



(10) ES	(11) NUMERO 456023	(10) A 1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 18 FEB. 1977	

(CASE 3-10334/ARL 248/10335)

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
6528/76	19 Febrero 1976	Inglaterra
6575/76	19 Febrero 1976	Inglaterra
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C083	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA LA FABRICACION 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 Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un método para la producción de compuestos reforzados a partir de composiciones que son fotopolimerizables y termofraguables y a partir de material de refuerzo fibrosos y a las composiciones obtenidas con este método.

Las estructuras compuestas se obtienen, comunmente, impregnando materiales fibrosos, tal como fibras de papel, vidrio y carbón, con una solución de una resina termofraguable y un agente de curado activado por calor, haciendo 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 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 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 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 contaminación. Cuando se utiliza un adhesivo de película, éste debe fraguarse primero a partir de una resina líquida termofragua-

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

5.

La solicitud de patente japonesa, publicada, n^o 113498/72 describe un procedimiento en donde se impregnan fibras de vidrio con glicidil-metacrilato o glicidil-acrilato en presencia de un catalizador de apertura de anillo, opcionalmente también con otros monómeros o prepolímeros

10.

vinílicos, se someten las fibras a irradiación a baja temperatura con una radiación o luz ionizante y luego se calienta el compuesto para su curado. En los ejemplos se somete el paño de vidrio impregnado con glicidil-metacrilato

15.

radiación gamma de ⁶⁰Co desde 4×10^5 R/hora a 1×10^6 R/hora durante un tiempo comprendido entre 1 hora y media y 3 horas. No se hace mención al empleo de luz para inducir la polimerización, aparte de decir que puede utilizarse luz visible o ultravioleta. La necesidad de aplicar radiación gamma o ionización similar durante períodos de tiempo tan prolongados limita claramente la utilidad industrial del procedimiento.

20.

25.

Se ha descubierto ahora un método con el que los materiales de refuerzo pueden impregnarse con una composición líquida, exenta de disolvente, y convertirse esta composición rápidamente en un sólido, pero conservando todavía el estado de curable por calor, sin los inconvenientes que acaban de citarse de los métodos del arte anterior. En este nuevo método se fotopolimeriza una composición líquida,

conteniendo una resina epoxídica, y un compuesto fotopolimerizable, mediante exposición a radiación actínica, opcionalmente en presencia de un catalizador para la polimerización, pero sin que se reticule térmicamente; se han utilizado con éxito tiempos de exposición tan breves como un segundo. El preparado resultante, cuando se desea, se cura por completo mediante calentamiento para formar el compuesto.

5.

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

10.

i) impregnar un material de refuerzo fibroso con una composición líquida que contiene una resina epoxídica, un compuesto fotopolimerizable (distinto de una resina de fenol-aldehído) y un agente de curado activado por calor para las resinas epoxídicas, y

15.

ii) en ausencia de una sustancia que dé lugar a un grado sustancial de polimerización fotoinducida mediante el consumo de grupos epoxídicos, exponer el material impregnado a radiación actínica de modo que la composición solidifique debido a la fotopolimerización de dicho compuesto fotopolimerizable mientras que la resina epoxídica permanece sustancialmente en estado termofraguable.

20.

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

25.

Otros aspectos del invento proporcionan 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.

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 de vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, una poliamida aromática tal como poli(m-fenilenoisofetalamida) o poli(p-fenileno-terefetalamida), o carbón.

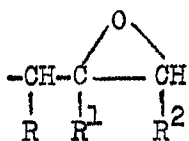
5.

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.

10.

Las resinas epoxídicas, o sea, las substancias que contienen mas de un grupo 1,2-epoxídico por molécula media, que pueden utilizarse en el presente invento son, de preferencia, las que contienen grupos de la fórmula

15.



I

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 R¹ denota un átomo de hidrógeno.

20.

25.

Como ejemplos de estas resinas pueden citarse los ésteres poliglicídlicos y poli(beta-metilglicídlicos) obtenibles por reacción de un compuesto que contiene dos o mas grupos de ácido carboxílico por molécula con epicloerhidrina, glicorol-dicloerhidrina, o beta-metilepicloerhidrina en presencia de un álcali. Estos ésteres poliglicídlicos pueden derivarse de ácidos policarboxílicos alifáticos, por ejemplo

- ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimé-
lico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, o ácido
linoleico dimerizado o trimerizado; de ácidos cicloalifáticos
policarboxílicos tales como ácido tetrahidroftálico, ácido
5. 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y ácido
4-metilhexahidroftálico; y de ácidos policarboxílicos aro-
máticos tales como el ácido ftálico, ácido isoftálico, y
ácido tereftálico.
- Otros ejemplos son éteres poliglicídílicos y poli
10. (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 epíclorhidrina bajo condiciones alcalinas o,
alternativamente, en presencia de un catalizador ácido y
15. 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, propan-1,3-
-diol, butan-1,4-diol, poli(oxitetrametilon)glicoles, pen-
20. tan-1,5-diol, hexan-2,4,6-triol, glicorol, 1,1,1-trimetilol-
propano, pentaeritritol, sorbitol, y poli(epíclorhidrina);
de alcoholes cicloalifáticos tales como rosorcitol, quinitol,
bis(4-hidroxiciclohexil)metanol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)
propano, y 1,1-bis(hidroximetil)ciclohex-3-eno; y de alcoho-
25. les con núcleo aromático, tal como N,N-bis(2-hidroxietil)
anilina y p,p'-bis(2-hidroxietilamino)difenilmetano. O bien
pueden obtenerse de fenoles mononucleares, tales como resor-
cinol y de hidroquinona y de fenoles polinucleares, tal como
bis(4-hidroxifenil)-metano, 4,4'-dihidroxifenilo, bis(4-hi-

- droxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, conocido como 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-sustituído 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.
- 5.
10. Los compuestos poli(N-glicidílicos) incluyen, por ejemplo, los obtenidos mediante deshidrocloración de los productos de reacción de epiclorhidrina con 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 N,N'-diglicidil derivados de alquilen-ureas cíclicas, tales como etilenurea y 1,3-propilenureas y de hidantoinas tal como 5,5-dimetilhidantoina.
- 15.
20. Ejemplos de compuestos poli(S-glicidílicos) son derivados di-S-glicidílicos de ditiolos tales como etan-1,2-ditiol y bis(4-mercaptometilfenil)éter.
- 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.
- 25.
- Pueden utilizarse resinas epoxídicas que tienen los grupos 1,2-epoxídicos enlazados a distintos tipos de heteroátomos, por ejemplo, el derivado N,N,O-triglicidílico de 4-ami-

nofenol, el éter glicídico-éster glicídico de ácido salicílico, 1-glicídil-3-(2-glicídiloxipropil)-5,5-dimetilhidantoína y 2-glicídiloxi-1,3-bis(5,5-dimetil-1-glicídilhidantoin-3-il)propano.

5. Pueden utilizarse también resinas epoxídicas en donde algunos o todos los grupos epoxídicos no sean terminales, tales como dióxido de vinilciclohexeno, dióxido de limoneno, dióxido de dicitlopentadieno, 4-oxatetraciclo[6,2,1,0^{2,7},0^{3,5}]-undec-9-il-glicídil-éter, el bis(4-oxatetraciclo[6,2,1,0^{2,7},0^{3,5}]-undec-9-il)éter de etilenglicol, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3',4'-epoxiciclohexancarboxilato y su derivado 6,6'-dimetilico, el bis(3,4-epoxiciclohexan-carboxilato) de etilenglicol, el 3-(3,4-epoxiciclohexil)-8,9-epoxi-2,4-dioxaspiro[5,5]-undecano, y butadienos epoxidados o copolímeros de butadieno con compuestos etilénicos tales como ostireno y vinil-acetato.
- 10.
- 15.

En caso deseado puede utilizarse una mezcla de resinas epoxídicas.

- Las resinas epoxídicas especialmente preferidas, que pueden adelantarse, utilizadas en el procedimiento de este invento son los éteres diglicídicos de fenoles dihidricos tales como 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano y bis(4-hidroxifenil)metano y de alcoholes dihidricos tales como de butan-1,4-diol y derivados N,N'-diglicídicos de hidantoínas, tales como 1,3-diglicídil-5,5-dimetilhidantoína.
- 20.

25. El compuesto fotopolimerizable utilizado en el procedimiento del presente invento puede 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.

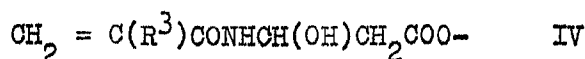
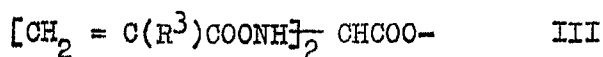
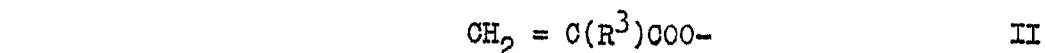
5. Como es bien sabido estos materiales caen dentro de dos clases principales:

(a) aquellos que se polimerizan a través de una reacción de cadena de radical libre (polimerización fotoiniciada) y

10. (b) aquellos en donde la polimerización se efectúa mediante reacción de una molécula monomérica excitada con otra molécula monomérica.

15. 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, puesto que si tienen uno solo de estos grupos por molécula se dimerizarán, pero no se polimerizaran con la irradiación.

20. Las sustancias fotopolimerizables del primer tipo preferidas para utilizarse en este invento tienen un enlace etilénico, siempre que uno o mas de uno esté inconjugado. Ejemplos de estas sustancias son ésteres acrílicos conteniendo, por lo menos, un grupo de las fórmulas generales II, III o IV



en donde

R^3 es un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, o un grupo hidrocarbúrico alquilico con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente un átomo de hidrógeno o un grupo metílico.

5. Otros ejemplos son estireno y ácido crotonico.

Los materiales fotopolimerizables del segundo tipo incluyen aquellos que tienen dos, por lo menos, y preferentemente tres o mas, grupos que son azido, cumarina, estilbena, maleimida, piridinona, calcona, propenona, pentadionona o grupos de 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..

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

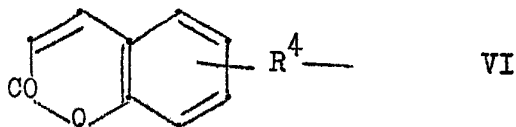


en donde

20. Ar denota un radical mononuclear o dinuclear aromático que contiene en total de 6 a 14 átomos de carbono a lo sumo, especialmente un grupo fenilénico o naftilénico.

Ejemplos de cumarinas apropiadas son aquellas que contienen grupos de la fórmula

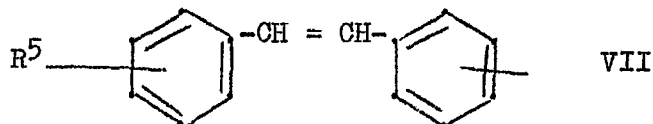
25.



en donde

R⁴ es un átomo de oxígeno, un grupo carboniloxílico (-COO-), un grupo sulfonílico o un grupo sulfoxílico.

5. Ejemplos de aquellos que contienen grupos estilbénicos son los que contienen grupos de la fórmula



10.

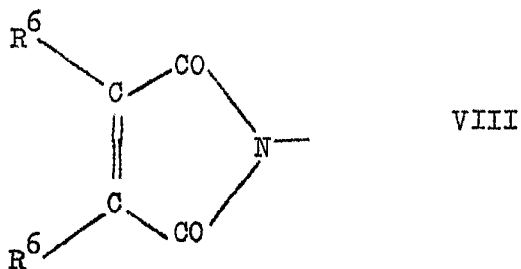
en donde

R⁵ es el radical, que contiene hasta 8 átomos de carbono en total, de un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno pentagonal o hexagonal, y enlazado a través de un átomo de carbono de dicho anillo heterocíclico contiguo a un heteroátomo de nitrógeno respectivo al núcleo benzénico indicado, tal como un radical de bencimidazolilo, benzoxazolilo, benzotriazolilo, benzotiazolilo, o naftotriazolilo.

20.

Ejemplos de aquellos que contienen maleimida son los que tienen grupos de la fórmula

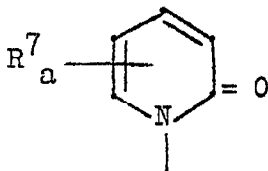
25.



en donde

cada R^6 es un grupo alquilico de 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de cloro, o un grupo fenilico, especialmente un grupo metílico.

5. Ejemplos de aquellos que contienen unidades de piridinona son los que tienen grupos de la fórmula



IX

10.

en donde

R^7 es un radical alifático o cicloalifático con 1 a 8 átomos de carbono,

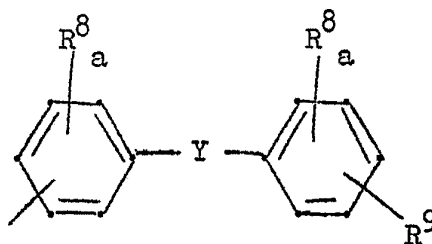
y

15.

a es cero o un número entero de 1 a 4.

Ejemplos de compuestos que contienen calcona, propenona, y pentadienona son los que contienen estructuras de la fórmula

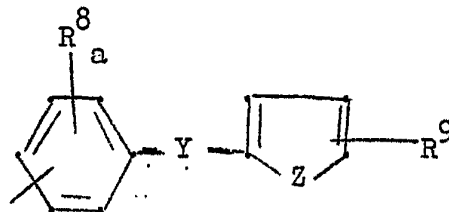
20.



X

o

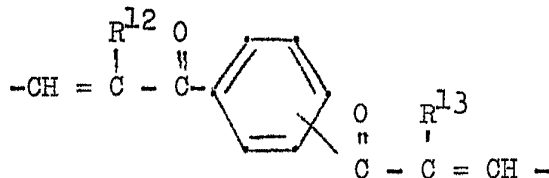
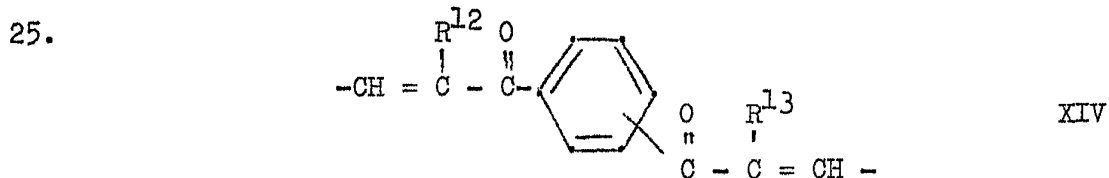
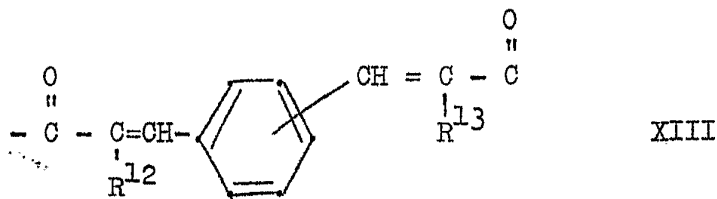
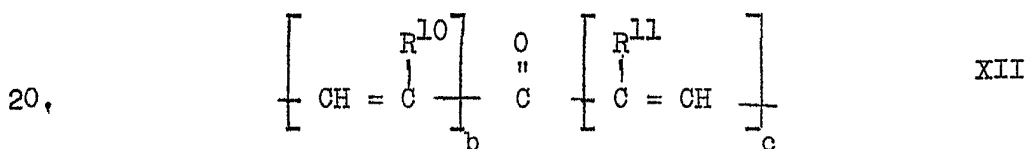
25.



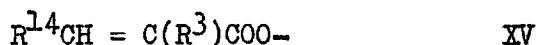
XI

en donde

- Cada R^8 es un átomo de halógeno, o un grupo de alquilo, cicloalquilo, alquenilo, cicloalquenilo, alcoxilo, cicloalcoxilo, alquenoxilo, cicloalquenoxilo, carbalcoxilo, carbocicloalcoxilo, carbalquenoxilo, o carbocicloalquenoxilo, conteniendo estos grupos orgánicos de 1 a 9 átomos de carbono, o es un grupo nitro, o un grupo de ácido carboxilo, sulfónico o fosfórico en forma de una sal,
5. a tiene el significado antes indicado,
10. R^9 representa un enlace de valencia o un átomo de hidrógeno,
15. Y representa una cadena de átomos de carbono conteniendo en dicha cadena una agrupación de la fórmula



5. R^{10} y R^{11} son cada uno, individualmente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arílico, de preferencia un grupo mononuclear tal como un grupo fenílico, o
- R^{10} y R^{11} denotan, conjuntamente, una cadena polimetilénica de 2 a 4 grupos de metileno,
10. R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico, por ejemplo de 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arílico, de preferencia un grupo mononuclear tal como un grupo fenílico,
- b y c son cada uno cero, 1 o 2, con la salvedad de que no son ambos cero, y
- Z es un átomo de oxígeno o de azufre.
15. Los acrilatos 3-sustituídos apropiados contienen grupos de la fórmula general



en donde

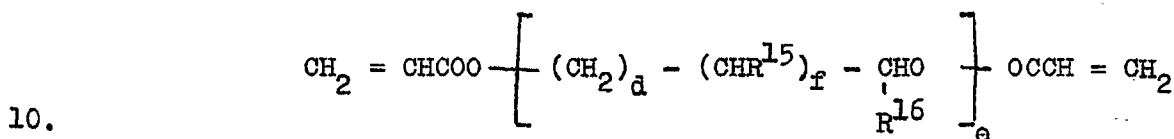
20. R^{14} es un grupo alifático o aromático mononuclear, aralifático o heterocíclico, tal como ya se ha indicado, tiene insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el doble enlace etilénico mostrado, tal como un grupo de
25. fenilo, 2-furilo, 2- o 3-piridilo, prop-2-enilo, o estirilo, y
- R^3 tiene el significado antes indicado.

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

Si se desea puede utilizarse una mezcla de compuestos fotopolimerizables. Los compuestos fotopolimerizables especialmente preferidos utilizados en el procedimiento de este invento son ésteres de ácido acrílico que están comprendidos en cualquiera de las fórmulas generales XVI a XX siguientes.

5.

La fórmula XVI es



en donde

\underline{d} es un número entero de 1 a 8,

\underline{e} es un número entero de 1 a 20,

15.

\underline{f} es cero o 1,

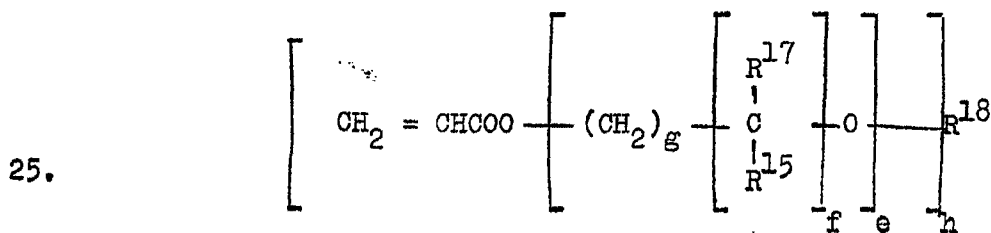
R^{15} denota -H, -OH, o -OOCCH=CH₂, y

R^{16} denota -H, -CH₃, -C₂H₅, -CH₂OH, o -CH₂OOCCH=CH₂.

20.

Ejemplos de compuestos de la fórmula XVI son trietilenglicol-diacrilato y tetraetilenglicol-diacrilato.

La fórmula XVII es



en donde

\underline{e} , \underline{f} , y R^{15} tienen el significado antes indicado,

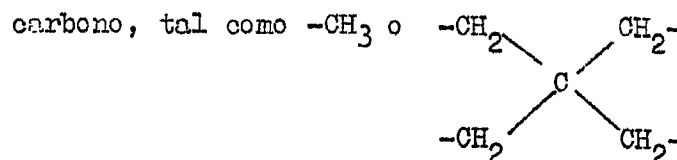
\underline{g} es cero o un número entero positivo, con la

condición de que \underline{f} y \underline{g} no sean ambos cero,
 \underline{h} es 1, 2, 3, o 4,

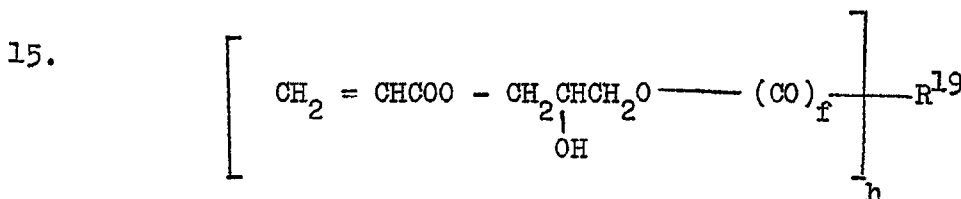
R^{17} denota -H, -Cl, CH_3 , o $-C_2H_5$, y

R^{18} denota un radical orgánico de valencia \underline{h}

5. enlazado a través de un átomo de carbono o
 10. átomos de carbono respectivos a los átomos
 de oxígeno terminales indicados \underline{h} , de preferen-
 cia el radical hidrocarbúrico de un alcohol
 alifático conteniendo de 1 a 6 átomos de



La fórmula XVIII es



en donde

20. \underline{f} y \underline{h} tienen el significado antes indicado, y
 R^{19} denota un radical orgánico de valencia \underline{e} ,
 enlazado a través de un átomo de carbono
 respectivo distinto del átomo de carbono o
 un grupo carbonílico.

25. Mas particularmente, cuando \underline{f} es cero, R^{19} puede
 denotar el radical, conteniendo de 1 a 18 átomos de carbono,
 de un alcohol o fenol con \underline{h} grupos hidroxílicos.

Así pues R^{19} puede representar, por ejemplo un
 grupo aromático (que puede estar substituído en el anillo por
 grupos alquílicos), un grupo aralifático, cicloalifático,

- heterocíclico o heterocicloalifático, tal como un grupo aromático conteniendo solo un anillo bencénico, opcionalmente substituído por cloro o por grupos alquílicos cada uno de 1 a 9 átomos de carbono, o un grupo aromático comprendiendo una cadena de dos anillos bencénicos, opcionalmente interrumpidos por átomos de oxígeno etéreos, grupos hidrocarbúricos, alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, o grupos de sulfona, estando opcionalmente substituído cada anillo bencénico por cloro o por grupos alquílicos cada uno de 1 a 6 átomos de carbono, o, de preferencia, un grupo alifático saturado o insaturado de cadena lineal o ramificada, que puede contener enlaces de oxígeno etéreos y que puede estar substituído por grupos hidroxílicos, especialmente un grupo hidrocarbúrico alifático de cadena lineal saturado o monoetilénicamente insaturado de 1 a 8 átomos de carbono.

- Ejemplos específicos de estos grupos son los grupos aromáticos de las fórmulas $-C_6H_5$ y $-C_6H_4CH_3$, en cuyo caso h es 1, $-C_6H_4C(CH_3)_2C_6H_4-$, y $C_6H_4CH_2C_6H_4$, en cuyo caso h es 2, y $C_6H_4(CH_2C_6H_3)_jCH_2C_6H_4-$ en donde i es 1 o 2, en cuyo caso h es 3 o 4, y los grupos alifáticos de la fórmula $-CH_2CHCH_2$ o $CH_2CH(CH_2)_3CH_2$, en cuyo caso h es 3, de la fórmula $-(CH_2)_4-$, $-CH_2CH=CHCH_2-$, $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$, o $(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_2-$, en cuyo caso h es 2, o de la fórmula $-(CH_2)_3CH_3$, $-(CH_2)_4OH$, $-CH_2CH=CH_2$, $-(CH_2)_2OH$, $-CH_2CH(CH_3)OH$, o $-CH_2CH=CHCH_2OH$, en cuyo caso h es 1.

Quando g es 1, R^{19} puede representar el radical, conteniendo de 1 a 60 átomos de carbono, de un ácido con g grupos carboxílicos, de preferencia un grupo hidrocarbúrico alifático de cadena lineal o ramificada saturado o

etilénicamente insaturado de 1 a 20 átomos de carbono, que puede estar substituído por átomos de cloro y que puede estar interrumpido por átomos de oxígeno etéreos y/o por grupos carboniloxílicos, o

5. un grupo hidrocarbúrico cicloalifático o alifático-cicloalifático saturado o etilénicamente insaturado con, por lo menos, 4 átomos de carbono, que puede estar substituído por átomos de cloro, o

10. un grupo hidrocarbúrico aromático de 6 a 12 átomos de carbono que puede estar substituído por átomos de cloro,

Los compuestos también preferidos son aquellos en donde R^{19} representa

15. un grupo hidrocarbúrico alifático de cadena lineal o ramificada saturado o etilénicamente insaturado de 1 a 8 átomos de carbono, opcionalmente substituído por un grupo hidroxílico, o

20. un grupo hidrocarbúrico alifático saturado o etilénicamente insaturado de cadena lineal o ramificada de 4 a 50 átomos de carbono e interrumpido en la cadena por grupos carboniloxílicos, o

un grupo hidrocarbúrico cicloalifático monocíclico o dicíclico saturado o etilénicamente insaturado de 6 a 8 átomos de carbono, o

25. un grupo hidrocarbúrico cicloalifático-alifático etilénicamente insaturado de 10 a 51 átomos de carbono, o

un grupo hidrocarbúrico aromático mononuclear de 6 a 8 átomos de carbono.

Ejemplos específicos de estos residuos de ácidos carboxílicos son aquellos de la fórmula $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$,

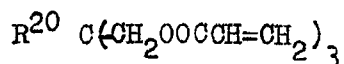
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, y $-\text{C}_6\text{H}_5$, en cuyo caso h es 1, y $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, y C_6H_4 , en cuyo caso h es 2.

Ejemplos específicos de compuestos apropiados de la fórmula XVIII son 1,4-bis(2-hidroxi-3-(acriloxi)-propoxi)butano, un éter poli(2-hidroxi-3-(acriloxi)propílico) de una novolaca de fenol-formaldehído, 1-(2-hidroxi-3-acriloxipropoxi)-butano, n -octano, y n -decano, bis(2-hidroxi-3-acriloxipropil)adipato, 2-hidroxi-3-acriloxipropil-propionato y 3-fenoxi-2-hidroxipropil-acrilato.

5.

10.

La fórmula XIX es

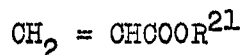


en donde R^{20} denota CH_2- , C_2H_5- , o $-\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$.

Ejemplos de estos acrilatos son pentaacritritol-tetra-acrilato y 1,1,1-trimetilolpropan-triacrilato.

15.

La fórmula XX es



en donde

20.

R^{21} denota un grupo alquílico de 1 a 6 átomos de carbono, opcionalmente substituído por un grupo hidroxílico, o un grupo dialquilaminoalquílico conteniendo en total de 3 a 12 átomos de carbono, tal como grupos etílicos, n -propílicos, n -butílicos, 2-hidroxietílicos, 2-hidroxipropílicos y dietilaminoetílicos.

25.

La relación molar entre resina epoxídica y compuesto fotopolimerizable es tal que existe lo suficiente de cada uno para formar un preparado satisfactorio y un

compuesto satisfactoriamente curado. Usualmente la relación molar está comprendida entre 10:1 y 1:10, y especialmente de 5:1 a 1:5.

5. Las composiciones de resina líquidas utilizadas en el procedimiento de este invento pueden contener también una sustancia que tenga en la misma molécula por lo menos un grupo 1,2-epóxido y, por lo menos, un grupo disimilar (o sea no 1,2-epóxido) a través del cual puede polimerizarse la sustancia por medio de radiación actínica (llamada a continuación una "sustancia funcional doble").
- 10.

- Las sustancias funcionales dobles apropiadas pueden obtenerse introduciendo grupos fotopolimerizables (o sea grupos con los que la polimerización puede inducirse por medio de radiación actínica) en un compuesto que ya contenga uno o mas grupos 1,2-epoxídicos o, inversamente, introduciendo uno o mas grupos 1,2-epoxídicos en un compuesto que ya contenga uno o mas grupos fotopolimerizables.
- 15.

- Un método conveniente de introducir grupos fotopolimerizables en un compuesto que ya contenga grupos epoxídicos comprende la reacción de, por lo menos, un diepóxido con un déficit estequiométrico, basado en el contenido de grupo epóxido, de un compuesto conteniendo un grupo fotopolimerizable y también un grupo, tal como un ácido carboxílico, grupo fenólico o hidroxil-alcohólico, o imido, capaz de reaccionar con un grupo 1,2-epóxido para introducir, por lo menos, un grupo fotopolimerizable en la molécula.
- 20.
- 25.

Se entenderá que este método no da lugar, normalmente, a mas de un rendimiento del 50% de material de función doble. Así pues, tomando ácido acrílico como un ejemplo de

- un compuesto conteniendo un grupo a través del cual éste puede polimerizarse (la insaturación etilénica) y un grupo capaz de reaccionar con un grupo 1,2-epoxídico (el grupo de ácido carboxílico), ofreciendo la reacción de un dióxido con 0,5 mol de ácido acrílico por grupo epoxídico un producto que, sobre una base estadística, puede considerarse que comprende 50% en moles del epóxido-acrilato, 25% en moles de diacrilato, y 25% en moles de dióxido inalterado. Claramente, con cantidades menores o mayores de ácido acrílico se obtendrán cantidades menores o mayores del diacrilato y del dióxido pero una cantidad menor del acrilato epoxídico. El material funcional doble esté acompañado, evidentemente, por material fotopolimerizable (el diacrilato en este caso) y un material termofraguable (el dióxido).
5. Normalmente se utiliza del 10 al 50% en moles del material funcional doble, calculado sobre los moles combinados de resina epoxídica y dicho compuesto fotopolimerizable.
10. Ejemplos de clases de compuestos que contienen un grupo fotopolimerizable y también un grupo de ácido carboxílico son ácidos acrílicos y carboxílicos acrilamido-sustituidos; ácidos azidoaromáticos; derivados de estilbencarboxil-sustituidos tal como estilbencimidazoles, estilbenbenzoxazoles, estilbenbenzotriazoles, estilben-naftotriazoles y estilbenbenzotiazoles, maleimidas conteniendo carbóxilo, en donde los dos átomos de carbono etilénicos del anillo de maleimida están substituidos por grupos alquílicos de 1 a 4 átomos de carbono, grupos fenílicos o átomos de cloro; y también ácidos acrílicos substituidos en la posición
- 15.
- 20.
- 25.

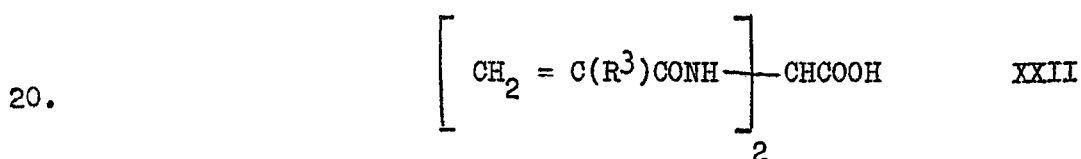
3 por grupos con insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el enlace etilénico en la posición 2,3.

5. Ejemplos de clases de compuestos conteniendo un grupo fotopolimerizable y también un grupo hidroxílico fenólico son calconas hidroxil-substituidas y propenonas hidroxifenil-substituidas y pentadienonas. Ejemplos de clases de compuestos que contienen un grupo fotopolimerizable y también un grupo hidroxílico alcohólico son maleimidas hidroxil-substituidas y piridinonas hidroxil-substituidas.
10. Ejemplos de clases de compuestos conteniendo un grupo fotopolimerizable y un grupo imido son maleimidas disubstituidas, en donde los dos átomos de carbono etilénicos del anillo maleimídico están substituidos tal como se ha indicado anteriormente.

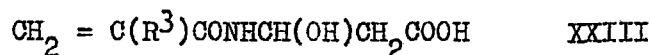
15. Los ácidos acrílicos y carboxílicos acrilamido-substituidos apropiados tienen la fórmula general



o



o



25. en donde

R^3 tiene el significado antes indicado.

Los ácidos azidoaromáticos apropiados son el ácido 4-azidobenzoico y otros compuestos de la fórmula

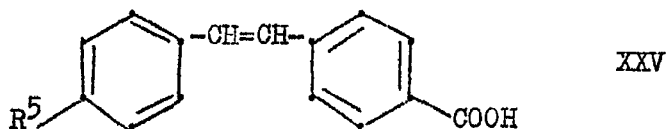


en donde

Ar tiene el significado anteriormente indicado.

Los derivados de estilbeno conteniendo carboxilo apropiados son ácido 4-(1-metilbencimidazol-2-il)-estilben-5. -4'-carboxílico, ácido 4-(2H-nafto[1,2-d]-triazol-2-il)-estilben-4'-carboxílico y otros compuestos de la fórmula general

10.

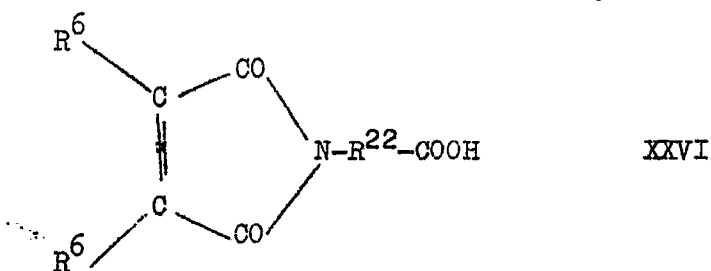


en donde

15. R^5 tiene el significado previamente indicado.

Las maleimidas que contienen carboxilo apropiadas son N-(carboxifenil)-dimetilmaleimida y otros compuestos de la fórmula general

20.



en donde

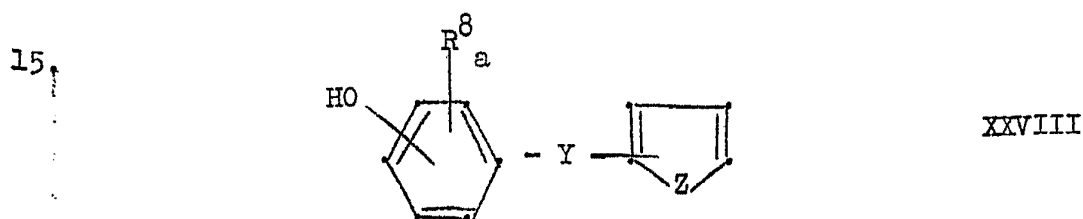
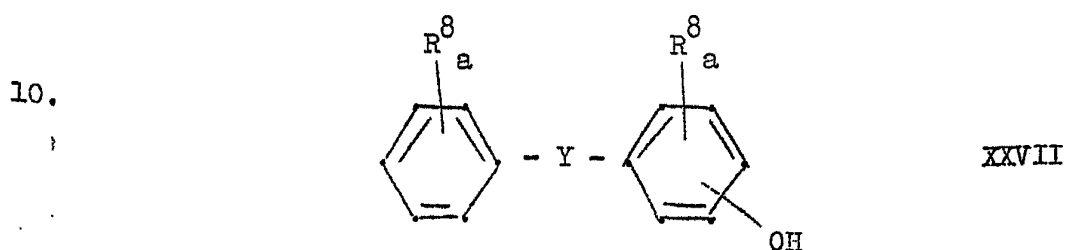
25.

cada R^6 tiene el significado previamente indicado, y R^{22} denota el radical, conteniendo hasta 8 átomos de carbono, de un ácido aminocarboxílico aromático, alifático o cicloalifático des-

pués de separación de un grupo amínico
primario y un grupo de ácido carboxílico.

Las calconas hidroxí-substituídas y las propenonas
y pentadienonas hidroxifenil-substituídas apropiadas son

5. 1-(4-hidroxifenil)-3-oxo-3-fenilprop-1-eno, 1-(4-hidroxifenil)-
-1-oxo-3-fenilprop-2-eno, 1-(2-furil)-3-oxo-3-(4-hidroxifenil)-
-prop-1-eno, y otros compuestos de la fórmula general

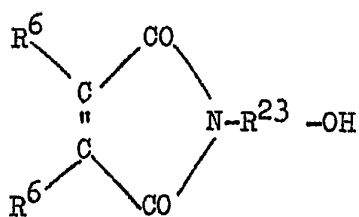


en donde

20. cada R^8 , a o Y tienen el significado antes indicado.

Las malcoimidias hidroxí-substituídas y las piridino-
nas hidroxí-substituídas apropiadas son N-(2-hidroxiotil)di-
motilmalcoimida y 4,6-dimetil-1-(2-hidroxiotil)piridin-2-ona,
y otros compuestos de la fórmula general

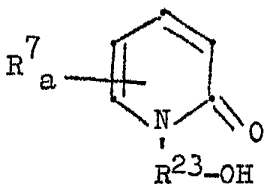
5.



XXIX

o

10.



XXX

on donde

cada R^6 , y R^7 y a tienen el significado antes indicado,

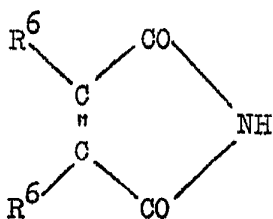
y

15.

R^{23} denota el radical, con no mas de 8 átomos de carbono, de un aminoalcohol alifático o cicloalifático después de separar un grupo amínico y un grupo hidroxílico alcohólico.

Las imidas apropiadas son dimetilmaleimida y otros compuestos de la fórmula general

20.



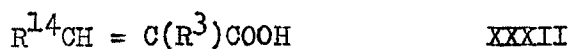
XXXI

25.

on donde

cada R^6 tiene el significado antes indicado.

Los ácidos acrílicos 3-substituídos apropiados tienen la fórmula



on donde

R^3 y R^{14} tienen el significado antes indicado.

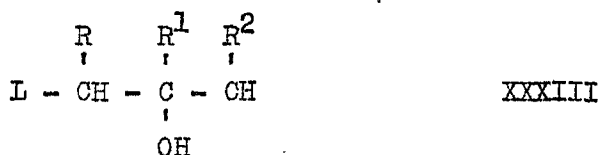
5. Los poliepóxidos que pueden utilizarse para reaccionar con el ácido fósnico, hidroxil-alcohólico, o carboxílico, o grupos imido son preferentemente los que contienen grupos de la fórmula I.

10. Como ejemplos de estos poliepóxidos pueden citarse las resinas epoxídicas antes indicadas como componentes apropiados en las composiciones de resina utilizadas en el procedimiento de este invento.

15. La reacción puede efectuarse en ausencia o presencia de un disolvente y a la temperatura del ambiente o elevada, de preferencia de 50° a 150° C. Normalmente se adiciona un catalizador tal como un compuesto de amonio cuaternario, una amina terciaria, un tioéter o una sal de sulfonio, por cuanto es un inhibidor de radical libre tal como hidroquinona.

20. Ejemplos típicos de estas sustancias doble-funcionales se describen en la patente estadounidense nº 3.450.613 y en la Offenlogungsschrift de Alemania del costo Nº 2.342.407.

25. Las sustancias doble-funcionales preferidas aquí contienen en la misma molécula por lo menos un grupo de la fórmula I directamente enlazada a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre, y por lo menos un grupo de la fórmula



directamente enlazado a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre, en donde

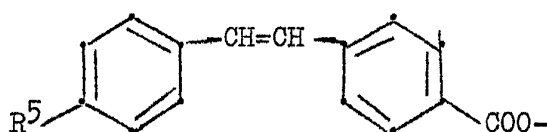
R, R¹ y R² tienen el significado antes indicado, y

5. L es el radical monovalente de una sustancia fotopolimerizable después de separar un átomo de hidrógeno enlazado directamente a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre, tal como un grupo de cualquiera de las fórmulas II a XI y XV.

10. Los grupos L preferidos incluyen cualquiera de las fórmulas II a IV y VI, y las fórmulas siguientes

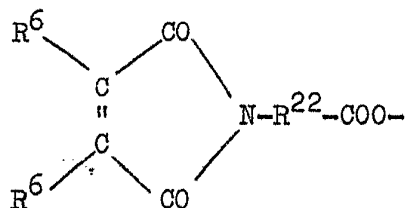


15.



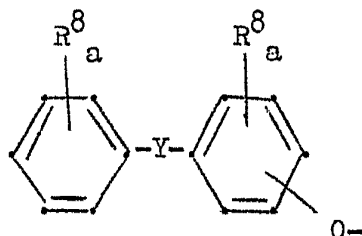
XXXV

20.



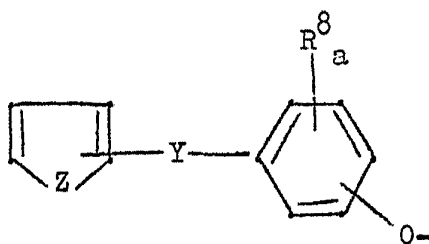
XXXVI

25.



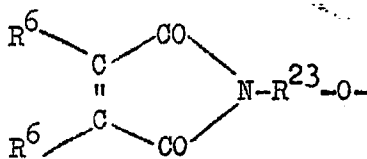
XXXVII

5.



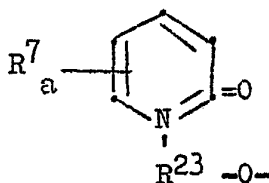
XXXVIII

10.



XXXIX

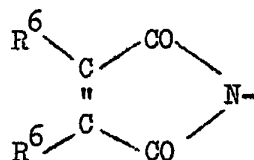
15.



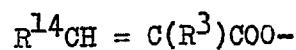
XL

20.

y



XLI



XLII

en donde

Ar, R⁵-R⁸, R¹⁴, R²², R²³, a, b, Y y Z tienen el

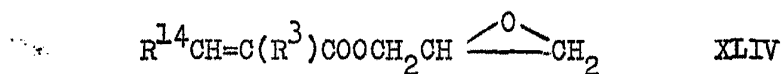
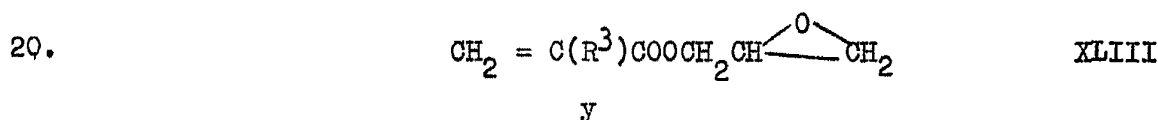
25.

significado antes indicado.

Otro método de obtener compuestos doble-funcionales, introduciendo un grupo o grupos epoxídicos en un compuesto que posea, por lo menos, un grupo fotopolimerizable, comprende utilizar uno que tenga también, por lo menos, un

- grupo alcohólico, hidroxil-fenólico y tratarlo de modo que el grupo o grupos se convierta o conviertan en grupos 1,2-epoxídicos, utilizando métodos conocidos en el arte de las resinas epoxídicas para convertir los grupos hidroxílicos o carboxílicos en grupos étericos o estéricos glicidílicos. Por ejemplo, el compuesto se hace reaccionar con epiclorhidrina en presencia de un aceptor de cloruro de hidrógeno (normalmente una base fuerte, por ejemplo NaOH) y, preferentemente, de un catalizador tal como un compuesto amónico cuaternario, una amina terciaria, un tioéster, o una sal de sulfonio. Normalmente se utiliza un exceso de epiclorhidrina sobre la cantidad teórica requerida, sirviendo el exceso como disolvente para la reacción, que se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 30° a 120° C, de preferencia 40 a 65° C, y usualmente bajo presión reducida para separar el agua formada durante la reacción.

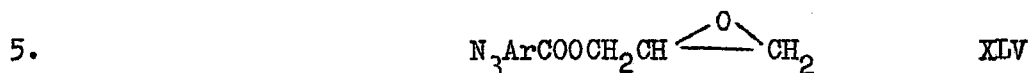
Ejemplos de sustancias dble-funcionales así obtenibles son los ésteros glicidílicos de la fórmula



25. en donde

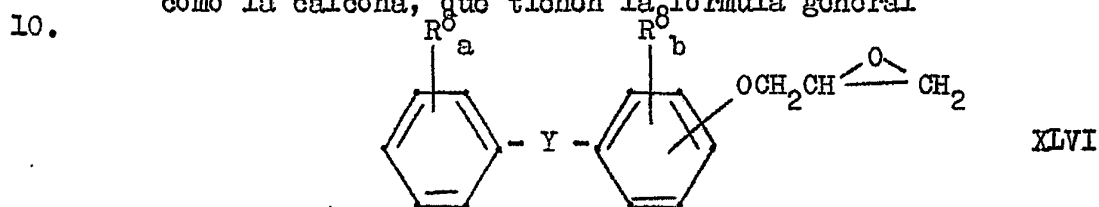
R^3 y R^{14} tienen, cada uno, el significado previamente indicado, tal como acrilato glicidílico, metacrilato, cinamato, 3-(2-furil)acrilato y sorbato.

Ejemplos de otras sustancias doble-funcionales similarmente obtenibles son los ésteres glicídlicos de ácidos azidoaromáticos, de la fórmula

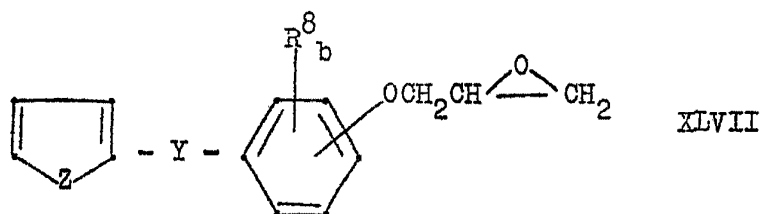


en donde

Ar tiene el significado antes indicado, y éteres glicídlicos de calconas monohidroxifenílicas y sustancias como la calcona, que tienen la fórmula general



15. o



20.

en donde

R^b , Y, Z, a, y b tienen el significado antes indicado.

El compuesto fotopolimerizable se irradia, de preferencia, en presencia de un catalizador de fotopolimerización.

25.

Los catalizadores apropiados son bien conocidos y se describen en, por ejemplo, el libro de Kosar antes citado.

Al igual que los compuestos fotopolimerizables los catalizadores quedan comprendidos en dos clases principales

(a) aquellos que, con la irradiación, ofrecen un estado excitado que conduce a la formación de radicales li-

bres que luego inician la polimerización del monómero (fotoiniciadores) y

- (b) aquellos que, con la irradiación, ofrecen un estado excitado que transfiere, a su vez, su energía de excitación a una molécula monomérica, dando lugar a una molécula monomérica excitada que luego se reticula con una molécula monomérica no excitada (fotosensibilizadores).
- 5.

- La primera clase incluye los peróxidos e hidroperoxídicos orgánicos, acetofononas alfa-halogen-substituidas tal como 2,2,2-tricloro-4'-terci-butilacetofonona, benzoina y sus éteres alquílicos, por ejemplo, el éter n-butílico, benzofononas, derivados Q-alcoxicarbonílicos de una oxima de bencil o 1-fenilpropano-1, 2-diona, tal como bencil (Q-oxocarbonil)-alfa-monoxima y 1-fenilpropano-1,2-dion-2-(Q-oxocarbonil)oxima, acetales bencílicos, por ejemplo, sus dimetil-acetales y mezclas de colorantes de fenotiacina (por ejemplo azul de metileno) o quinoxalinas (por ejemplo sales metálicas de (2-(ácidos m- o p-metoxifenil)quinoxalin-6'- o 7'-sulfónicos) con donadores de electrones tal como benconsulfinato sódico u otro ácido sulfínico o una sal respectiva, una arsina, una fosfina, o tiourea (sistemas fotoredox), utilizándose estos iniciadores con ésteros insaturados, especialmente acrilatos y metacrilatos, y también acrilamidas.
- 10.
- 15.
- 20.

- La segunda clase incluye 5-nitroacenafteno, 4-nitroanilina, 2,4,7-trinitro-9-fluoronona, 3-metil-1,3-diaza-1,9-benzantrona y bis(dialquilamino)benzofononas, especialmente cetona de Michler, como bis(p-dimotilamino)benzofonona.
- 25.

Los catalizadores de fotopolimerización apropiados se encuentran facilmente siguiendo la experimentación ruti-

naria. Los catalizadores no deben, evidentemente, dar lugar a un grado sustancial de polimerización fotoinducida mediante el consumo de grupos epoxídicos ni lo debe producir ninguna otra sustancia presente: además, el catalizador de fotopolimerización no debe originar el curado de resina epoxídica de forma que la resina epoxídica no permanezca sustancialmente termofraguable.

5.

Generalmente se incorpora de 0,1 a 20%, y preferentemente de 0,5 a 15% en peso del catalizador de fotopolimerización, basado en el peso combinado del compuesto fotopolimerizable y, caso de utilizarse, la sustancia doble-funcional.

10.

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 carbón, arcos de vapor de mercurio, lámparas fluorescentes con luz ultravioleta que emite fósforo, lámparas de argón y xenón, lámparas de tungsteno, y lámparas fotográficas. Entre éstas las más apropiadas son los arcos de vapor de mercurio, particularmente lámparas solares, lámparas solares fluorescentes y lámparas de haluro metálico. El tiempo requerido para la exposición del compuesto fotopolimerizable dependerá de una variedad de factores que incluyen, por ejemplo, el compuesto individual utilizado, la cantidad de dicho compuesto en el refuerzo, el tipo de fuente de luz y su distancia del material impregnado. Los tiempos apropiados pueden determinarse fácilmente por los expertos con las técnicas de fotopolimerización, pero en cualquier caso el producto después de la fotopolimerización debe todavía ser cu-

15.

20.

25.

rable mediante calentamiento; por este motivo la fotopolimerización se lleva a cabo a temperaturas por debajo de aquellas en que resulta sustancial el curado de la resina epoxídica mediante el agente de curado activado por calor.

5. Los agentes de curado por calor apropiados incluyen anhídridos de ácido policarboxílico, diciandiamida, complejos de aminas, tales como aminas solamente terciarias, con trifluoruro de boro o tricloruro de boro, quelatos de difluoruro de boro latentes, poliaminas aromáticas o imidazoles tal como 2-otil-4-metilimidazol. Cuando la resina epoxídica es un compuesto N-glicidílico, el agente de curado no es, de preferencia, un complejo de haluro de boro. El agente de curado por calor se disuelve o suspende usualmente en la composición líquida antes de la impregnación del refuerzo.
- 10.
15. Las temperaturas y la duración del calentamiento requeridos para el curado térmico y las proporciones del agente de curado se desprenden fácilmente de la experimentación rutinaria y se derivan fácilmente de cuanto es ya bien conocido con respecto a las resinas epoxídicas de curado por calor.
- 20.
25. El compuesto fotopolimerizable, la resina epoxídica, el agente de curado térmicamente activado y, si se utiliza, el catalizador para la fotopolimerización y la sustancia doble-funcional, se aplican, preferentemente, de modo que el preparado contenga un total del 20 a 80% en peso de dichos componentes, y, correspondientemente, del 80 al 20% en peso del refuerzo. Mas preferentemente se utiliza un total del 30 al 50% en peso de estos componentes y del 70 al 50% en peso del refuerzo.

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

5. 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 enrollamiento rígido en una etapa. Cuando se desea se calienta el filamento enrollado para completar el curado.
- 10.

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. 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 tetractilamonio, 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; las resistencias a la flexión son también la media de tres resultados y se determinaron según BS 2782, método 304B.

15. EJEMPLO 1.

25. El 1,4-bis(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)butano, utilizado como el componente fotopolimerizable se preparó del modo siguiente.

A una mezcla de 168,3 g de ácido acrílico (1 equivalente por equivalente epoxídico), 1,5 g de cloruro de to-

trametilamonio y 0,75 g de hidroquinona, agitada a 120°, se adicionaron 250 g de 1,4-diglicidiloxi-butano (con un contenido epoxídico de 9,35 equivalentes/kg) durante 1 hora y media.

5. Se agitó la mezcla a 120° durante 1 hora y media mas, con cuyo tiempo se completó sustancialmente la reacción, siendo el contenido epoxídico inapreciable.

- Se mezcló una muestra de 30 g de este diacrilato con 70 g de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (contenido epoxídico 5,2 equivalentes/kg) como la resina curable por calor; luego de disolvió en la mezcla 2 g de boncil-dimetil-acetal, y se molturó 4 g de diciandiamida utilizando un molino de rodillos triple.
- 10.

- Esta composición líquida se utilizó para obtener un preparado del modo siguiente.
- 15.

- Se impregnó paño de vidrio (onda cuadrada) con la composición y luego se expuso por ambas caras a una lámpara de vapor de mercurio de presión media y 500 watios a una distancia de 15 cm durante 60 segundos, volviéndose sólida la composición a medida que proseguía la fotopolimerización.
- 20.

- Se obtuvo un laminado de paño de vidrio de 12 capas, constituido por 37,5 % de resina y 62,5% de vidrio, calentando doce trozos de 15 cm² de este preparado a 170° durante 1 hora a una presión de 2,1 MN/m². El laminado producido presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 24,2 MN/m². Después de sumorgirse el laminado en agua hirviente durante 2 horas su resistencia a la cizalladura interlaminar fue todavía de 20,5 MN/m².
- 25.

EJEMPLO 2.

5. Se adicionó boncil-dimetil-acetal (2%) y dicianidiamida (4%) a una mezcla 1:1 de noopentil-glicol-diacrilato y 2,2-bis(glicidiloxifenil)propano (contenido epoxídico de 5,2 equivalentes/kg). Esta composición líquida se utilizó para obtener un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, excepto que el paño de vidrio impregnado se irradió durante 5 segundos.

10. Se preparó un laminado de 6 capas tal como se ha descrito en el ejemplo 1; éste estuvo constituido por 30,5% de resina y 69,5% de vidrio y presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 20,8 MN/m².

EJEMPLO 3.

15. En este ejemplo y en los ejemplos 4 a 16, se utilizó una mezcla de diacrilatos o disorbatos preparados in situ como el componente fotopolimerizable y se utilizó una mezcla de resinas epoxídicas como la resina curable por calor, en conexión con una cantidad menor de epóxido-acrilatos o epóxido-sorbatos, o sea, sustancias doble-funcionales.

20. A una mezcla de 160 g de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (contenido epoxídico de 5,3 equivalentes/kg), 40 g de 1,4-bis(glicidiloxi)butano (contenido epoxídico 9,35 equivalentes/kg), 0,6 g de cloruro de tetrametilamonio, y 0,4 g de hidroquinona, agitada a 120°, se adicionaron 26,4 g (0,3 equivalentes por equivalente epoxídico) de ácido acrílico durante 15 minutos. Se agitó la mezcla durante otros 25. 45 minutos a 120°, con cuyo tiempo el contenido fue de 3,5 equivalentes/kg.

El producto estuvo constituido por dos diacrilatos,

- o sea, 2,2-bis(4-3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)fenil)propano y 1,4-bis(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)butano, los dos dióxidos inalterados y también un total de 42 % molar de dos epoxido-acrilatos, o sea, 2-(4-glicidiloxi)fenil)-2-(4-(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)fenil)propano y 1-glicidiloxi-4-(3-acriloxi-2-hidroxi-propoxi)butano.
- 5.

- Se adicionó bencil-dimetilacetil (2%) y dicianidamida (4%) y se utilizó la composición líquida para obtener un preparado epoxídico tal como se ha descrito en el ejemplo 1 a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante 1 segundo.
- 10.

- Un laminado de vidrio de 6 capas, preparado como se ha descrito en el ejemplo 1, estuvo constituido por el 46,2% de resina y 53,8% de vidrio, y su resistencia a la cizalladura interlaminar fue de 27,1 MN/m².
- 15.

EJEMPLO 4.

- Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 utilizando 400 g de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano, 100 g de 1,4-diglicidiloxibutano, 1,5 g de cloruro de tetrametilamonio, 1 g de hidroquinona, y 88 g de ácido acrílico (0,4 equivalentes por equivalente epoxídico). El producto mostró un contenido epoxídico de 3,01 equivalentes/Kg y contuvo un total de 48 % molar de los dos epoxiacrilatos.
- 20.

- Se adicionó bencil-dimetilacetil (2%) y dicianidamida (4%) y la composición líquida se utilizó para obtener los dos juegos de preparados tal como se ha descrito en el ejemplo 1, en un caso mediante irradiación durante 5 segundos y en el otro caso durante 1 solo segundo.
- 25.

Los laminados de paño de vidrio se prepararon tal

- como se ha descrito en el ejemplo 1. El laminado, constituido por el 64,2% de resina y 53,8% de vidrio, preparado a partir de preparados que se habian irradiado durante 5 segundos, mostraron una resistencia a la cizalladura interlaminar de 30,0 MN/m², mientras que los preparados a partir de los preparados irradiados durante solo un segundo y constituidos por 57,3% de resina y 42,7% de vidrio, presentaron todavía una elevada resistencia a la cizalladura interlaminar, o sea de 20,8 MN/m².

EJEMPLO 5.

10. Se repitió el procedimiento del ejemplo 4, con una irradiación de un segundo, excepto que el preparado se curó mediante calentamiento durante media hora a 150° y luego durante 1 hora a 170°. El compuesto, que estuvo constituido por 60,9% de resina y 39,1% de vidrio, presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 27,7 MN/m².

EJEMPLO 6.

20. Se repitió de nuevo el procedimiento del ejemplo 4, con irradiación durante un segundo, pero utilizando una lámpara de haluro de cuarzo metálico de 400 w emitiendo predominantemente en la banda de 365 nm. El compuesto estuvo constituido por 60% de resina y 40% de vidrio, y su resistencia a la cizalladura interlaminar fue de 28,4 MN/m².

EJEMPLO 7.

25. Se adicionó anhídrido hexahidroftálico (22,7 g), 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol (1,5 g) y boncil-dimetil-acetal (1,5 g) a 50 g de la mezcla de dos dióxidos, dos diacrilatos y dos epoxi-acrilatos descrita en el ejemplo 4. Esta 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 se irradió durante 30 segundos. Se preparó un laminado de paño de vidrio de 6 capas tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

EJEMPLO 8.

5. Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 a excepción de que se adicionaron 30,2 g de ácidomacrílico (0,35 equivalentes por equivalente epoxídico). El producto (contenido epoxídico de 3,24 equivalentes/kg) contuvo un total de 44% molar de los dos epoxi-acrilatos.
10. Se obtuvo un preparado y un laminado de seis capas tal como se ha descrito en el ejemplo 1 a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante 3 segundos. El laminado, constituido por el 68% de resina y 32% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 23,4 MN/m².
15. Se preparó otro laminado de seis capas bajo las mismas condiciones pero a partir de un preparado de distinta partida. Esto, que estuvo constituido por el 54% de resina y 46% de vidrio, mostró una resistencia a la flexión de 380 MN/m².
20. EJEMPLO 9.
- Se siguió el procedimiento del ejemplo 3, a doble escala, a excepción de que se utilizó 41,4 g de ácido acrílico (0,25 equivalentes por equivalente epoxídico). El producto (contenido epoxídico, 3,7 equivalentes/kg), estuvo constituido por un total de 37,5 mol % de los dos epoxido-acrilatos.

Se obtuvo un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1 a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante 60 segundos.

5. Se preparó un laminado de paño de vidrio de seis capas como en el ejemplo 1, pero a una presión de $1,4 \text{ MN/m}^2$. Este laminado, constituido por el 65% de resina y 35% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de $23,5 \text{ MN/m}^2$: después de sumergirse el laminado en agua hirviente durante 2 horas, su resistencia a la cizalladura interlaminar fue todavía de $23,4 \text{ MN/m}^2$.

EJEMPLO 10.

10. Se utilizó el procedimiento del ejemplo 3, utilizando, no obstante, 20,7 g de ácido acrílico (0,5 equivalentes por equivalente epoxídico). El contenido epoxídico ascendió a 2,67 equivalentes/Kg.

15. El producto comprendió los dos diepóxidos iniciales, dos diacrilatos y las dos sustancias doble-funcionales en una relación molar de 1:1:2 respectivamente.

Se disolvió en este producto bencil-dimetil-acetal (22%) y bis(4-aminofenil)metano (15%) y la composición se utilizó para obtener un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, pero irradiándolo durante solo 60 segundos.

20. EJEMPLO 11.

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, utilizando 64,4 g de ácido sórbico (0,5 equivalentes por equivalente epoxídico) en lugar de ácido acrílico y solo 0,1 g de hidroquinona.

25. El producto (contenido epoxídico de 2,2 equivalentes/kg), constituido esencialmente por los dos diepóxidos iniciales, dos disorbatos, o sea 2,2-bis(4-3-sorbiloxi-2-hidroxi)propoxi)fenil)propano y 1,4-bis(4-sorbiloxi-2-hidroxi)propoxi)butano y dos sustancias doble-funcionales, o sea

- 2-(4-(glicidiloxi)fenil)-2-(4-(3-sorbiloxi-2-hidroxi-propoxi)fenil)-propano y 1-glicidiloxi-4-(4-(3-sorbiloxi-2-hidroxi-propoxi)fenil)-butano. La relación molar de los dos diepóxidos, los dos disorbatos, las dos sustancias doble-funcionales cuya relación fue de 1:1:2, respectivamente. Se incorporó cotona de Michlor (2%) y diciandiamida (4%) y se utilizó la composición líquida 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 15 minutos. Otro preparado se obtuvo de modo análogo utilizando bencil-dimetil-acetal (2%) en lugar de la cotona de Michler.
- 5.
- 10.

EJEMPLO 12.

- A una mezcla de 50 g de una muestra que se encuentra en el comercio de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-hidantoina (contenido epoxídico de 7,1 equivalentes/Kg), 0,1 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,1 g de hidroquinona, agitada a 120°, se adicionaron 12,75 g de ácido acrílico (0,5 equivalentes por equivalente epoxídico) durante 30 minutos. Se agitó la mezcla durante otros 30 minutos a 120°, en cuyo tiempo el contenido epoxídico descendió a 2,96 equivalentes/kg.
- 15.
- 20.

- El producto estuvo constituido, esencialmente por una mezcla del material de partida epoxídico inalterado, 1,3-bis(3-acriloxi-2-hidroxi-propil)-5,5-dimetilhidantoina y dos compuestos doble-funcionales, o sea 1-glicidil-3-(3-acriloxi-2-hidroxi-propil)-5,5-dimetilhidantoina y 1-(3-acriloxi-2-hidroxi-propil)-3-glicidil-5,5-dimetilhidantoina.
- 25.

Se obtuvo un preparado y luego un laminado de paño de vidrio de 6 capas utilizando el procedimiento descrito en el ejemplo 1, pero irradiando durante solo 10 segundos. El la-

minado, que estuvo constituido por 55% de resina y 45% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 23,3 MN/m².

EJEMPLO 13.

5. A una mezcla de 80 g de la 1,3-diglicidil-5,5-dimetilhidantoína utilizada en el ejemplo 12, 20 g de 1,4-bis(glicidiloxi)butano, 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,1 g de hidroquinona, agitado a 120°, se adicionaron 27,3 g de ácido acrílico (0,5 equivalentes por equivalente epoxídico) durante 15 minutos. Se agitó la mezcla durante otros 45 minutos a 120°, durante cuyo tiempo el contenido epoxídico descendió a 3,09 equivalentes/kg.

10. El producto estuvo constituido por las sustancias similarmente obtenidas en el ejemplo 12 y también 1,4-diglicidiloxibutano, 1,4-bis(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)butano y 1-glicidiloxi-4-(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)butano.

15. Se adicionó bencil-dimetil-acetal (2%) y diciandiamida (4%) y se utilizó la composición líquida para obtener un preparado tal como se ha descrito en el ejemplo 1, a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió solo durante 60 segundos.

20. Un laminado de paño de vidrio de 6 capas, obtenido tal como se ha descrito en el ejemplo 1, constituido por 43% de resina y 57% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 11,6 MN/m².

EJEMPLO 14.

25. A una mezcla de 50 g de bis(4-glicidiloxifenil)metano (contenido epoxídico de 6,04 equivalentes/kg), 50 g de 1,4-bis(glicidiloxi)butano (contenido epoxídico de 7,56 equi-

5. valentes/kg), 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,2 g de hidroquinona, agitada a 120^o, se adicionaron 24,5 g de ácido acrílico (0,5 equivalentes por equivalente epoxídico) durante 15 minutos. Se agitó la mezcla a 120^o durante otros 45 minutos, durante cuyo tiempo el contenido epoxídico fue de 2,55 equivalentes/kg.

10. El producto comprende los dos dióxidos iniciales, dos diacrilatos, o sea, bis(4-(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)fenil)metano y 1,4-bis(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)butano y dos materiales doble funcionales, o sea 4-(glicidiloxi)-4-(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)-fenilmetano y 1-glicidiloxi-4-(3-acriloxi-2-hidroxipropoxi)butano, en una relación molecular de 1:1:2 respectivamente.

15. Se obtuvo un preparado y un laminado de seis capas tal como se ha descrito en el ejemplo 1, a excepción de que el paño de vidrio impregnado se irradió durante solo 60 segundos. El laminado, que estuvo constituido por 44% de resina y 56% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 17,5 MN/m².

20. EJEMPLO 15.

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 14 utilizando solo 10 g de 1,4-diglicidiloxibutano y, correspondientemente, 13,6 g de ácido acrílico en lugar de 24,5 g. El contenido epoxídico del producto fue de 2,2 equivalentes/kg. Se elaboró un preparado y luego un laminado de paño de vidrio de 6 capas tal como se ha descrito en el ejemplo 14. Este laminado, que estuvo constituido por 68,5% de vidrio, presentó una resistencia a la cizalladura interlaminar de 34,4 MN/m². Después de sumergirse el laminado en agua hirviente durante 2 horas su

resistencia a la cizalladura interlaminar fue todavía de 25,1 MN/m².

EJEMPLO 16.

5. Se adicionó, durante 15 minutos, ácido acrílico (14,3 g, 0,35 equivalentes por equivalente epoxídico) a una mezcla agitada, a 120°, de 80 g de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil) propano (contenido epoxídico de 5,3 equivalentes/kg) y 20 g de 3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexancarboxilato (contenido epoxídico de 7,3 equivalentes/kg) en presencia de 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,2 g de hidroquinona. Se agitó la mezcla durante otros 45 minutos a 120°, con cuyo tiempo su contenido epoxídico fue de 3,67 equivalentes/kg.

10. Se obtuvo un preparado a partir de paño de vidrio y el producto anterior mezclado con 2% de bencil-dimetil-acetal y 4% de diciandiamida, irradiándose durante dos segundos con la lámpara utilizada en el ejemplo 6.

15. Se obtuvo un laminado de seis capas a partir de tres de 15 cm² del preparado, curándose mediante calentamiento durante 1 hora a 170° bajo una presión de 2,1 MN/m². La resistencia a la cizalladura interlaminar del laminado, constituido por 61,8 % de resina y 38,2% de vidrio, fue de 22,6 MN/m², y fue todavía de 22,1 MN/m² después de sumergirse el laminado durante 2 horas en agua hirviente.

EJEMPLO 17.

20. Se obtuvo 1-fenoxi-2-hidroxi-3-propil-acrilato adicionando 44,1 g de ácido acrílico durante 30 minutos a 100 g de éter fenil-glicídilico (contenido epoxídico de 6,13 equivalentes/kg), agitado a 130° en presencia de 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,2 g de hidroquinona y agitándose a

120° durante otras dos horas, con cuyo tiempo el contenido epoxídico del producto resultó inapreciable.

5. Este acrilato se mezcló con un éter diglicídico avanzado de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (contenido epoxídico de 2,2 equivalentes/kg) en la relación de 30:70 y a esta mezcla se adicionó 2% de bencildimetilacetil y 4% de dicianidamida.

10. Se obtuvieron un preparado y luego un laminado de 5 capas tal como se ha descrito en el ejemplo 16, pero mediante irradiación durante 10 segundos. El laminado, constituido por 48% de resina y 52% de vidrio, mostró una resistencia a la cizalladura interlaminar de 38,8 MN/m², que fué todavía de 34,5 MN/m² después de sumergirse el laminado en agua hirviente durante 2 horas.

15. En otro experimento se elaboró un preparado de forma similar pero se utilizaron 65 partes de la resina epoxídica 30 partes de 1-fenoxi-2-hidroxipropil-acrilato y 5 partes de 2-hidroxietil-acrilato, irradiándose durante 5 segundos.

20. A partir del preparado se obtuvo un laminado de seis capas, constituido por el 49% de resina y 51% de vidrio; su resistencia a la cizalladura interlaminar fué de 50,6 MN/m².

EJEMPLO 18.

25. Se preparó tal como se ha descrito en el ejemplo 17 1-fenoxi-2-hidroxipropil-acrilato, conteniendo cierta cantidad de éter fenil-glicídico inalterado, pero adicionando el ácido acrílico durante 15 minutos y agitándose durante solo una hora.

El producto, que presentó un contenido epoxídico

- de 0,99 equivalentes/kg y una viscosidad de 95 mPas a 25°, se mezcló a 80° con 2,3 partes de una resina epoxídica conteniendo 2,1 equivalentes epoxídicos/kg, preparada adelantando 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano con 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano y a esta composición se adicionó 2% de bencil-dimetil-acetal y 4% de diciandiamida. Se elaboró un preparado de paño de vidrio y se irradió y de éste se obtuvo un laminado de cinco capas tal como se ha descrito en el ejemplo 16. El laminado (constituido por 32% de resina y 68% de vidrio) mostró una resistencia a la flexión interlaminar de 472 MN/m²: después de sumergirse el laminado durante 2 horas en agua hirviendo la resistencia a la flexión interlaminar fue de 385 MN/m².

EJEMPLO 19.

15. Se agitó a 120° 1-dietilfosfonometil-3-glicidil-5,5-dimetilhidantoína de contenido epoxídico 2,97 equivalentes/kg (110 g) con 0,3 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,2 g de hidroquinona mientras se adicionaba, durante 15 minutos, 21,4 g de ácido acrílico (1,15 equivalentes por equivalente epoxídico). Se prosiguió la agitación durante otros 45 minutos a 120°, en cuyo tiempo el contenido epoxídico de la mezcla fue de 0,83 equivalentes/kg.

25. El acrilato conteniendo fósforo así obtenido constituido sustancialmente por acrilato de 3-(1-dietilfosfonometil-5,5-dimetilhidantoín-3-il)-2-hidroxipropílico (12 g), 18 g de 3-fenoxi-2-hidroxipropil-acrilato y 70 g de la resina epoxídica avanzada utilizada en el ejemplo 18, se combinaron y a la mezcla se adicionó diciandiamida (4%) y bencil-dimetil-acetal (2%). Se obtuvo un preparado y luego un la-

- minado de seis capas tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se ensayó el laminado con respecto a la inflamabilidad según la norma UL 84 (segunda edición) de una organización independiente. Underwriting Laboratories Inc., USA; y se clasificó como 94V-0, o sea, reuniendo la norma más exacta para la resistencia a la combustión.

5. En otro experimento se obtuvo de modo análogo un laminado de seis capas utilizando 6 g, en lugar de 12 g, del acrilato conteniendo fósforo, 24 g, en lugar de 18 g, del acrilato 3-fenoxi-2-hidroxipropílico, y 1%, en lugar de 2%, de bencil-dimetil-acetal. El laminado, que estuvo constituido por 49% de resina y 51% de vidrio, mostró una resistencia a la flexión interlaminar de 386 MN/m².

EJEMPLO 20.

15. Se preparó un producto, constituido sustancialmente por 1-n-butoxi-2-hidroxipropil-acrilato, adicionando 27,6 g de ácido acrílico (1 equivalente por grupo epoxídico) durante 15 minutos a una mezcla agitada a 120° de 50 g de n-butil-glicidil-éter (contenido epoxídico de 7,65 equivalentes/kg) 0,15 g de cloruro de tetrametilamonio y 0,05 g de hidroquinona. Después de agitarse la mezcla durante 3 horas más a 120° su contenido epoxídico había descendido a 0,6 equivalentes/kg.

20. A 30 partes del producto se adicionó la resina epoxídica adelantada conteniendo bromo y utilizada en el ejemplo 17 (70 partes) junto con 1% de bencil-dimetil-acetal y 4% de dicianidamida y se preparó un preparado y luego un laminado de seis capas tal como se ha descrito en el ejemplo 18. La resistencia a la flexión del laminado, que estuvo constituido por 23,1% de resina y 76,9% de vidrio, fue de 206 MN/m².

EJEMPLO 21.

5. Se preparó una mezcla de 1-n-octiloxi-2-hidroxi-propil y 1-n-deciloxi-2-hidroxi-propil-acrilato tal como se ha descrito en el ejemplo 20 a partir de 100 g de una mezcla que se encuentra en el comercio de n-octil y n-decil-glicidil-ésteres (contenido epoxídico de 4,32 equivalentes/kg) y 31,1 g de ácido acrílico, y agitándose cuando todo el ácido acrílico se había adicionado durante 1 hora y tres cuartos, con cuyo tiempo el contenido de epóxido de la mezcla descendió a 0,71 equivalentes/kg.

10.

Se repitió el procedimiento de la segunda parte del ejemplo 20, substituyéndose 30 partes de los acrilatos mixtos por las 30 partes de 1-n-butoxi-2-hidroxi-propil-acrilato. El laminado resultante mostró una resistencia a la flexión de 210 MN/m² y estuvo constituido por 33,6% de resina y 66,4% de vidrio.

15.

EJEMPLO 22.

Una composición constituida por 70 partes de éter poliglicidílico de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano utilizada en el ejemplo 17, 30 partes de 1-fenoxi-2-hidroxi-propil-acrilato, 4 partes de diciandiamida, 1 parte de 1-(p-clorofenil)-3,3-dimetilurea (como acelerador para diciandiamida) y 1 parte de bencil-dimetil-acetal se aplicó a 70° a través de un tamiz de seda de haces de fibra de carbón (134 haces por cm, peso del haz 0,2 g/m): las fibras revestidas se sometieron a ligera presión a 100° durante 1 minuto para obtener su completa impregnación. Los haces impregnados se irradiaron por cada cara durante 30 segundos con una lámpara tal como se ha descrito en el ejemplo 6, y se obtuvo un laminado de 8 capas a partir del

20.

25.

preparado, calentándose a 125° durante 1 hora bajo una presión de 0,7 MN/m². El laminado, que estuvo constituido por 48% de resina y 52% de fibra, mostró una resistencia a la flexión de 1638 MN/m².

5. Se obtuvieron resultados similares cuando se sustituyó el bencil-dimetil-acetal por 2 partes de éter benzoin-n-butílico.

EJEMPLO 23.

10. Se preparó un poli(oxietilen)disorbato adicionando 130,5 g de cloruro de sorbilo durante 30 minutos a una mezcla agitada de 100 g de un poli(oxietilen)glicol, peso molecular medio de 200, 110 g de trietilamina y 500 cc de tolueno a la temperatura del ambiente, agitándose durante 1 hora a 80°, enfriándose, filtrándose y luego separando el tolueno bajo presión reducida.
- 15.

20. Se obtuvo un preparado de fibra de carbón, tal como se ha descrito en el ejemplo 22, utilizando una composición constituida por 70 partes de un éter diglicídico adelantado de 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano con un contenido epoxídico de 2,2 equivalentes/kg, 30 partes del disorbato anterior, 4 partes de dicianidamida, y 1 parte de cetona de Michler irradiando el preparado sobre cada cara durante 15 minutos. A partir del preparado se obtuvo un buen laminado de seis capas, calentándose durante 1 hora a 180° bajo presión de 2,1 MN/m².

25. Se obtuvo un laminado de fibras de poli(p-fenileno-tereftalamida) del mismo modo.

EJEMPLO 24.

Se preparó 3-fenoxi-2-hidroxi-propil-acrilato tal como se ha descrito en el ejemplo 17, a excepción que el ácido

acrílico se adicionó durante 1 hora a 100°, se utilizó 2,6-di-
-tercibutil-p-cresol en lugar de hidroquinona y se calentó la
mezcla durante 4 horas a 100° después de adicionarse el ácido
acrílico.

5. Se impregnó paño de vidrio a 60° con una composición
constituida, por el acrilato así preparado (30 partes), 28 par-
tes de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)propano (contenido epoxídico
de 5,2 equivalentes/kg), 42 partes de un éter diglicídico
adelantado de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano con un contenido
10. epoxídico de 2,1 equivalentes/kg, 1 parte de 2-etil-4-metili-
midazol, y 1 parte de bencil-dinotil-acetal, irradiándose du-
rante 30 segundos y a partir del preparado se obtuvo un lami-
nado de seis capas, curándose a 170° durante 1 hora bajo una
presión de 2,1 MN/m². El laminado mostró una resistencia a
15. la flexión de 524 MN/m². El laminado al laminarse a cobre pa-
ra obtener un circuito impreso mostró una buena resistencia
al desprendimiento.

EJEMPLO 25.

20. Se obtuvo un buen preparado siguiendo el procedimien-
to del ejemplo 24, pero utilizando 22,5 partes en lugar de 30,
de 3-fenoxi-2-hidroxi-propil-acrilato e incluyendo 7,5 partes de
glicidil-metacrilato.

EJEMPLO 26.

25. Se repitió el procedimiento del ejemplo 24, substi-
tuyéndose la mitad del 3-fenoxi-2-hidroxi-propil-acrilato por
una cantidad equimolar del metacrilato.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con las Prioridades Inglesas nºs. 6528/76 del 19-19-2-76 y nº 6575/76 del 19-2-76.

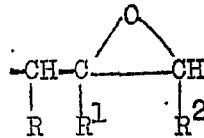
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
1. Un método para la preparación de materiales fibrosos reforzados, caracterizado porque en su realización comprende, en una primera fase, impregnar un material de refuerzo fibroso con una composición líquida que contiene una resina epoxídica, un compuesto fotopolimerizable, un agente de curado activado por calor para resinas epoxídicas y, de preferencia, un catalizador de fotopolimerización para el compuesto fotopolimerizable, y, en una segunda fase, en la ausencia de una sustancia que de lugar a un grado sustancial de polimerización fotoinducida mediante el consumo de grupos epoxídicos, epoxidar el material impregnado a radiación actínica de modo que la composición solidifique debido a la fotopolimerización de dicho compuesto fotopolimerizable mientras que la resina epoxídica permanece sustancialmente en el estado termofraguable.
 2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en una forma preferente de su realización la relación molar de resina epoxídica frente a compuesto fotopolimerizable está comprendida entre 1:10 y 10:1.
 3. Un método, de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en calidad de material de refuerzo se selecciona vidrio, boro, acero inoxidable, tungsteno, carburo de silicón, asbestos, una poliamida aromática



ca o carbón.

4. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización la resina epoxídica participante en el proceso contiene grupos de la fórmula

5.



10.

directamente enlazados 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 grupometílico, o R y R² juntos representan -CH₂CH₂-, en cuyo caso R¹ denota un átomo de hidrógeno.

15.

5. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado en su realización porque el compuesto fotopolimerizable que también participa en el proceso se fotopolimeriza a través de una reacción de cadena de radical libre.

20.

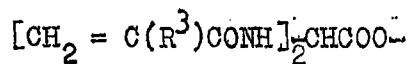
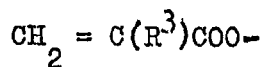
6. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en su realización, el compuesto fotopolimerizable también es del tipo que se fotopolimeriza mediante reacción de una molécula excitada del monómero con otra molécula del monómero.

25.

7. Un método, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque el compuesto fotopolimerizable tiene un enlace etilénico o, siempre que estén inconjugados, más de uno.

8. Un método, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque más selectivamente el com-

puesto fotopolimerizable es un 'ester acrílico que contiene, por lo menos, un grupo de la fórmula



5.

o



en donde R^3 es un átomo de hidrógeno, cloro o bromo, o un grupo hidrocarbúrico alquílico con 1 a 4 átomos de carbono,

10.

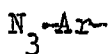
9. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, caracterizado porque el compuesto fotopolimerizable tiene, por lo menos, dos grupos que son azido, cumarina, estilbena, maleimida, piridinona, calcona, propenona, pentadienona o grupos de

15.

ácido acrílico que se sustituyen en su posición 3 por grupos que tienen insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con el doble enlace etilénico del grupo acrílico.

20.

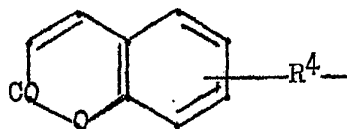
10. Un método, de conformidad con la reivindicación 9, caracterizado porque más selectivamente el compuesto fotopolimerizable contiene, por lo menos, dos grupos de la fórmula



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

25.

o

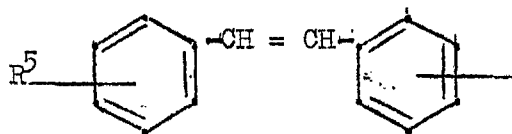


~~3~~

en donde R^4 es un átomo de oxígeno, un grupo carboniloxilico (-COO-), un grupo de sulfonilo o un grupo sulfoniloxilico,

o

5.

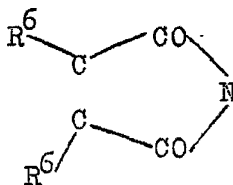


en donde R^5 es el radical, conteniendo hasta 8 átomos de carbono en total, de un anillo heterocíclico conteniendo nitrógeno pentagonal o hexagonal, fundido a un núcleo bencénico o naftalénico y enlazado a través de un átomo de carbono de dicho anillo heterocíclico contiguo a un heteroátomo de nitrógeno respectivo al núcleo bencénico indicado,

10.

15.

o

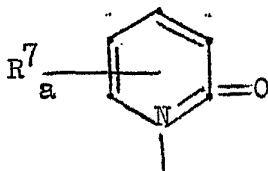


20.

en donde cada R^6 es un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, un átomo de cloro o un grupo fenílico,

o

25.

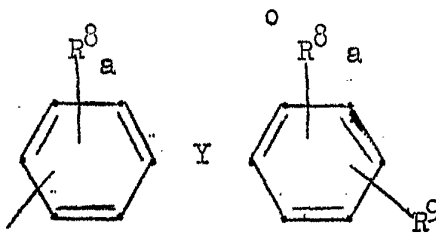


en donde

R^7 es un radical alifático o cicloalifático

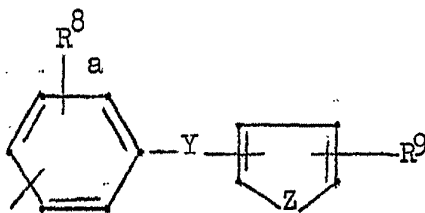
con 1 a 8 átomos de carbono, y
a es cero o un número entero de 1 a 4,

5.



o

10.



en donde

15.

cada R^8 es un átomo de halógeno, o un grupo de alquilo, cicloalquilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, alcoxilo, cicloalcoxilo, alquenoilo, cicloalquenoilo, carbocicloalcoxilo, carbocicloalquenoilo, conteniendo estos grupos orgánicos 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,

20.

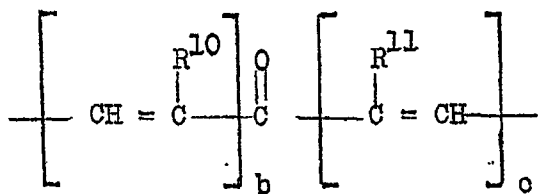
a tiene el significado antes indicado,

R^9 representa un enlace de valencia de un átomo de hidrógeno,

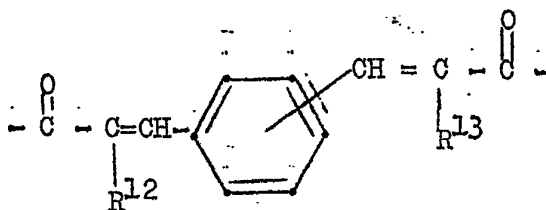
25.

y representa una cadena de átomos de carbono conteniendo en dicha cadena una agrupación de la

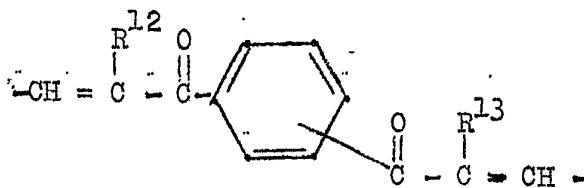
fórmula



5.



10.



15.

R^{10} y R^{11} son cada uno, individualmente, un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico o 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arílico, o R^{10} y R^{11} denotan, conjuntamente, una cadena polimetilénica de 2 a 4 grupos metilénicos,

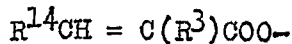
20.

R^{12} y R^{13} son cada uno un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono, o un grupo arílico,

b y c son cada uno cero, 1 o 2, con la salvedad de que ambos no sean cero, y

Z es un átomo de oxígeno o de azufre,

25.



en donde

R^{14} es un grupo alifático o aromático mononuclear, aralifático o heterocíclico que tiene insaturación etilénica o aromaticidad en conjugación con un doble enlace etilénico. mostrado, y

5.

R^3 tiene el significado antes indicado en la reivindicación 8.

11. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización, el agente de curado activado por calor que también participa en el proceso es un anhídrido de ácido policarboxílico, diclandiamida, un complejo de una amina con trifluoruro de boro o tricloruro de boro, un quelato de difluoruro de boro latente, una poliamina aromática o un imidazol.

15.

12. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización se utiliza preferentemente para la epoxidación en la segunda fase del proceso, una radiación actínica de longitud de onda de 200-600 nm.

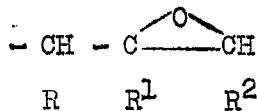
20.

13. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su forma práctica preferente de realización, el material reforzado se obtiene impregnando con la composición líquida en la primera fase material de refuerzo fibroso en forma de un haz continuo y enrollando el haz entorno de un formador mientras que se expone al propio tiempo el enrollado a radiación actínica, que comprende la segunda fase del proceso.

25.

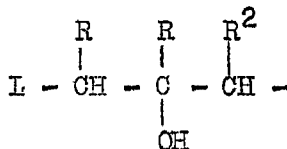
14. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en una variante de su realización el material de refuerzo se impregna también con una substancia doble-funcional que tiene en la misma molécula por lo menos un grupo 1,2-epoxídico y por lo menos un grupo disimilar a través del cual puede polimerizarse la substancia por medio de radiación actínica.

15. Un método, de conformidad con la reivindicación 14, caracterizado porque selectivamente la substancia doble-funcional contiene en la misma molécula por lo menos un grupo de la fórmula



15.

directamente enlazado a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre y, por lo menos, un grupo de la fórmula



20.

directamente enlazado a un átomo de oxígeno, nitrógeno, o azufre, en donde

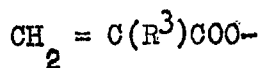
L es el radical monovalente fotopolimerizable de una substancia después de separación de un átomo de hidrógeno enlazada directamente a un átomo de oxígeno, nitrógeno o azufre, y

25.

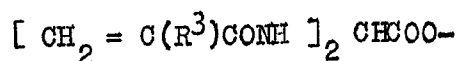
R, R¹ y R² tienen el significado indicado en la reivindicación 4.



16. Un método, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque más selectivamente L denota un grupo de la fórmula



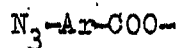
5.



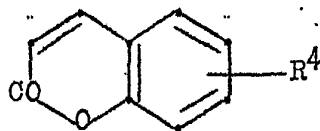
en donde R³ tiene el significado expuesto en la reivindicación 8.

10.

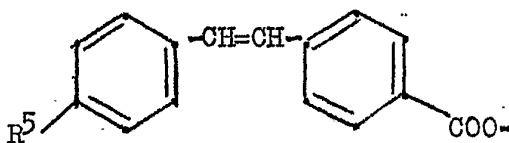
17. Un método, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque también más selectivamente L denota un grupo de la fórmula



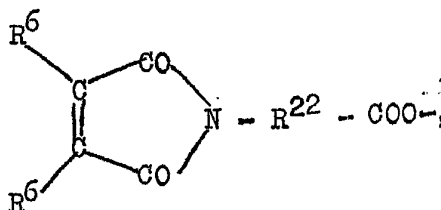
15.



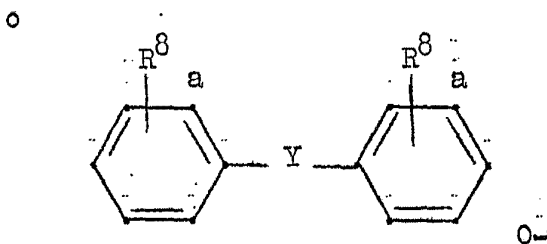
20.



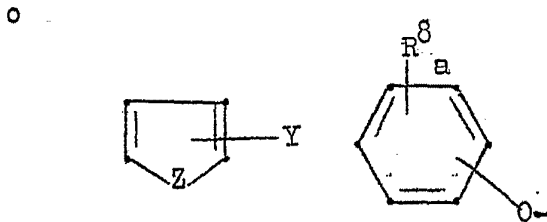
25.



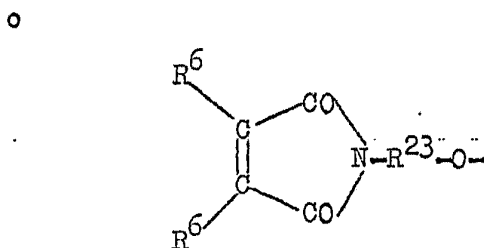
5.



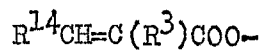
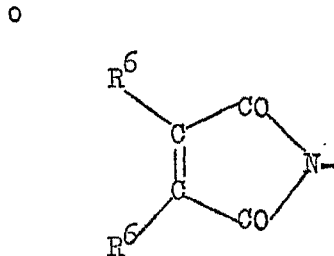
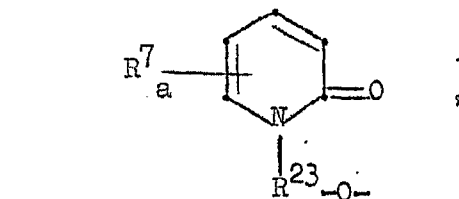
10.



15.



20.



en donde

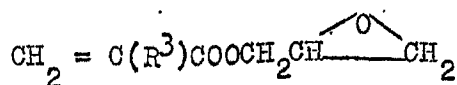
R³ tiene el significado expuesto en la reivindicación 8,

Ar, a, Y, Z, R⁴-R⁸ y R¹⁴ tienen el significado expuesto en la reivindicación 10,

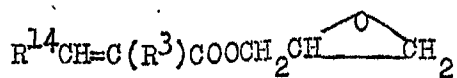
5. R²² denota el radical, conteniendo hasta 8 átomos de carbono, de un ácido aromático, alifático, o cicloalifático aminocarboxílico después de separación de un grupo amínico primario y un grupo de ácido carboxílico, y

10. R²³ denota el radical, de no mas de 8 átomos de carbono, de un aminoalcohol alifático o cicloalifático después de separación de un grupo amínico y un grupo hidroxílico alcohólico.

15. 18. Un método, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque preferentemente la sustancia doble-funcional tiene la fórmula

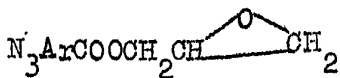


o

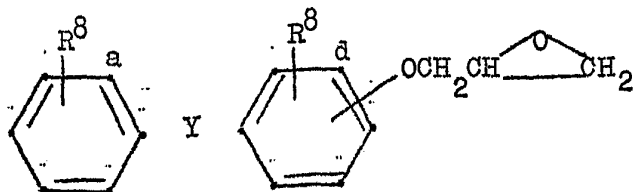


o

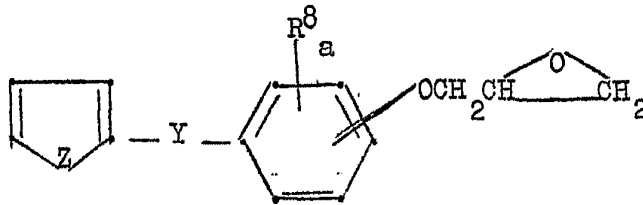
20.



o



25.



5. en donde

R^3 tiene el significado expuesto en la reivindicación 8 y

Ar, a, Y, Z, R^8 y R^{14} tienen, cada uno, el significado atribuido en la reivindicación 10.

10. 19. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en su realización participa de 0,1 a 20% en peso del catalizador de fotopolimerización, basado en el peso combinado del compuesto fotopolimerizable y, si se utiliza, la sustancia doble-funcional.

15. 20. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la resina epoxídica, el compuesto fotopolimerizable, el agente de curado activado por calor para resinas epoxídicas y el catalizador de fotopolimerización y, si se utiliza, la sustancia doble-funcional, constituyen, conjuntamente, del 20 al 80% en peso del material fibroso reforzado preparado.

20. 21. Un método para la fabricación de materiales fibrosos reforzados.

25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 63 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

456023

Madrid, a 18 Febrero 1977

p.a.

~~JAIME ISERN~~
~~p.p.~~

~~Firmado: JOSE F. NIETO~~

~~X~~