidad de capas de hoja y luego se calienta y se consolida a presión en una prensa durante de 1 a 5 horas, a temperatura entre 175° y 250°C, y presión de 5,236 a 24,605 kilogramos por centímetro cuadrado, para curar finalmente la resina de
15 la etapa B, hacia un estado termosolidificado y para proporcionar un laminado adherido unitario. La resina puede también gelificarse en la prensa como un paso de curación inicial a una temperatura entre 200° y 225°C, durante de 5 a 15 minutos. El laminado, que tiene por lo general un grueso de 1,59 milímetros
20 a 2,54 centímetros, tendrá un contenido de resina epóxido anhídrido de entre 20 a 40 por ciento en peso. El laminado también puede poscurarse, si se desea.

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos:

25

3.11.72

408477



Ejemplo 1

5 A 400 gramos de éter de diglicidilo líquido de resina
bisfenol A, que tiene un peso equivalente de epóxido de 185^o a
192 y una viscosidad de 10.000 a 16.000 centipoises a tempera-
tura de 25^oC, (que se vende comercialmente por la Shell Chemi-
cal Companu, bajo el nombre de fábrica EPON 828) se añadieron
195 gramos de anhídrido de metilo NADIC líquido (NMA) que tie-
ne una viscosidad de 175 a 225 centipoises a temperatura de 25^oC.
10 La mezcla se colocó en una plancha caliente y se mezcló con un
agitador eléctrico hasta que la temperatura llegó a 185^oC, en
aproximadamente 20 minutos. Luego se añadieron 116 gramos del
dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico sólido (BTDA). Se con-
tinuó la agitación vigorosa y la temperatura se dejó elevar has-
15 ta entre 145^o y 150^oC. Después de quince minutos de la adición
del BTDA, al sistema de bisfenol A-NMA, la mezcla era homogénea
y cristalina, indicando la disolución del BTDA. La composición
resinosa de BTDA más bisfenol A y NMA, se dejó enfriar a tempe-
ratura ambiente, mientras que se agitaba. El BTDA, no se preci-
20 pitó a temperatura ambiente, indicando una composición estable
que tenía una relación en peso equivalente de anhídrido NMA:BTDA
de 1,50:1, y proporcionando un contenido de anhídrido en la mez-
cla de epóxido y anhídrido de 0,85 equivalentes de anhídrido por
cada equivalente de epóxido. Esta composición permaneció estable
25 a temperatura ambiente con poco cambio en la viscosidad durante

3.11.72

408477

10



aproximadamente 4 días.

Usando los mismos ingredientes y técnicas de reacción, se elaboró una composición resinosa que tenía una relación de peso equivalente de anhídrido NMA:BTDA de 1:1 y 0,85 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de epóxido. Usando menos cantidad de NMA, la estabilidad de la mezcla a temperatura ambiente, no era tan buena, es decir, el BTDA se separó de la solución después de unas cuantas horas, aun con agitación continua, proporcionando una duración limitada de la resina.

La mezcla resinosa estable (relación de peso equivalente de NMA:BTDA de 1,50:1 descrita en lo que antecede) se usó para impregnar una tela de vidrio. No se añadió catalizador ni inhibidor a la composición resinosa, pero la viscosidad se redujo añadiendo 400 gramos de un solvente de acetona. Una tela de vidrio de un grueso de 1016 milímetros y pesando 107,17 gramos por metro cuadrado (estilo 116 con acabado con agente humectante de amino-sileno A-1100 vendido por Burlington Industries) se sumergió en la solución disolvente de la composición resinosa y se secó hasta la etapa B en un horno de aire durante 10 minutos a temperatura de 150°C. La solución resinosa impregnó fácilmente la tela y el contenido resultante de la resina y agente de curación después de secarse en el horno, era de 38,4 por ciento en peso.

La tela en la Etapa B se cortó en pedazos de 12,70 centímetros por 12,70 centímetros y se apiló para proporcionar un

3.11.72

408477



laminado ensamblado de un grueso de 1,59 milímetros. El laminado ensamblado se colocó luego entre dos planchas de acero inoxidable y se insertó en una prensa caliente en donde la resina se gelificó inicialmente a temperatura de 220°C, durante 10 minutos y presión de contacto. Luego se aplicó una presión de 7,03 kilogramos por centímetro cuadrado y el material de impregnación de resina se curó durante 4 horas a temperatura de 200°C, hasta un estado termosolidificado.

El laminado luego se dejó enfriar. Se adhirió firmemente entre sí y tenía un contenido de resina de 36,6 por ciento en peso. No se usó poscuración. El laminado se probó luego para determinar su resistencia a la flexión (Método D-790 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales) y los resultados fueron los siguientes:

Guadro 1

Condición de Prueba	Resistencia a la flexión
25° C	4.692 Kg/cm ²
20 150° C, después de 1 hora a 150° C,	4.383 Kg/cm ²
200° C, después de 1 hora a 200° C,	3.445 Kg/cm ²
200° C, después de 96 hrs. a 200° C,	1.968 Kg/cm ²

25

3.11.72

408477



5 Como puede verse en el Cuadro 1, la retención de la resistencia a altas temperaturas era excelente, siendo del 93 por ciento a 150°C, y de 74 por ciento después de 1 hora a 200°C, siendo estos laminados especialmente apropiados como forros de ranura y cuñas, en un aparato giratorio grande.

10 Se usó el mismo sistema de resina (relación en peso equivalente de NMA:BTDA de 1,50 a 2,1) para impregnar una tela de vidrio de 229 milímetros de grueso y pesando 298,06 gramos por metro cuadrado (estilo 181 con un acabado de un agente humectante amino-salino A-100 vendido por Burlington Industries), pero se usó en el laminado un contenido menor de resina y agente de curación. La tela de vidrio se sumergió en la solución disolvente de la composición resinosa y se secó hasta la etapa B en un horno de aire durante 5 minutos a temperatura de 150°C, para rendir un
15 contenido de resina y agente de curación de 30,4 por ciento en peso.

20 La tela en la etapa B se cortó en pedazos de 12,70 centímetros por 12,70 centímetros y se apiló para proporcionar un laminado ensamblado de un grueso de 1,59 milímetros, que se colocó entre dos planchas de acero inoxidable, se insertó en una prensa caliente y se curó a presión de 7,03 kilogramos por centímetro cuadrado durante 4 horas y temperatura de 220°C.

25 El laminado luego se dejó enfriar. Se adhirió firmemente entre si pero tenía un contenido de resina de 25,5 por ciento en peso. Este laminado luego se probó para determinar la resis-

3.11.72

408477

10 NOV



tencia a la flexión (Método D-790 de la Sociedad Americana para el Ensayo de materiales) y los resultados fueron los siguientes:

Cuadro 2

5

Condición de Prueba	Resistencia a la flexión
25°	3.803 Kg/cm ²
150°C, después de 1 hora a 150° C	3.213 Kg/cm ²
10 200°C, después de 96 hrs. a 200°C	1.852 Kg/cm ²

15 Los resultados, como pueden verse en el Cuadro 2, indican una retención del 48,5 por ciento de resistencia, después de 4 días a temperatura de 200°C, con un contenido de resina más bien bajo. Además, la resina que se perdió después de 4 días de añejamiento a temperatura de 200°C, se encontró que solamente era de 1,8 por ciento, basado en el peso de la resina.

Ejemplo 2

20

A 350 gramos de éter de poliglicidilo líquido de una novolaca de fenol-formaldehído que tiene un peso equivalente de epóxido de 172 a 179 y una viscosidad de 1.400 a 2.000 centipoises a temperatura de 52°C, (vendida comercialmente por Dow Chemical Company, bajo el nombre de fábrica DEN 431), se añadieron 184

25

gramos de anhídrido de metilo NADIC líquido (NMA) teniendo una

3.11.72

408477



viscosidad de 175 a 225 centipoises a temperatura de 25°C. La mezcla se colocó en una plancha caliente y se mezcló con un agitador eléctrico hasta que la temperatura llegó a 135°C, en aproximadamente quince a veinte minutos. Luego, se añadieron 110
5 gramos del dianhidrido benzofenon-tetracarboxílico (BTDA) sólido. La agitación vigorosa se continuó y la temperatura se dejó elevar hasta entre 145°C y 150°C. Después de aproximadamente quince minutos de la adición de BTDA, al sistema de novolaca de epóxido-NMA, la mezcla era homogénea y cristalina, indicando la
10 disolución del BTDA. La composición resinosa del BTDA, novolaca de epóxido y NMA, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El BTDA no se precipitó a temperatura ambiente, aun después de dos semanas, ni la viscosidad cambió de manera significativa indicando una composición estable con buena duración proporcionando
15 un contenido de anhídrido de la mezcla de epóxido-anhídrido de aproximadamente 0,85 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de epóxido, y una relación en peso equivalente de anhídrido de NMA:BTDA de 1,50:1.

La viscosidad de la composición se redujo añadiendo
20 400 gramos de un solvente de acetona. Se sumergió una tela de vidrio en la solución disolvente de la composición de resina y se secó hasta la etapa B en un horno de aire durante 5 minutos a temperatura de 120° C.

La tela de la etapa B se cortó en pedazos de 12,70 centímetros por 12,70 centímetros y se apiló para proporcionar un
25

3.11.72

408477



laminado ensamblado de un grueso de 1,59 milímetros, que se colocó entre dos planchas de acero inoxidable, se insertó en una prensa caliente y se curó a presión de 14,06 kilogramos por centímetro cuadrado durante dos horas a temperatura de 170°C, y luego durante cuatro horas a temperatura de 200°C, a la misma presión.

El laminado luego se dejó enfriar. Se adhirió firmemente entre sí y tenía un contenido de resina de 28,9 por ciento en peso. Este laminado se probó para determinar la resistencia a la flexión (Método D-790 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales). Los resultados fueron los siguientes:

Cuadro 3

Condición de Prueba	Resistencia a la flexión
25°C	5.845 Kg/cm ²
200°C, después de 96 horas a 200°C	3.821 Kg/cm ²

La pérdida de resina después de 4 días de añejamiento a temperatura de 200°C, se encontró que era solamente de 0,24 por ciento basándose en el peso de la resina.

Usando los mismos ingredientes y técnicas de reacción, se elaboró una composición resinosa que tenía una relación en peso equivalente de anhídrido de NMA:BTDA de 1:1 y 0,85 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de epóxido con la inclu-

3.11.72



408477

sión de 0,1 parte por 100 partes de epóxido-anhídrido del catali-
 zador de bencildimetilamina. A pesar de la cantidad más elevada
 de BTDA la solución era estable a través de más de 1 semana. Esta
 solución se usó para impregnar tela de vidrio y para elaborar la-
 minados, tal y como se ha descrito en lo que antecede, pero con
 un contenido de resina de 27,3 por ciento en peso. Los laminados
 luego se probaron para determinar la resistencia a la flexión
 (Método D-790 de la Sociedad Americana para el Ensayo de Materia-
 les) y los resultados fueron los siguientes:

10

Cuadro 4

Condición de Prueba	Resistencia a la flexión
225°C, después de 168 hrs. a 225°C	4.148 Kg/cm ²
225°C, después de 6 semanas a 225°C	3.909 Kg/cm ²
225°C, después de 8 semanas a 225°C	3.663 Kg/cm ²

15

20

Los resultados indican la capacidad de estas composicio-
 nes para retener una buena resistencia a través de periodos de
 tiempo prolongados a temperaturas elevadas.

25

Esta investigación ha dado por resultado un sistema de
 resina mejorado a alta temperatura que resuelve los problemas del
 ramo anterior, de incorporar el BTDA en una mezcla de epóxido y
 epóxido-anhídrido para proporcionar una resina de impregnación

3.11.72

408477

24



homogénea, estable, con una duración razonable sin gelificación prematura de la resina durante la preparación.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 16 de Noviembre de 1971, bajo el N° 199.167, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE AÑOS, son los siguientes:

1.- Un método para formar un laminado adherido unitario que comprende impregnar un material en hojas con una solución de una composición resinosa, homogénea y estable, preparada mezclando una resina epóxido líquida y anhídrido benzofenon-tetracarboxílico, siendo suficiente la cantidad de anhídrido de metilo NADIC para disolver el dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico; secar prácticamente el material de impregnación hasta una consistencia pegajosa;

- 20 -

22.4.75

408477

24



y someter las capas del material en hojas impregnado a ca
lentamiento bajo presión para curar el material de impreg
nación hasta un estado termosolidificado y formar dicho la
minado.

5

2.- Un método de conformidad con la reivindica
ción 1, en donde el secado prácticamente completo del ma
terial de impregnación se efectúa calentando las capas del
material en hojas a una temperatura de 100° a 135°C, duran
te 5 a 20 minutos.

10

3.- Un método de conformidad con la reivindica
ción 1 ó 2, en donde las capas del material en hojas impreg
nado se someten a una temperatura de 175° a 250°C, durante
1 a 5 horas, bajo una presión de 5,236 a 24,605 kilogramos
por centimetro cuadrado.

15

4.- Un método de conformidad con las reivindica
ciones 1, 2 o 3, en donde el material de impregnación de
las capas del material en nojas, se gelifica a una tempera
tura de 200° a 225°C, durante 5 a 15 minutos, antes del pa
so de someter las capas al tratamiento de calor bajo pre
sión.

20

5.- Un método de acuerdo con cualquiera de las
reivindicaciones 1 a 4, en donde el material en hojas es
tá compuesto de fibras de vidrio, tejido de vidrio, nylon,
tejido de polietileno o tejido de tereftalato de polieti
leno lineal.

25

408477



5 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que cuando el material en hojas está compuesto de fibras de vidrio o tejido de vidrio, la composición de impregnación curada constituye de 20 a 40% en peso del laminado.

10 7.- Un método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la resina epóxido líquida es por lo menos una de un éter de diglicidilo de la resina bisfenol A que tiene una escala de viscosidad de 2.500 a 20.000 centipoises a temperatura de 25°C, y un éter de poliglicidilo de una resina de novolaca, que tiene una escala de viscosidad de 1.500 a 20.000 centipoises a temperatura de 52° a 55°C.

15 8.- Un método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación del peso equivalente de anhídrido del anhídrido de metilo NADIC: dianhídrido benzofenon-tetracarboxílico es de 0,90 a 2,00:1.

20 9.- Un método de conformidad con la reivindicación 8, en donde el contenido de anhídrido queda dentro de la escala de 0,60 a 0,95 equivalentes de anhídrido por cada equivalente de epóxido.

25 10.- Un método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la solución resinosa contiene también un catalizador y por lo menos un solvente de acetona, benceno, nafta y xileno llevándose a cabo la

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name or set of initials.

408477



mezcla a temperatura de entre 100°C y 155°C.

11.- Un método para formar un laminado adherido unitario.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintitres hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

24 ABR. 1975

P.A.

10

Alberto de Elizaso

Por Poder

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "A. de Elizaso", written over a horizontal line.

22.4.75

A handwritten signature in dark ink, appearing to be "Pez", written in a cursive style.