

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO	456022	(16) A 1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION		

Case 3-10337/ARL 251+

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
6526/76	19 Febrero 1976	Inglaterra

(47) FECHA DE PUBLICACION	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G, B32B	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA LA OBTENCION DE MATERIALES FIBROSOS REFORZADOS"

(71) SOLICITANTE (S)
CIBA-GEIGY AG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
BASILEA (Suiza)

(72) INVENTOR (ES)
Dr. George Edward Green

(73) TITULAR (ES)
CIBA-GEIGY AG

(74) 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 resinas epoxídicas y materiales de refuerzo y a los productos compuestos así obtenidos con este método.

5.

Las estructuras compuestas se obtienen, comunmente, impregnando materiales fibrosos, tal como papel, vidrio y fibras de carbón, con una solución de una resina termofraguable y un agente de curado activado por calor, haciendo

10.

que solidifique la resina mediante 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

15.

de resina termofraguable 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 aplicando luego calor adicional, cuando se desee, de modo que la composición de resina se cure mediante el agente de curado activado

20.

por calor.

Ambos de estos métodos adolecen de ciertos inconvenientes. Cuando se utiliza un disolvente no siempre es posible eliminar todos sus vestigios antes de que se produzca el curado final. Por consiguiente, el compuesto final puede

25.

contener poros producidos por la evaporación de este disolvente residual. Además, el empleo de disolventes puede producir dificultades debido a su toxicidad o inflamabilidad o a la polución. Cuando se utiliza un adhesivo de película, éste debe fraguarse primero a partir de una resina líquida

termofraguable y luego se adelanta al estado sólido. Un procedimiento de este tipo suma un costo adicional considerable al del compuesto. Ambos métodos implican también un consumo considerable de energía, ya sea para evaporar los disolventes o para delantar la resina.

5. Se ha descubierto ahora un método con el que los materiales de refuerzo pueden impregnarse con una composición de resina epoxídica líquida y exenta de disolvente y convertirse rápidamente esta composición en un sólido, pero conservando todavía el estado de curable por calor, sin el inconveniente de los métodos del arte anterior. En este nuevo método se fotopolimeriza una composición de resina epoxídica líquida, después de utilizarse para impregnar material de refuerzo, mediante exposición a radiación actínica en presencia de un catalizador de polimerización pero no se reticula térmicamente y el preparado resultante se cura totalmente, cuando se desea, a través de grupos epoxídicos residuales mediante calentamiento para formar el compuesto.

10. Por consiguiente, el presente invento proporciona un método para la preparación de productos preparados que comprende

15. i) impregnar un material de refuerzo fibroso con una composición líquida que contiene una resina epoxídica y un catalizador de polimerización para ésta, y con un agente reticulante térmicamente activado para resinas epoxídicas, y

25. ii) exponer el material impregnado a radiación actínica de modo que solifique la composición debido a la fotopolimerización de la resina epoxídica a través de sus grupos epoxídicos pero permaneciendo dicha resina sustancialmente

en el estado termofraguable.

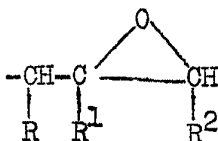
Se proporcionan también los productos preparados que se obtienen con el método de este invento.

5. Se proporciona adicionalmente un método para la preparación de un compuesto reforzado que comprende curar por calor un preparado de este invento fotopolimerizado pero todavía termofraguable y los compuestos reforzados preparados según este método.

10. El refuerzo puede ser en forma de láminas tejidas o sin tejer, filamentos unidireccionales o hilos retorcidos y pueden ser de fibras naturales o sintéticas, especialmente vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, una poliamida aromática o carbono.

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

20. Las resinas epoxídicas, o sea, las sustancias que contienen más de un grupo 1,2-epoxídico por molécula media, que pueden utilizarse en estas composiciones son, de preferencia, las que contienen grupos de la fórmula



25.

enlazados directamente a átomos de oxígeno, nitrógeno, o azufre, en donde R y R² representan, cada uno, un átomo de hidrógeno, en cuyo caso R¹ denota un átomo de hidrógeno o un grupo metílico, o R y R² juntos representan -CH₂CH₂-, en

cuyo caso R^1 denota un átomo de hidrógeno.

- Como ejemplos de estas resinas pueden citarse los ésteres poliglicídílicos y poli(beta-metilglicídílicos) obtenibles por reacción de un compuesto que contenga dos o más grupos de ácido carboxílico por molécula con epiclorhidrina, glicerol-diclorhidrina, o beta-metilepiclorhidrina en presencia de un álcali. Estos ésteres poliglicídílicos pueden derivarse de ácidos policarboxílicos alifáticos, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, o ácido linoleico dimerizado o trimerizado; de ácidos cicloalifáticos policarboxílicos tales como ácido tetrahydroftálico, ácido 4-metiltetrahydroftálico, ácido hexahydroftálico, y ácido 4-metilhexahydroftálico; y de ácidos policarboxílicos aromáticos tales como el ácido ftálico, ácido isoftálico, y ácido teroftálico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Otros ejemplos son éteres poliglicídílicos y poli(beta-metilglicídílicos) obtenibles mediante reacción de un compuesto que contiene, por lo menos, dos grupos hidroxil-alcohólicos y/o hidroxil-fenólicos libres por molécula con la apropiada epiclorhidrina bajo condiciones alcalinas o, alternativamente, en presencia de un catalizador ácido y tratamiento subsiguiente con álcali. Estos éteres pueden obtenerse de alcoholes acíclicos tales como etilenglicol, dietilenglicol, y poli(oxietilen)-glicoles superiores, propano-1,2-diol y poli(oxipropilen)glicoles, propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilen)glicoles, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol; 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, y poli(epiclor-
- 20.
- 25.

hidrina); de alcoholes cicloalifáticos tales como resorcitol, quinitol, bis(4-hidroxiciclohexil)metanol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, y 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno; y de alcoholes con núcleo aromático, tal como N,N-bis(2-hidroxi-etil)anilina y p,p'-bis(2-hidroxi-etilamino)difenilmetano. O bien pueden obtenerse de fenoles mononucleares, tales como resorcinol y de hidroquinona y de fenoles polinucleares, tal como bis(4-hidroxifenil)-metano (por ejemplo bisfenol F), 4,4'-dihidroxifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (por ejemplo bisfenol A), 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, y novolacas formadas a partir de aldehidos tales como formaldehido, acetaldehido, cloral y furfuraldehido, con fenoles tal como el propio fenol y fenol-substituido en el anillo por átomos de cloro o por grupos alquílicos conteniendo cada uno hasta nueve átomos de carbono, tal como 4-clorofenol, 2-metilfenol y 4-tercibutilfenol.

Los compuestos poli(N-glicidílicos) incluyen, por ejemplo, los derivados de aminas que contienen, por lo menos, dos átomos amino-hidrógeno, tales como anilina, n-butilamina, bis(4-aminofenil)metano y bis(4-metilaminofenil)metano; triglicidil-isocianurato; y derivados N,N'-diglicidílicos de urcas alquilénicas cíclicas, tal como etilenurea y 1,3-propilcnurea y de hidantoinas tales como 5,5-dimetilhidantoina. Los compuestos poli(N-glicidílicos) no se prefieren cuando las etapas de fotopolimerización o de reticulación térmica implican la reacción con un ácido Lewis.

Ejemplos de compuestos poli(S-glicidílicos) son

derivados di-S-glicídlicos de ditiolos tales como etan-1,2-ditio1 y bis(4-mercaptometilfonil)éter.

5. Ejemplos de resinas epoxídicas que tienen uno o mas grupos de la fórmula I en donde R y R² denotan conjuntamente un grupo -CH₂-CH₂ son bis(2,3-epoxiciclopentil)éter, 2,3-epoxiciclopentil -glicidil-éter y 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etanol.

10. Pueden utilizarse resinas epoxídicas que tienen los grupos 1,2-epoxídicos enlazados a distintos tipos de heteroátomos, por ejemplo, el derivado N,N,O-triglicídlico de 4-aminofenol, el éter glicídlico-éster glicídlico de ácido salicídlico, 1-glicidil-3-(2-glicidiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoina y 2-glicidiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicidilhidantoin-3-il)propano.

15. Pueden utilizarse también resinas epoxídicas en donde algunos o todos los grupos epoxídicos no sean terminales, tales como dióxido de finilciclohexeno, dióxido de limoneno, dióxido de dicitlopentadieno, 4-oxatetracilo[6,2,1,0²,7,0³,5]-undec-9-il-glicidil-éter, el bis(4-oxatetracilo[6,2,1,0²,7,0³,5]-undec-9-il)éter de etilenglicol, 20. 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexancarboxilato y su derivado 6,6'-dimetflico, el bis(3,4-epoxiciclohexan-carboxilato) de etilenglicol, el 3-(3,4-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5,5]-undecano, y butadienos epoxi-25. dados o copolímeros de butadieno con compuestos etilénicos tales como estireno y vinil-acetato.

En caso deseado puede utilizarse una mezcla de resinas epoxídicas.

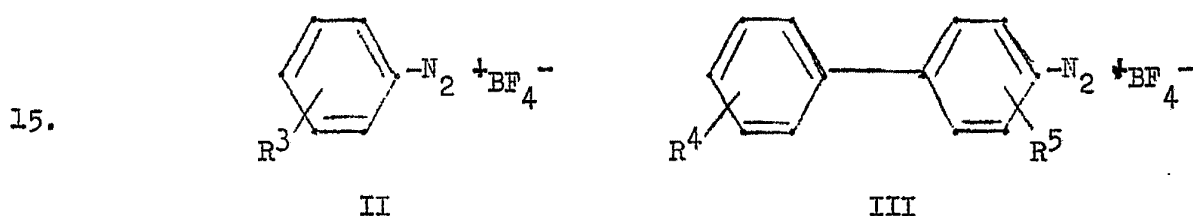
Los éteres poliglicídlicos se prefieren para

utilizarse en el presente invento, especialmente los de fenoles polinucleares tales como bisfenoles A y F.

Los catalizadores de fotopolimerización apropiados para utilizarse en los métodos de este invento incluyen

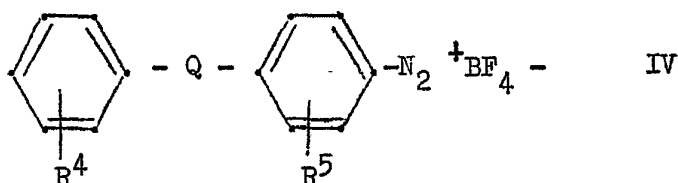
5. o-alkilnitrobenzenos, compuestos organohalogenados, ciertos cromatos y dicromatos y sales de "onio" aromáticas, particularmente sales de diazonio, que liberan un ácido Lewis con la exposición a radiación actínica.

10. Los compuestos apropiados de aril-diazonio incluyen los fluoroboratos de la fórmula II o III

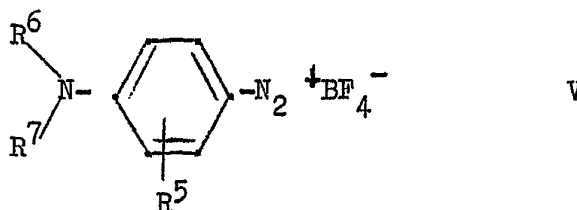


20. en donde R³, R⁴ y R⁵ representan, independientemente, átomos de hidrógeno o de halógeno o grupos de alquilo, alcoxi- lo, arilo, nitro o sulfonilo. Estos fluoroboratos y su empleo en la polimerización fotoinducida de epóxidos se describen en la patente estadounidense nº 3.205.157.

25. Otros fluoroboratos de aril-diazonio que se encuentran en el comercio y que pueden utilizarse son los que tienen la fórmula



o bien



en donde

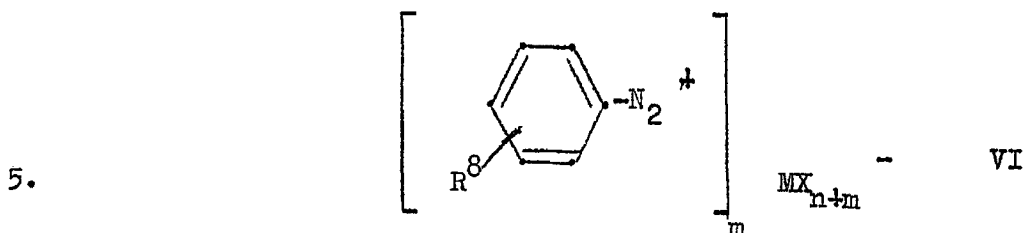
R⁴ y R⁵ tienen el significado antes indicado,

Q representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo imínico (-NH-), y

10.
15.
R⁶ y R⁷ representan, individualmente, grupos alquílicos o, junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, representan un radical heterocíclico pentagonal o hexagonal saturado o insaturado que puede contener un átomo de oxígeno o de azufre o un segundo átomo de nitrógeno.

20.
Los fluoroboratos de diazonio apropiados y específicos son fluoroborato de difenilamina-4-diazonio, fluoroborato de 2,5-dietoxi-4-morfolinobencendiazonio, fluoroborato de 2,5-dietoxi-4-(p-toliltio)bencendiazonio, fluoroborato de 4-(diethylamino)bencendiazonio, fluoroborato de 3-metoxi-4-pirrolidinobencendiazonio y fluoroborato de 4-morfolinobencendiazonio.

25.
Todavía otros compuestos de aril-diazonio apropiados son aquellos de la fórmula



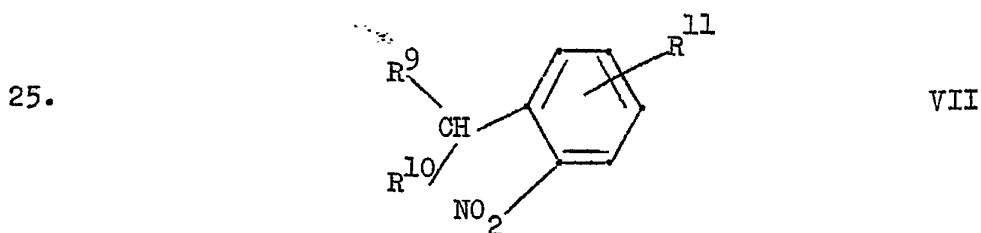
en donde

10. R^8 representa un átomo de halógeno o un grupo de nitro, N-morfolino, alquilo, alcoxilo, arilo, amino, arilamino, alquilamino o arilmercapto, n es el estado de oxidación de M, m es el número de grupos de diazonio en la sal de diazonio y

15. MX_{n+m} representa hexacloroestannato, tetracloroferrato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, hexacloroantimonato, hexafluoroantimonato o pentaclorobismutato.

20. Estos compuestos y su empleo para epóxidos de fotopolimerización se describen en la solicitud de patente británica nº 1.321.263.

Los o-alquilnitrobenzenos apropiados son los que tienen la fórmula VII



en donde

5. R^9 y R^{10} representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo, arilo, carbalcoxilo, piridilo, carbazolilo, N-oxidopiridilo, nitroalquilo, nitroarilo, alcarilo, aralquilo, haloalquilo o haloarilo y

R^{11} representa un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo, arilo, nitroalquilo, nitroarilo, alcarilo, aralquilo, haloalquilo o haloarilo.

10. Estos nitrobencenos y su empleo para epóxidos de fotopolimerización se describen en la German Offenlegungsschrift nº 2.361.141.

15. Las mezclas de un compuesto de organohalógeno conteniendo grupos de alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxilo, o ariloxilo y un compuesto organometaloide de la fórmula



en donde

20. E representa un átomo de fósforo, antimonio, arsénico o bismuto y

cada R^{12} representa un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbúrico de modo que un grupo R^{12} por lo menos, sea un grupo hidrocarbúrico,

25. por ejemplo, una mezcla de yodoformo y trifenilbismutina, se describen en la patente estadounidense Nº 3.895.954, por lo que respecta a su empleo en epóxidos de fotopolimerización.

En la patente estadounidense nº 3.782.952 se describe el empleo de un cromato o dicromato de metal alcalino,

metal alcalinotérreo o amónico, o un compuesto orgánico polihalogenado que cede un radical de halógeno libre a una energía de disociación de enlace relativamente baja, tal como yodoformo, tetrabromuro de carbono, tetrabromo-o-cre-sol, un tetraclorobenceno, un tetrabromobutano o tetraclo-ruro de carbono, para la fotopolimerización de epóxidos.

5.

Otras sales de "onio" aromáticas apropiadas que liberan un ácido Lewis con la exposición a la radiación actínica son las sales aromáticas de grupos de elementos VA y VIA de la Tabla Periódica, tal como amonio aromático, arsonio, fosfonio, sulfonio y tetrafluoroboratos de seleno-nio y hexafluorofosfatos, y sales de halogenonio aromáticas tales como tetrafluoroboratos de yodonio aromáticos, hexa-fluorofosfatos, hexafluoroantimonatos, hexacloroantimonatos, tetracloroestannatos, tetracloroferratos, pentaclorobismu-tatos, hidrogen-sulfatos, nitratos y hexafluoroarsenatos.

10.

15.

Los grupos aromáticos preferidos son los grupos fenacílicos o fenílicos, trifenilsulfonio o difeniletilsulfonio-tetra-fluoroborato, trifenilsulfonio y difeniletilsulfonio-hexa-fluorofosfato, y trifenilfenacilfosfonio-fluoroborato.

20.

Estos compuestos y su empleo para epoxidos de fo-topolimerización se describen en las patentes belgas núms. 828668, 828669 y 828670, y en la solicitud de patente de Alemania del oeste publicada nº 2602574.

25.

El agente de reticulación térmicamente activado para la resina epoxídica puede ser, por ejemplo, un anhí-drido de ácido policarboxílico, diciandimida, un complejo de trifluoruro de boro o tricloruro de boro, con, por ejem-

plo, una amina, tal como una amina terciaria, un quelato de difluoruro de boro latente, un imidazol, o una poliamina aromática. Se prefieren la dicianidamida y los complejos de trifluoruro de boro o tricloruro de boro con aminas debido a que son efectivos en solo pequeñas proporciones. El agente de reticulación térmicamente activado se disuelve o suspende usualmente en la composición líquida antes de la impregnación del refuerzo fibroso.

La cantidad de catalizador de fotopolimerización presente es, por lo general, de 0,1 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la resina epoxídica, prefiriéndose de 1 a 10 partes en peso. La cantidad de agente reticulante térmicamente activado está comprendida, por lo general, de 0,5 a 20 partes en peso, y de preferencia de 1 a 10 partes en peso, por 100 partes en peso de la resina epoxídica.

En la etapa de polimerización se utiliza, de preferencia, la radiación actínica de longitud de onda de 200 a 600 nm. Las fuentes apropiadas de radiación actínica incluyen arcos de carbón, arcos de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes con fósforo que emiten luz ultravioleta, lámparas de argón y xenon, lámparas de tungsteno y lámparas fotográficas. Entre estas las más apropiadas son los arcos de vapor de mercurio, particularmente lámparas de luz solar, lámparas de luz solar fluorescentes y lámparas de haluro metálico. El tiempo requerido para la exposición dependerá de una variedad de factores que incluyen, por ejemplo, la resina de epóxido individual utilizada, la cantidad de la resina sobre el refuerzo, el tipo de fuente de luz, y su distancia del material impregnado. Los tiempos apropiados

pueden determinarse fácilmente por los familiarizados con las técnicas de fotopolimerización, pero el producto así fotopolimerizado debe todavía ser curable mediante calentamiento. Evidentemente la irradiación se efectúa a una temperatura por debajo de la que se produciría un curado térmico sustancial.

5.

La temperatura y la duración del calentamiento requeridos para el curado de la resina epoxídica se hallan fácilmente a partir de la rutina experimental y, en cualquier caso, son ya bien conocidos a partir de los agentes de reticulación térmicamente activados que se encuentran en el comercio.

10.

La cantidad de resina epoxídica, catalizador de polimerización y agente reticulante térmicamente activado es tal, de preferencia, que el preparado contenga del 20 al 80% en peso de estos ingredientes citados, y correspondientemente, del 80 al 20% en peso del refuerzo. Mas preferentemente se utiliza un total del 30 al 50% en peso de dichos ingredientes y del 70 al 50% en peso del refuerzo.

15.

20.

Los preparados 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 de material de refuerzo fibroso y enrollar el haz entorno de un formador mientras que se expone, al propio tiempo, a radiación actínica. Estas fibras enrolladas tienen todavía cierto grado de flexibilidad, permitiendo la extracción del formador con mayor facilidad que cuando se forma un arrollamiento rígido en una etapa. Cuando se desea se calienta el filamento enrollado para completar el curado.

25.

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.

5. Los contenidos epoxídicos se determinaron mediante titulación frente a una solución 0,1N de ácido perclórico en ácido acético glacial en presencia de exceso de bromuro de tetratilamonio, utilizándose violeta cristal en calidad de indicador. Todas las resistencias a la cizalladura interlaminares son la media de tres resultados y se determinaron según el método ASTM D 2344-72.
- 10.

EJEMPLO 1.

- Se adicionó fluoroborato de difenilamina-4-diazonio (5 partes) y diciandiamida (3 partes) a 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (100 partes) con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes/kg. Esta composición líquida se utilizó para obtener un preparado mediante impregnación de paño de vidrio (onda cuadrada) con esta composición y exponiendo luego el paño, por ambas caras, a una lámpara de mercurio de presión media de 500w a una distancia de 15 cm durante 60 segundos.
- 15.
- 20.

- Se preparó un paño de vidrio de seis capas comprimiendo trozos de 15 cm² del preparado a 170° durante 1 hora a una presión de 2,1 MN/m². Este laminado, constituido por 37,5% de resina y 62,5% de vidrio, presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 15,2 MN/m². Después de sumergirse el laminado en agua hirviente durante 2 horas su resistencia a la cizalladura interlaminar fue todavía de 13,0 MN/m².
- 25.

EJEMPLO 2.

5. Se adicionó difenilamina-4-diazonio-fluoroborato (5 partes) y el complejo de tricloruro de boro de n-octildimetilamina (4 partes) a 100 partes de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (contenido de epóxido 5,2 equivalentes/kg). Esta composición líquida se utilizó para obtener un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

10. Se preparó un laminado de paño de vidrio de 6 capas comprimiendo seis trozos de 15 cm² del preparado a 120^a durante 1 hora, a una presión de 2,1 MN/m². Este laminado, constituido por el 38,5% de resina y 61,5% de vidrio, presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 14,8 MN/m².

EJEMPLO 3.

15. Se adicionó fluoroborato de trifenilfonacilfosfonio (5 partes) y diciandiamida (4 partes) a una mezcla de 60 partes de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (contenido de epóxido de 5,2 equivalentes/kg) y 40 partes de dióxido de vinil-4-ciclohexeno (contenido de epóxido de 6,8 equivalentes/kg). Luego se utilizó esta composición líquida para obtener un
20. preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante 10 minutos.

25. Se preparó un laminado de paño de vidrio de seis capas en la forma descrita en el ejemplo 1. Este laminado, constituido por resina al 24% y vidrio al 76%, presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 7,4 MN/m².

EJEMPLO 4.

Se impregnó un paño tejido compuesto por fibras de poli(p-fenilen-tereftalamida) con una composición consti-

5. tuida por 100 partes de diglicidilhexahidroftalato (conteni-
do epóxico de 6,5 equivalentes/kg), 5 partes de fluoroborato
de difenilamina-4-diazonio, y 5 partes de complejo de tri-
fluoruro de boro-monoetilamina. Se irradió el preparado du-
rante 10 minutos por medio de una lámpara de haluro de cuar-
zo metálico de elevada presión proporcionando radiación pre-
dominantemente en la banda de 365 milimicras. A partir del
preparado se obtuvo un laminado de seis capas comprimiendo
seis trozos de 15 cm² a 120° durante 1 hora y a 150° duran-
te 1 hora a 2,1 MN/m². De modo análogo puede utilizarse fi-
bras de poli(m-fenilen-isoftalamida).
- 10.

EJEMPLO 5.

15. Se impregnaron fibras de carbón unidireccional con
una composición constituida por 100 partes de hexahidrofta-
lato de diglicidilo, 30 partes de bis(4-aminofenil)metano
y 5 partes de fluoroborato de difenilamina-4-diazonio y lue-
go se irradió durante 15 minutos a una distancia de 15 cm
con una lampara de cuarzo de haluro metálico de alta presión.
Se obtuvo un laminado de tres capas a partir del preparado
así producido, mediante calentamiento durante 1 hora a 120°
20. y 2 horas a 180° bajo una presión de 1,4 MN/m².

= . =

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento, se decla-
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindica-
ciones, con prioridad de la solicitud Inglesa n° 6526/76
de fecha 19 de Febrero de 1976

- 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 conteniendo una resina epoxídica y un catalizador de fotopolimerización para ésta, y con un agente reticulante térmicamente activado para resinas epoxídicas, y, en una segunda fase, exponer el material impregnado a radiación actínica de modo que bajo su acción, se produzca la reacción solidificante de la composición debido a la fotopolimerización de la resina epoxídica a través de sus grupos epoxídicos, pero permaneciendo dicha resina en estado sustancialmente termofraguable.
5. 10.
- 2.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque para su realización se disuelve o suspende el agente reticulante térmicamente activado en la composición líquida antes de la impregnación del material fibroso de refuerzo.
- 15.
- 3.- Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en su realización el catalizador de fotopolimerización comprende de 0,1 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la resina epoxídica.
- 20.
- 4.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente de reticulación térmicamente activado utilizado en su realización comprende de 0,5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de la resina epoxídica.
- 25.
- 5.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se utiliza para la segunda fase del proceso una radiación actínica.


nica de longitud de onda de 200-600 nm.

5. 6.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque, en una forma de realización el preparado contiene del 20 al 80% en peso de la resina epoxídica, el catalizador de fotopolimerización y el agente reticulante térmicamente activado.

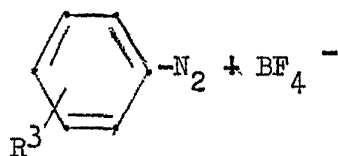
10. 7.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones, caracterizado porque el preparado se forma impregnando un haz continuo de material de refuerzo fibroso y enrollando el haz entorno del formador al propio tiempo que se expone a radiación actínica.

15. 8.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material de refuerzo fibroso comprende vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, poliamida aromática o carbón.

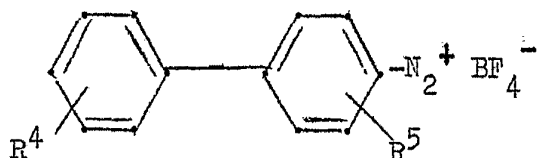
20. 9.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en una forma de su realización, el catalizador de fotopolimerización es una sal de "onio" aromática que libera un ácido Lewis con la exposición a radiación actínica, de preferencia una sal de diazonio.

25. 10.- Un método, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque la sal de diazonio tiene la fórmula
- 

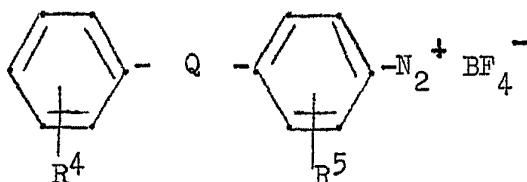
5.



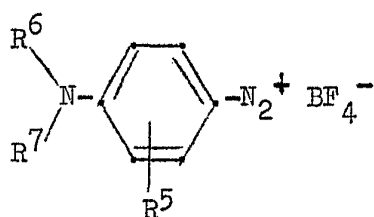
10.



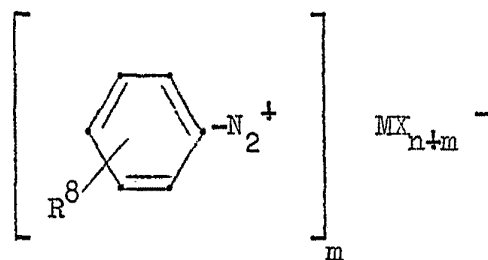
15.



20.



25.



en donde

R^3 , R^4 y R^5 representan, independientemente, átomos de hidrógeno o halógeno o grupos de alquilo, alco-

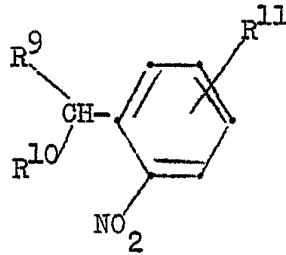
- xilo, arilo, nitro o sulfonilo,
- Q representa un átomo de oxígeno o de azufre o un grupo imínico (-NH-), y
5. R^6 y R^7 representan, individualmente, grupos alquílicos, o junto con el átomo de nitrógeno al que están enlazados, representan un radical pentagonal o hexagonal saturado o insaturado que puede contener un átomo de oxígeno o de azufre o un segundo átomo de nitrógeno,
10. R^8 representa un átomo de halógeno o un grupo nitro, N-morfolino, alquilo, alcóxilo, arilo, amino, arilamino, alquilamino o arilmercapto,
- n. es el estado de oxidación de M,
- m es el número de grupos de diazonio en la sal
15. de diazonio y
- MX_{n+m} representa hexacloroestannato, tetracloroferrato, hexafluorofosfato, hexafluoroarsenato, hexafluoroantimonato, hexafluoroantimonato o pentaclorobismutato.
20. 11.- Un método, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de fotopolimerización es un tetrafluoroborato o hexafluorofosfato de amonio, arsonio, fosfonio, sulfonio o selenonio aromático.
25. 12.- Un método, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador de fotopolimerización es una sal de halogenado aromático, de preferencia un tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, hexafluoroantimonato, hexafluoroarsenato, hexacloroantimonato, tetracloroestannato, tetracloroferrato, pentacloroferrato, pentacloro-

bismutato, hidrogen-sulfato o nitrato de yodonio aromático.

8. 13.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 9, 11 y 12, caracterizado porque preferentemente los grupos aromáticos son grupos fenílicos o fenacílicos.

10. 14.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en otra forma de su realización el catalizador de fotopolimerizaciones un o-alquilnitrobenzeno, preferentemente de la fórmula

10.



15.

en donde

20. R⁹ y R¹⁰ representan, cada uno, un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo, arilo, carbalcoxilo, piridilo, carbazolilo, N-oxidopiridilo, nitroalquilo, nitroarilo, alcarilo, aralquilo, haloalquilo o haloarilo, y

25. R¹¹ representa un átomo de hidrógeno o un grupo de alquilo, arilo, nitroalquilo, nitroarilo, alcarilo, aralquilo, haloalquilo o haloarilo.

15.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en otra forma de su realización, el catalizador de fotopolimerización

es una composición formada por un compuesto organohalogenado que contiene grupos de alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo, alcoxilo o ariloxilo y un compuesto organometaloide de la fórmula



donde

E representa un átomo de fósforo, antimonio, arsénico o bismuto, y

10. cada R^{12} representa un átomo de hidrógeno o grupo hidrocarbúrico de modo que un grupo R^{12} por lo menos, sea un grupo hidrocarbúrico.

15. 16.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en otra forma de su realización el catalizador de fotopolimerización es un cromato o dicromato de un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, o amonio, o un compuesto orgánico poli-halogenado que ceda un radical de halógeno libre con una energía de disociación de enlace relativamente baja, de preferencia yodoformo, tetrabromuro de carbono, tetracloruro de carbono, tetrabromo-o-cresol, un tetraclorobenceno o un tetrabromobutano.

20. 17.- Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente reticulante térmicamente activado es un anhídrido de ácido policarboxílico, dicianidamida, un quelato de difluoruro de boro latente, una poliamina aromática, un complejo de trifluoruro de boro o tricloruro de boro con una amina, o es un imidazol.

25.

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

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

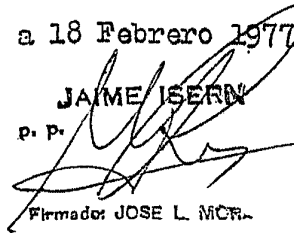
5.

Madrid, a 18 Febrero 1977

p.a.

JAI ME ISE RN

p. p.



Firmado: JOSE L. MCR.

mpc.