



10 ES	11	NUMERO	107 A 1
	21	456021	
	22	FECHA DE PRESENTACION	

Case 3-10336/ARL 250+

PATENTE DE INVENCION

120 PRIORIDADES (31) NUMERO	122 FECHA	123 PAIS
6527/76	19 Febrero 1976	Inglaterra

147 FECHA DE PUBLICIDAD	151 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G, B32B	162 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---	---------------------------------------

164 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES FIBROSOS REFORZADOS"

171 SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

172 INVENTOR (ES)
Dr. George Edward Green

173 TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

174 REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la producción de compuestos reforzados a partir de composiciones fotopolimerizables y termofraguables y materiales de refuerzo y a los productos compuestos obtenidos con este método.

5.

Las estructuras compuestas se obtienen, comúnmente, impregnando materiales fibrosos, tales como papel, vidrio, y fibras de carbón, con una solución de una resina sólida termofraguable y un agente de curado activado por calor para la resina, haciendo que solidifique la resina

10.

mediante la evaporación del disolvente y, cuando se desea, curando la composición de resina mediante la acción de calor. Las estructuras compuestas pueden prepararse también a partir de películas de una composición de resina termo-

15.

fraguable depositando una película de la composición de resina sobre un refuerzo fibroso y aplicando calor y presión de modo que la composición de resina fluya entorno de las fibras pero permanezca curable, y luego mediante calentamiento adicional, cuando se desee, de modo que se cure la

20.

composición de resina con el agente de curado activado por calor. Estos dos métodos adolecen de ciertos inconvenientes.

25.

Cuando se utiliza un disolvente no siempre es posible eliminar todos sus vestigios antes de producirse el curado final. Por consiguiente, el compuesto final puede contener poros producidos por la evaporación de dicho disolvente residual. Además, el empleo de disolventes puede causar dificultades debido a su toxicidad o inflamabilidad, o a polución. Cuando se utiliza un adhesivo de película, éste debe primero fraguarse a partir de una resina termofraguable

líquida y luego se lleva al estado sólido. Un proceso de este tipo suma un costo considerable al del compuesto. Ambos métodos requieren también un considerable consumo de energía ya sea para evaporar los disolventes o para promover la resina.

5.

Se ha descubierto ahora un método con el que los materiales de refuerzo pueden impregnarse con una composición de resina líquida exenta de disolvente y esta composición se convierte rápidamente en un sólido, pero conserva todavía el estado de curable mediante calor sin el inconveniente de los métodos del arte anterior. En este nuevo método

10.

una composición de resina líquida, que comprende una resina fenólica térmicamente curable y una resina fotopolimerizable, después de utilizarse para impregnar el material de refuerzo, se fotopolimeriza mediante exposición a radiación actínica, opcionalmente en presencia de un agente fotosensible, pero no térmicamente reticulado y el preparado resultante se cura por completo, cuando se desea, mediante calentamiento para formar el compuesto.

15.

De conformidad con el presente invento se proporciona un método para la preparación de productos preparados que comprende

20.

i) impregnar un material de refuerzo fibroso con una composición líquida que contiene una resina de fenol-aldehído termofraguable y, por lo menos, un componente fotopolimerizable (distinto de una resina de fenol-aldehído)

25.

y, si se requiere, un agente de curado por calor para la resina de fenol-aldehído y

ii) exponer el material impregnado a radiación actínica de modo que dicha composición se solidifica debido a la fotopolimerización de dicho componente fotopolimerizable mientras que la resina de fenol-aldhído permanece sustancialmente en el estado termofraguable.

5.

Se proporcionan también productos preparados según el método de este invento.

10.

Se proporciona también un método para preparar un compuesto reforzado que comprende curar por calor un preparado de este invento fotopolimerizado pero todavía termofraguable y compuestos reforzados preparados con este método.

15.

Las composiciones utilizadas para preparar los preparados del presente invento pueden ser líquidas bajo las condiciones utilizadas en la obtención de los preparados pero están, de preferencia, exentas de disolvente.

20.

El componente fotopolimerizable utilizado en las composiciones empleadas en el presente invento pueden ser de cualquier tipo químico conocido para la polimerización bajo la influencia de radiación actínica. Estos materiales se describen en, por ejemplo, Kosar, "Light-sensitive Systems: Chemistry and Applications of Non-Silver Halide Photographic Processes", Wiley, New York, 1965, 473 pp.

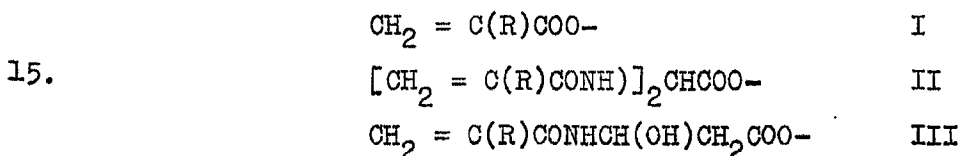
25.

Como es bien conocido estos componentes quedan abarcados en dos clases principales:

- (a) los que se polimerizan a través de una reacción de cadena de radical libre (polimerización fotoiniciada) y
- (b) aquellos en donde la polimerización se efectúa mediante reacción de una molécula de monómero excitada con otra molécula de monómero.

5. El primer tipo solo requiere un grupo fotopolimerizable por molécula para formar cadenas largas con la polimerización, mientras que el segundo tipo debe tener, por lo menos, dos grupos fotopolimerizables por molécula, debido a que éstos tienen un solo grupo de esta índole por molécula se dimerizarán pero no se polimerizarán con la irradiación.

10. Las sustancias fotopolimerizables del primer tipo preferido para utilizarse en este invento tienen un enlace etilénico, o mas de uno siempre que estén sin conjuguar. Ejemplos de estas sustancias son los ésteres acrílicos que contienen, por lo menos, un grupo de las fórmulas generales I, II o III



en donde

20. R es un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, o un grupo hidrocarbúrico de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un grupo de metilo.

Otros ejemplos son estireno y ácido crotónico.

25. Los materiales fotopolimerizables del segundo tipo incluyen los que tienen, por lo menos, dos, y de preferencia tres o mas, grupos que son azido, cumarina, estilbena, maleimida, piridinona, calcona, propenona, o pentadienona, o ácido acrílico los cuales se substituyen en su posición 3 por grupos que tienen insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el doble enlace etilénico del grupo acrílico.

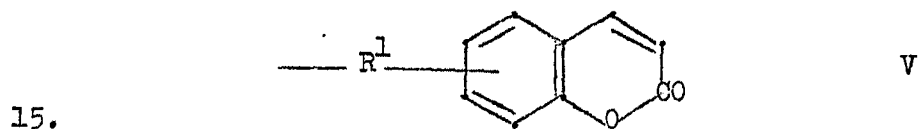
Ejemplos de azidas apropiadas son las que contienen por lo menos dos grupos de la fórmula



5. en donde

Ar denota un radical mononuclear o dinuclear que contiene de 6 a 14 átomos de carbono, especialmente un grupo de fenileno o naftileno.

10. Ejemplos de cumarinas apropiadas son las que contienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula

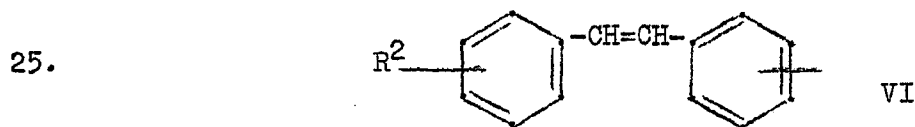


en donde

R^1 es un átomo de oxígeno, un grupo carboniloxílico (-COO-), un grupo sulfonílico, o un grupo sulfoniloxílico.

20.

Ejemplos de las que contienen grupos estilbénicos son las que contienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula

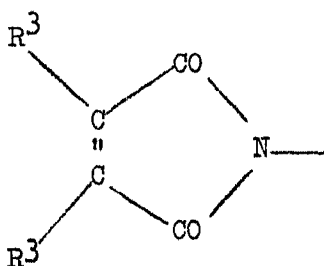


en donde

R^2 es el radical, que contiene 8 átomos de carbono a lo sumo en total, de un anillo heterocíclico

5. conteniendo nitrógeno de seis miembros fundido a un núcleo bencénico o naftalénico y enlazado a través de un átomo de carbono de dicho anillo heterocíclico contiguo a un heteroátomo de nitrógeno respectivo al núcleo bencénico indicado, tal como un grupo bencimidazolílico o naftotriazolílico.

10. Ejemplos de las que contienen unidades de maleimida son las que tienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula

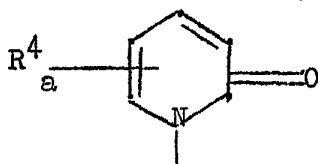


15.

en donde

20. cada R^3 es un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de cloro o de bromo, o un grupo fenílico, especialmente un grupo metílico.

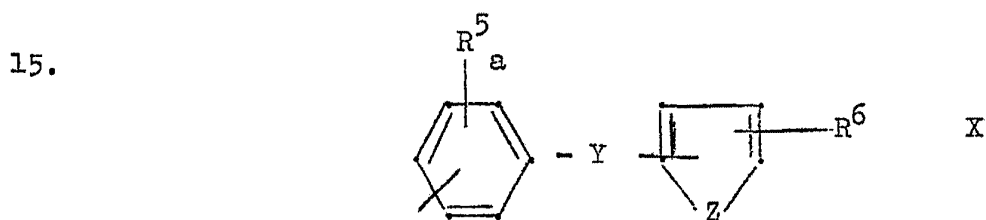
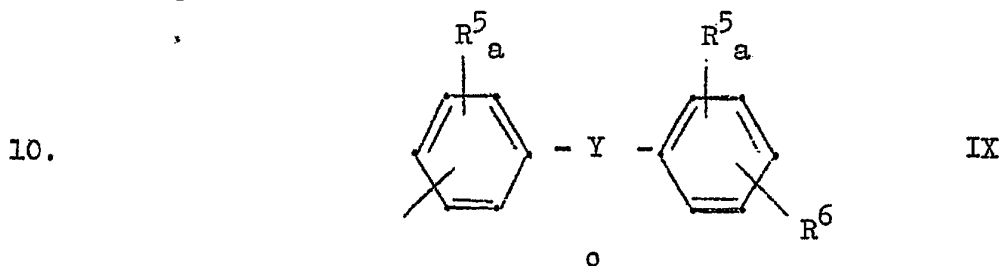
25. Ejemplos de las que contienen unidades de piridina son aquellas que contienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula



en donde

R^4 es un radical alifático o cicloalifático con 1 a 8 átomos de carbono, y a es cero o un número entero comprendido entre 1 y 4.

5. Ejemplos de compuestos que contienen grupos de calconona, propenona, y pentadienona son aquellos que contienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula



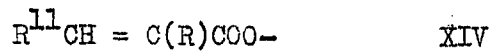
en donde

20. R^5 es un átomo de halógeno, o un grupo de alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alcóxido, cicloalcóxido, alquenóxido, cicloalquenóxido, carbalcoxilo, carbocicloalcóxido, carbalquenóxido, o carbocicloalquenóxido, cuyos grupos orgánicos contienen de 1 a 9 átomos de carbono, o es un grupo nitro, o un grupo de ácido carboxílico, sulfónico o fosfórico en forma de una sal,

25. a tiene el significado antes indicado,

mononuclear tal como un grupo fenílico,
a y f son cada uno cero, 1, o 2, con la salvedad
de que ambos no son cero, y
Z es un átomo de oxígeno o de azufre.

5. Los acrilatos 3-substituidos apropiados son aquellos que contienen, por lo menos, dos grupos de la fórmula general



10. en donde

R^{11} es un grupo alifático o aromático, aralifático o heterocíclico mononuclear, de preferencia de hasta 12 átomos de carbono, que tiene insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación

15. con el doble enlace mostrado tal como un grupo de prop-2-enilo, fenilo, 2-furilo, 2- o 3-piridilo, o estirilo, y

R tienen el significado antes indicado.

20. Ejemplos específicos son disorbatos de poli(oxietilen)glicoles y poli(oxipropilen)glicoles.

Si se desea puede utilizarse una mezcla de compuestos fotopolimerizables.

25. Los componentes fotopolimerizables especialmente preferidos utilizados en el método de este invento son ésteres de ácido acrílico y metacrílico, tal como 1-acriloxi-2-hidroxi-3-fenoxipropano y especialmente diacrilatos y dimetacrilatos de alcoholes dihidricos y trihidricos, especialmente de alcoholes alifáticos conteniendo de 2 a 10 átomos de carbono, tal como 1,2-bis(acriloxi)etano,

1,3-bis(acriloxi)propano, 1,4-bis(acriloxi)butano, 1,3-bis(acriloxi)-2,2-dimetilpropano, 1,2-bis(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)otano, 1,3-bis(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)propano, 1,4-bis(3-acriloxi)-2-hidroxi-propoxi)butano, 1,3-bis(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)-2,2-dimetilpropano, y los metacrilatos correspondientes.

Las resinas fenólicas utilizadas de conformidad con el presente invento pueden ser cualquier resol o novolaca preparados a partir de un fenil y un aldehído bajo condiciones ácidas o alcalinas. Los fenoles apropiados incluyen el propio fenol, resorcinol, fenoles alquil-substituidos, tales como resoles, xilenoles, y butil-fenoles terciarios y fenoles aril-substituidos, especialmente p-fenilfenol. El aldehído que se condensa con el fenol es de preferencia formaldehído pero pueden utilizarse también otros aldehídos tales como acetaldehído y furfuraldehído. Las resinas fenólicas preferidas son las novolacas, especialmente las obtenidas del propio fenol y de formaldehído.

La relación molar de componente fotopolimerizable a resina de fenol-aldehído en las composiciones está comprendida, generalmente, entre 1:10 y 10:1, prefiriéndose relaciones comprendidas entre 1:5 y 5:1.

De preferencia el componente fotopolimerizable se irradia en presencia de un catalizador de fotopolimerización para éste.

Los catalizadores de fotopolimerización apropiados para utilizarse en el presente invento son bien conocidos y se describen en, por ejemplo, el libro de Kosar citado anteriormente. Los catalizadores están comprendidos en los cla-

ses principales.

5. (a) aquellos en donde, con la irradiación, se obtiene un estado excitado que conduce a la formación de radicales libres que luego inician la polimerización del monómero (fotoiniciadores) y
- (b) aquellos que, con la irradiación, proporcionan un estado excitado que, a su vez, transfieren su energía a una molécula monomérica que da lugar a una molécula excitada que luego se reticula con otra molécula de monómero (fotosensibilizadores).
- 10.

- La primera clase incluye peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, acetofenonas alfa-halogen-substituidas tales como 2,2,2-tricloro-4'-tercibutilacetofenona, benzoina y sus éteres alquílicos, por ejemplo el éter n-butílico, benzofenonas, derivados O-alcoxicarbonílicos de una oxima de bencilo o l-fenilpropan-1,2-diona, tal como bencil(0-etoxicarbonil)-alfa-monoxima y l-fenilpropano-1,2-dion-2-(0-etoxicarbonil)oxima, bencil-acetales, por ejemplo su acetal dimetílico, y mezclas de colorantes de fenotiacina (por ejemplo, azul de metileno) o quinoxalinas (por ejemplo sales metálicas de ácidos 2-(m- o p-metoxifenil)quinoxalin-6'- o 7'-sulfónicos) con donadores de electrones tales como bencensulfonato sódico u otro ácido sulfínico o una sal respectiva, una arsina, una fosfina, o tiourea (sistemas fotoredo x),
- 15.
- 20.
25. utilizándose estos iniciadores con ésteres insaturados, especialmente acrilatos y metacrilatos, y también acrilamidas.

Los fotosensibilizadores incluyen 5-nitroacenafeno, 4-nitroanilina, 2,4,7-trinitro-9-fluorenona, 3-metil-1,3-diaza-1,9-benzantrona y bis(dialquilamino)-benzofenonas,

especialmente cetona de Michler, por ejemplos bis(p-dimetilamino)benzofenona.

5. Generalmente se incorpora de 0,1 a 20%, y de preferencia de 0,5 a 15% en peso, del catalizador de polimerización, basado en el peso del componente fotopolimerizable.

10. El material de refuerzo puede adoptar forma de láminas tejidas o sin tejer, de longitudes unidireccionales, o filamentos cortados y pueden ser de fibras naturales o sintéticas, especialmente vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, una poliamida aromática o carbón.

15. En la etapa de fotopolimerización se utiliza, de preferencia, radiación actínica de longitud de onda de 200-600 nm. Las fuentes apropiadas de radiación actínica incluyen arcos de carbono, arcos de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes con fósforo, que emiten luz ultravioleta, lámparas de xenon, lámparas de tungsteno y lámparas de descarga fotográfica. Entre éstas las mas apropiadas son los arcos de vapor de mercurio, particularmente las lámparas solares, lámparas solares fluorescentes y lámparas de haluro metálico.
20. El tiempo requerido para la exposición del componente fotopolimerizable dependerá de una variedad de factores que incluyen, por ejemplo, la substancia individual utilizada, la cantidad de dicha substancia en el refuerzo, el tipo de fuente de luz y su distancia del material impregnado.
25. Los tiempos apropiados pueden determinarse facilmente por los familiarizados con las técnicas de fotopolimerización, pero el producto así fotopolimerizado debe ser curable mediante calentamiento. Evidentemente la irradiación se lleva a cabo a una temperatura

por debajo de la que se produciría un curado por calor sustancial.

5. Se utilizan novolacas de fenol-aldehído con una substancia liberadora de formaldehído bajo la acción de calor en calidad de agente de curado, tal como paraformo pero normalmente hexametilentetramida. Si se desea los resoles pueden aplicarse con un catalizador de ácido latente. El agente de curado por calor se disuelve o suspende usualmente en la composición líquida antes de la impresión del refuerzo. Las temperaturas y la cantidad de liberador de formaldehído o catalizador de ácido latente, requerido para el curado térmico se desprenden fácilmente de la experimentación rutinaria y se obtendrán fácilmente por los expertos en el arte de cuanto es bien conocido con respecto al curado térmico de resinas fenólicas.
- 10.
- 15.

- Las composiciones fotopolimerizables y curables térmicamente, incluyendo cualquier agente de curado por calor para la resina de fenol-aldehído y cualquier catalizador de polimerización para el componente fotopolimerizable, se aplican, de preferencia, al material de refuerzo de modo que el preparado contenga del 20 al 80% en peso de dicha composición y, correspondientemente, del 80 al 20% en peso del refuerzo. Se utiliza, mas preferentemente, del 30 al 50% en peso de la composición y del 70 al 50% en peso del refuerzo.
- 20.

25. Los productos obtenidos de conformidad con el presente invento pueden adoptar forma de láminas planas o artículos moldeados. Cuando se requiere un artículo moldeado hueco es particularmente conveniente impregnar un haz continuo fibroso de material de refuerzo y devanar el haz entorno

- de un formador al tiempo que se expone a la radiación actínica. Estos devanados tienen todavía cierto grado de flexibilidad, permitiendo separar el formador más fácilmente que cuando se forma un devanado rígido en una etapa. Cuando se desee, el devanado puede calentarse para completar el curado.
- 5.

- Los ejemplos que siguen ilustran el invento. Las temperaturas se expresan en grados Celsius y, a menos que se indique de otro modo, las partes se expresan en peso. El contenido de epóxido se determinó mediante titulación frente a una solución 0,1N de ácido perclórico en ácido acético glacial en presencia de exceso de bromuro de tetraetilamonio, utilizándose cristal-violeta en calidad de indicador.
- 10.

- Todas las resistencias de zizalladura interlaminar se expresan como la media de tres resultados y se determinaron según el método ASTM D 2344-72. Por "contenido formador de resina" denota el residuo porcentual que queda después de calentarse 1 g de muestra del material en un plato de 5 cm de diámetro en una estufa a 120° durante 3 horas a la presión atmosférica.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1.

- Se adicionó metil benzoin-n-butílico (2 partes) y hexametilentetramina (4 partes) a una mezcla de bisacrilato de 2,2-dimetil-1,3-propandiol (50 partes) con una resina no volaca sólida de fenol-formaldehído de número medio de peso molecular de 420 que tiene una relación molar de fenol-formaldehído de 1:0,72 (50 partes). Esta composición líquida se utilizó para impregnar paño de vidrio (onda cuadrada). El paño de vidrio impregnado se expuso por ambas caras a una
- 25.

lámpara de vapor de mercurio de presión media y de 500 W a una distancia de 15 cm durante 60 segundos. La composición se volvió sólida a medida que prosiguió la fotopolimerización.

- Luego se obtuvo un laminado de paño de vidrio de
5. 6 capas comprimiendo seis piezas cuadradas de 15 cm del preparado a 170° durante 1 hora a una presión de 2,1 MN/m². Este laminado, constituido por el 25,4% de resina y 74,6% de vidrio, tenía una resistencia a la cizalladura interlaminar de 15,5 MN/m². Después de sumergirse el laminado en agua
10. hirviente durante 2 horas su resistencia a la cizalladura interlaminar fue todavía de 8,6 MN/m².

EJEMPLO 2.

- Se preparó in situ, primero 1,4-bis(3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)butano, el componente fotopolimerizable.
15. Se agitó el ácido metacrílico (3137,3 g), trietilamina (21,1 g) e hidroquinona (7,8 g) a 120° y se adicionó durante 2 horas y cuarto 4000 g de éter butan-1,4-diol-diglicílico (con un contenido de epóxido de 9,12 equiv./kg) conteniendo 6,4 g de hidroquinona. Luego se agitó la mezcla a 120° durante
20. tres cuartos de hora, en cuyo tiempo su contenido de epóxido fue inapreciable.

- Se adicionó hexametiltetramina (4 partes) y éter benzoin-n-butílico (2 partes) a una mezcla 3:1 (100 partes) del dimetacrilato anterior y la resina de novolaca de fenol-formaldehído utilizada en el ejemplo 1. La composición líquida se utilizó para obtener un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante solo 5 segundos. Se preparó un laminado de seis capas tal como se ha descrito en el ejemplo
- 25.

I. Este laminado, que estuvo constituido por 32,9% de resina y 67,2% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 19,5 MN/m².

EJEMPLO 3:

5. Se revistió un paño tejido constituido por fibras de poli(p-fenilen-terftalamida) con una composición constituida por 70 partes de un resol de fenol-formaldehído, 30 partes de 1-acriloxi-2-hidroxi-3-fenoxipropano (preparado tal como se ha descrito en la patente británica N^o 1407813) y 1 parte de bencil-dimetil-acetal. El resol tuvo un contenido de formador de resina del 78% y la relación molar de fenol:formaldehído fue de 1:1,6. Se irradió un preparado así obtenido durante 30 segundos con una lámpara de haluro cuarzo de metal y alta presión. Se preparó un buen laminado
10. comprimiendo seis piezas de 15 x 15 cm de este preparado a 150^o bajo una presión de 2,1 MN/m², eliminándose la presión al cabo de 2 a 4 minutos para permitir el escape de los materiales volátiles.
- 15.

EJEMPLO 4.

20. Tal como se ha descrito en el ejemplo 3 se obtuvo un buen laminado de seis capas utilizando fibras de carbón unidireccionales en lugar de las fibras de poliamida y sometándose a irradiación durante un minuto.

EJEMPLO 5.

25. Se preparó un polioximetilen-disorbato como sigue.

A una mezcla agitada de 100 g de un poli(oxietilen)glicol, peso molecular medio de 200, 110 g de trietilamina y 50 cc de tolueno a la temperatura del ambiente se le

adicionaron 130,5 g de cloruro de sorbilo durante 30 minutos. Se agitó la mezcla a 80° durante 1 hora, se enfrió a la temperatura del ambiente y luego se filtró y se separó el disolvente mediante destilación bajo presión reducida para obtener el disorbato deseado.

5.

Se obtuvo un preparado de fibra de carbón, revisitiéndose las fibras con una composición constituida por 30 partes del disorbato, 70 partes de la novolaca de fenol-formaldehído utilizada en el ejemplo 1, 4 partes de hexametilentetramina y 1 parte de la cetona de Michler. El preparado se irradió por cada lado durante 15 minutos con una lámpara de arco de cuarzo de haluro metálico de alta presión y 400 W y se obtuvo un laminado de seis capas mediante compresión a 170° durante 1 hora bajo una presión de 2,1 MN/m².

10.

15.

EJEMPLO 6.

Se obtuvo un laminado de seis capas del mismo modo que se ha descrito en el ejemplo 5, utilizando fibras de poli(p-fenileno-tereftalamida). En lugar de estas fibras podría utilizarse de modo análogo fibras de poli(m-fenileno-isoftalamida).

20.

= . =

REIVINDICACIONES

=====

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la Solicitud Inglesa nº 6527/76 de fecha 19 de Febrero de 1976.

25.

1.- Un método para la obtención de materiales fibrosos reforzados, caracterizado porque en su realización comprende, en una primera fase, impregnar un material de

- refuerzo fibroso con una composición líquida que contiene una resina de fenol-aldehído termofraguable y, por lo menos, un componente fotopolimerizable (distinto de una resina de fenol-aldehído) y de preferencia un agente de curado por calor para la resina de fenol-aldehído y un catalizador de fotopolimerización para el componente fotopolimerizable, y
5. en una segunda fase, exponer el material impregnado a radiación actínica de modo que dicha composición solidifique por reacción de fotopolimerización de dicho componente fotopolimerizable, mientras que la resina de fenol-aldehído permanece sustancialmente en el estado termofraguable.
- 10.

- 2.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en su realización la relación molar de componente fotopolimerizable frente a resina de fenol-aldehído en la composición está comprendida entre 1:10 y 10:1.
- 15.

- 3.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en su realización el material fibroso de refuerzo comprende vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, poliamida aromática, o carbón.
- 20.

- 4.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque la resina de fenol-aldehído seleccionada es una novolaca utilizada en presencia de, en calidad de agente de curado térmico, una sustancia que libera formaldehído bajo la acción de calor.
- 25.

- 5.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el

catalizador que participa en la fotopolimerización comprende de 0,1 a 20% en peso, basado en el peso del componente fotopolimerizable.

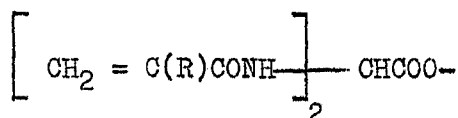
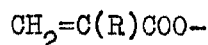
5. 6.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización la resina de fenol-aldehído y la substancia fotopolimerizable, junto con cualquier agente de curado térmico para la resina de fenol-aldehído y cualquier componente fotopolimerizable, constituyen del 20 al 80% en peso del preparado.

10. 7.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque el componente polimerizable se fotopolimeriza a través de una reacción de cadena de radical libre.

15. 8.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el componente fotopolimerizable se fotopolimeriza mediante la reacción de una molécula monomérica excitada con otra molécula monomérica.

20. 9.- Un método, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque selectivamente el componente fotopolimerizable tiene un enlace otilénico o, cuando no estén conjugados, mas de uno, y de preferencia es un éster acrílico conteniendo, por lo menos, un grupo de la fórmula

25.



δ



en donde

5. R es un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, o un grupo hidrocarbúrico alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un diacrilato o dimetacrilato de un alcohol alifático dihidrico o trihidrico con 2 a 10 átomos de carbono.

10. 10.- Un método, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque también selectivamente el componente fotopolimerizable contiene, por lo menos, dos grupos que son azido, cumarina, estilbena, maleimida, piridina, calcona, propanona, o pentadienona o ácido acrílico que se substituyen en su posición 3 por grupos que tienen insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el doble enlace etilénico del grupo acrílico.

15. 11.- Un método, de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque más especialmente el componente fotopolimerizable contiene

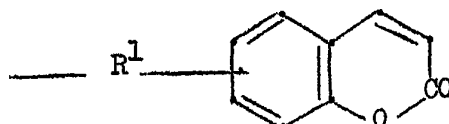
por lo menos dos grupos de la fórmula



en donde Ar denota un radical aromático mononuclear o dinuclear conteniendo de 6 a 14 átomos de carbono, o bien

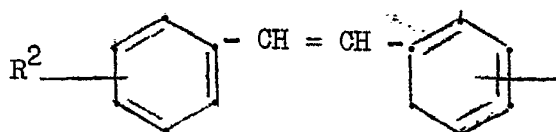
por lo menos dos grupos de la fórmula

25.



en donde R^1 es un átomo de oxígeno, un grupo carbonilo-oxílico (-COO-), un grupo sulfonílico, un grupo sulfoniloxílico, o

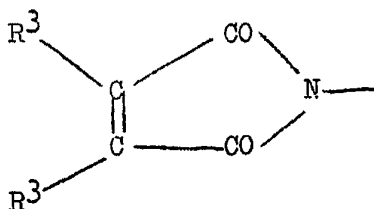
5. por lo menos dos grupos de la fórmula



10. en donde R^2 es el radical, conteniendo 8 átomos de carbono a lo sumo en total, de un anillo heterocíclico conteniendo nitrógeno hexagonal, fundido a un núcleo bencénico o naftalénico, y enlazado a través de un átomo de

15. carbono de dicho anillo heterocíclico contiguo a un heteroátomo de nitrógeno respectivo al núcleo bencénico indicado, especialmente un grupo benzimidazolílico o naftotriazolílico,

20. por lo menos dos grupos de la fórmula

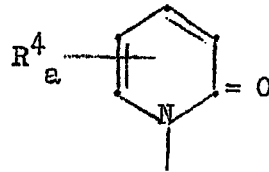


25. en donde cada R^3 es un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un grupo metílico, un átomo de cloro o de bromo, o un grupo fenílico,

o bien

por lo menos dos grupos de la fórmula

5.



en donde

R^4 es un radical alifático o cicloalifático con 1 a 8 átomos de carbono,

10.

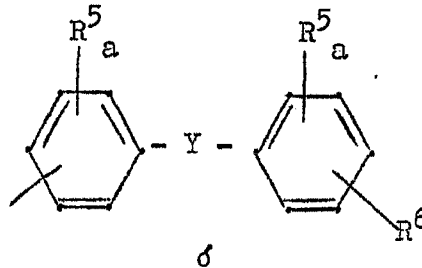
y

a es cero o un número entero comprendido entre 1 y 4,

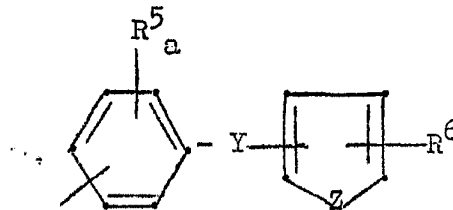
o bien

por lo menos dos grupos de la fórmula

15.



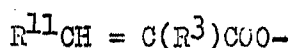
20.



25.

en donde cada R^5 es un átomo de halógeno, o un grupo de alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alcóxilo, cicloalcóxilo, alquenóxilo, cicloalquenóxilo, carbalcoxilo, carbocicloalcóxilo, carbalquenóxilo o carbocicloalquenóxilo,

- R^9 y R^{10} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, o un grupo arílico,
e y f son cada uno cero, 1 o 2, con la salvedad de que ambos no son cero, y
5. z es un átomo de oxígeno o de azufre,
o bien
por lo menos dos grupos de la fórmula



10. en donde
 R^{11} es un grupo alifático o aromático mononuclear, aralifático o heterocíclico con hasta 12 átomos de carbono, presentando insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el
15. doble enlace indicado, de preferencia un grupo de fenilo, 2-furilo, 2- o 3-piridilo, estirilo, o prop-2-enilo, y
 R^3 tiene el significado antes indicado.

20. 12.- Un método, de conformidad con la reivindicación 7 o 9, caracterizado porque mas especialmente se utiliza para su realización como catalizador de fotopolimerización para el componente fotopolimerizable, uno que, con la irradiación, ofrece un estado excitado que conduce a la formación de radicales libres que luego inician la polimerización del componente fotopolimerizable.
25.

13.- Un método, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque particularmente el catalizador de fotopolimerización es un peróxido orgánico o hidroperóxido, una acetofenona alfa-halogen-substituida, benzoi-

na, o un éter alquílico respectivo, una benzofenona, un bencil-acetal, una mezcla de un colorante de fenotiacina o una quinoxalina con un donador de electrones, o un derivado O-alcoxicarbonílico de una oxina de bencil o 1-fenilpropan-1,2-diona.

5.

14.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 8, 10 y 11, caracterizado también selectivamente porque se utiliza, en calidad de catalizador de fotopolimerización para el componente fotopolimerizable, uno que, con la irradiación, ofrece un estado excitado que transfiere, a su vez, su energía a una molécula monomérica que dá lugar a una molécula excitada que se reticula con otra molécula monomérica.

10.

15.- Un método, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque más especialmente el catalizador de fotopolimerización es 5-nitroacenafteno, 4-nitroanilina, 2,4,7-trinitro-9-fluoronona, 3-metil-1,3-diaza-1,9-benzantrona o una bis(dialquilamino)benzofenona.

15.

16.- Un método para la obtención de materiales fibrosos reforzados.

20.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 26 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 18 Febrero 1977

P.a.

JAIMÉ IBERN

P. P.

Firmado: JOSE L. MORA

mpc.