



248113

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS ENDURECIBLES A BASE DE COMPUESTOS EPÓXIDOS Y BF_3 ", a favor de la firma suiza CIBA SOCIÉTÉ ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de compuestos epóxidos y BF_3 .

5. Es sabido que pueden hacerse reaccionar compuestos 1,2-
-óxido, como el óxido de etileno, la epiclorhidrina o el 1,3-
- $\sqrt{2}$,3'-oxidopropil]-oxibenceno, con tetrahidrofurano en presencia de catalizadores de Friedel-Craft o BF_3 .

10. Como sea que el tetrahidrofurano se polimeriza consigo mismo en presencia de catalizadores de Friedel-Craft o trifluoruro de boro, no es posible con los procedimientos conocidos

248113



obtener productos endurecidos de modo homogéneo.

Además, la reacción de los epóxidos con el tetrahydrofurano transcurre tan tumultuosamente, que se presentan intensos recalentamientos locales y carbonización de la resina endurecida cuando la partida que se trata es abundante.

5.

Ahora bien, se ha descubierto en forma sorprendente que el tetrahydrofurano no se polimeriza consigo mismo en presencia de BF_3 si están presentes además pequeñas cantidades de agua o de bases nitrogenadas. En cambio, la presencia de estos compuestos no impide la reacción con compuestos que contengan grupos epóxidos, sino que meramente retarda la velocidad reaccional. Esto presenta a su vez la ventaja de que pueden evitarse más fácilmente los recalentamientos indeseados y la consiguiente afectación de las propiedades de los productos de la reacción.

10.

15.

El objeto del invento que se presenta está, por lo tanto, constituido por mezclas endurecibles a base de compuestos epóxidos, las cuales, calculadas con relación al peso molecular promedio, contienen n grupos epóxidos, siendo n un número entero o fraccionario mayor que 1, tetrahydrofurano y BF_3 , y las cuales mezclas se caracterizan por contener además pequeñas cantidades de agua y/o de bases nitrogenadas en calidad de moderadores, que con BF_3 son aptas para formar complejos estables.

20.

25.

El invento se refiere también a un procedimiento para la preparación de resinas endurecidas, por medio de la reacción de compuestos epóxidos que, calculados con relación al peso molecular promedio, contienen n grupos epóxidos, siendo n un número entero o fraccionario mayor que 1, con tetrahydrofurano en presencia de BF_3 , el cual procedimiento se caracte-

30.



248113

riza por agregar pequeñas cantidades de agua y/o bases nitrogenadas en calidad de moderadores, las cuales son aptas para formar con BF_3 complejos estables.

En concepto de compuestos epóxidos de la clase prece-

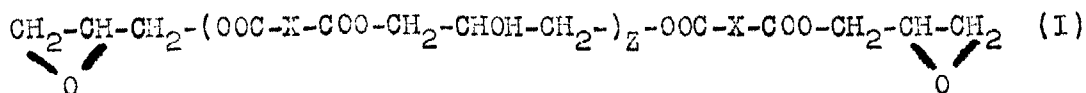
5. dentemente definida que se hacen reaccionar con tetrahidrofurano entran en consideración, por ejemplo: las diolefinas epoxidadas, dienos sencillos o cíclicos, como el óxido de butadieno, el 1,2,5,6-diepoxihexano y el 1,2,4,5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos no saturados diolefinicamente y epoxidados, como el metil-9,10,12,13-diepoxiestearato; el éster dimetílico del ácido 6,7,10,11-diepoxihexadecan-1,16-dicarboxílico; compuestos epoxidados con dos radicales de ciclohexenilo, como el dietilenglicol-bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) y el 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexancarboxilato. Además,
- 10.
15. los compuestos poliepóxidos básicos tales como los que se obtienen por transformación de diaminas aromáticas primarias o secundarias, como la anilina o el 4,4'-di-monometilamino-7-difenilmetano, con epiclorhidrina en presencia de álcali.

- También entran en consideración los ésteres poliglicídicos, como los que resultan de hacer reaccionar un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido oxálico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adipínico, el ácido pimélico, el ácido suberínico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico, el ácido isoftálico, el ácido tereftálico, el ácido 2,6-naftilendicarboxílico, el ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, el etilenglicol-bis-(p-carboxi-fenil)-éter, etc. Merecen mencionarse a guisa de ejemplo el diglicidiladipinato y el digli-
- 20.
- 25.
- 30.



248113

cidilftalato, así como el éster diglicidílico, que corresponden a la fórmula media



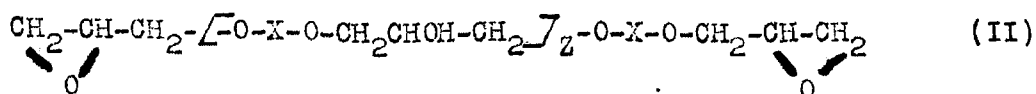
en la cual significan

X un radical hidrocarburo aromático, como un radical fenilo, y

Z un número pequeño entero o fraccionario.

También merecen consignarse los éteres poliglicidílicos tales como los que se obtienen por eterificación de un alcohol polivalente o de un polifenol polivalente con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el tristilenglicol, el propilenglicol-1,2, el propilenglicol-1,3, el butilenglicol-1,4, el pentandiol-1,5, el hexandiol-1,6, el hexantriol-2,4,6, la glicerina, y en particular

- 10. de polifenoles, como las novolacas de fenol o cresol, la resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dioxinaftalina, el bis- [4-oxifenil] -metano, el bis- [4-oxifenil] -metilfenilmetano, el bis- [4-oxifenil] -tolilmetano, el 4,4'-dioxidifenilo, la bis- [4-oxifenil] -sulfona y en particular,
- 15. el 2,2-bis- [4-oxifenil] -propano. Cabe mencionar el éter etilenglicoldiglicidílico y el éter resorcinoldiglicidílico, así como el éter diglicidílico, que corresponden a la fórmula media





2-8113 24M

mación del complejo, previamente, conteniendo ya el tetrahidrofurano la pequeña cantidad necesaria de agua o de base nitrogenada, por ejemplo 1% por lo menos y 2 a 5% de preferencia de H₂O, referido al tetrahidrofurano.

5. En calidad de moderadores pueden emplearse bases de nitrógeno aptas para formar complejos estables con el BF₃. En concepto de tales bases de nitrógeno entran en consideración, por ejemplo: amoníaco, etilamina, etilendiamina, monoetanolamina, piperidina, trietanolamina, urea, hexametilentetramina,
10. trimetilamina, piridina y en particular las aminas aromáticas, como la anilina, la toluidina y bases Schiff de dichas aminas. De preferencia se emplean como moderadores ya sea bases Schiff de las aminas aromáticas y los aldehídos aromáticos, como por ejemplo la base Schiff a base de anilina y benzaldehído, ya sea
15. agua, que con el BF₃ forman complejos estables. El trifluoruro bórico y el agua forman por ejemplo hidratos líquidos y estables como el BF₃.H₂O y el BF₃.2H₂O. Si se emplea agua como moderador, el endurecimiento a la temperatura ambiente transcurre en forma exotérmica. Si se emplean bases Schiff derivadas de aminas
20. aromáticas y aldehídos aromáticos, el endurecimiento transcurre en forma exotérmica solamente después de la aportación de calor, por ejemplo después de un breve calentamiento alrededor de los 60°C; en cambio, a la temperatura ambiente el endurecimiento sólo se realiza después de un largo almacenamiento y
25. sin desarrollo demostrable de calor, lo cual puede ser deseable en ciertos casos. Además de retardar la velocidad de copolimerización, la presencia de pequeñas cantidades de agua reprime la perniciosa coagulación que se presenta a menudo al mezclar el compuesto epóxido con una solución anhidra de BF₃ en tetra-
30. hidrofurano y que desemboca en un endurecimiento no homogéneo.

243113 250



- Por consiguiente puede resultar ventajoso el empleo mancomunado de agua y bases de nitrógeno en calidad de moderadores. La proporción recíproca de compuesto epóxido a tetrahidrofurano puede variar dentro de amplios límites. Para ciertas aplicaciones la cantidad de tetrahidrofurano puede ser muy pequeña y hallarse en el orden de magnitud necesario para la formación de complejos relativamente estables con BF_3 . Esto corresponde la mayoría de las veces, por ejemplo, a un exceso aproximadamente diez veces mayor de tetrahidrofurano sobre la cantidad estequiométrica necesaria para la formación del complejo. Los ensayos han demostrado que es conveniente emplear, por ejemplo, 5 partes por lo menos de una solución tal, compuesta a base de 10% de trifluoruro bórico en tetrahidrofurano, por 100 partes de un éter poliglicídico del 4,4'-dioxidifenildimetilmetano con un contenido epóxido de 4,03 equivalentes de epóxido por kg, es decir, 1,25 g de trifluoruro bórico por equivalente-gramo de grupos epóxidos.
- 5.
- 10.
- 15.

- Según una forma de realización preferida de este invento, se emplean mayores cantidades de tetrahidrofurano, con lo cual la proporción compuesto epóxido: tetrahidrofurano se mantiene entre 100 : 5 - 50 y, de preferencia, 100 : 10 - 30. Convenientemente se emplea por equivalente epóxido del compuesto epóxido 1 mol de tetrahidrofurano a lo sumo.
- 20.

- La cantidad del agua o la base de nitrógeno empleada como moderador puede fluctuar también dentro de ciertos límites. Resultan ya eficaces cantidades menores a las necesarias estequiométricamente para formar el complejo 1:1 con el BF_3 .
- 25.

- En la combinación trifluoruro bórico - agua empleada de preferencia, se utiliza convenientemente por 1 parte en peso de trifluoruro bórico unas 0,2 por lo menos, y de preferencia 0,5 a 3, partes en peso de agua.
- 30.

248113



Las mezclas endurecibles a que se refiere este invento pueden contener además plastificantes o diluentes inertes apropiados. La adición de plastificantes, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, fosfato de tricresilo o fosfito de tri-
5. fenilo, de masas endurecidas más blandas, elásticas y flexibles. Pueden emplearse también al mismo tiempo con ventaja, según las propiedades que se desean para la resina endurecida, agentes diluentes o modificantes activos que, por la acción del BF_3 , reaccionan con la resina epóxida y participan en la reac-
10. ción de endurecimiento; por ejemplo, compuestos polimerizables no saturados etilénicamente, como el estirolo, o compuestos monoepóxidos, como el anhídrido glicérico de cresilo; además pueden incorporarse por la acción del trifluoruro bórico asimismo compuestos monofuncionales y más ventajosamente poli-
15. funcionales que contienen grupos hidróxilos, grupos ceto, grupos aldehidos, grupos carboxilos, etc., como por ejemplo alcoholes bi- o plurivalentes, poliglicoles, poliésteres con grupos terminales hidroxilos o carboxilos.

Entra además en el cuadro del invento que aquí se presenta emplear al mismo tiempo, en las masas que se han indi-
20. cado, los aditivos usuales, como aceleradores, tal cual el óxido de estirolo o los peróxidos orgánicos, pigmentos, extensores o diluentes y cargas de relleno. En calidad de extensores y cargas de relleno pueden emplearse, por ejemplo, asfalto,
25. bitumen, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, caolín o ácidos silícicos finamente distribuidos (AEROSIL) o polvo de aluminio. Para ello puede por ejemplo elaborarse una pasta endurecible con una solución del complejo a base de BF_3 y agua o base nitrogenada en tetrahidrofurano y la materia inorgánica
30. de relleno y mezclar dicha pasta poco antes del uso con la resina epóxida o con una mezcla de resina epóxida y tetrahidro-



249113

24

furano.

Las mezclas a que se refiere este invento pueden servir para la preparación de adhesivos, resinas para laminados, recubrimientos de lacas, resinas moldeables y masas para prensar que se endurezcan rápidamente.

5.

Las mezclas de acuerdo con este invento que contienen además pigmentos y cargas de relleno de toda clase, como ácidos silícicos finamente distribuidos, así como plastificantes, se prestan excelentemente para masas de relleno y a la espátula.

10.

E J E M P L O 1.

Se introducen en 35 g de agua, con refrigeración por hielo, 67,8 g de gas trifluoruro bórico. 15,3 g del dihidrato de trifluoruro bórico que se ha formado y que contiene 10 g de trifluoruro bórico se completan hasta 100 cc con tetrahydrofurano. La solución obtenida de complejo trifluoruro bórico-agua-tetrahydrofurano permanece límpida y se conserva indefinidamente. No se presenta ninguna polimerización del tetrahydrofurano.

15.

5 g de esta solución y 15 g de tetrahydrofurano se mezclan con 100 g de una resina epóxida líquida con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes epóxidos por kg y preparada de manera conocida por la condensación alcalina de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epiclorhidrina. La mezcla se endurece a 20°C al cabo de 3 minutos, con desarrollo de calor.

20.

25.

El cuerpo moldeable sólido que resulta tiene las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión por impacto	16 cmkg/cm ²
Resistencia a la dobladura	6,4 kg/mm ²
Valor Marten	56°C
Absorción de agua	0,35%

30.

Un cuerpo moldeable (60 x 10 x 3 mm) que se calienta



248113

a 100°C durante 72 horas, pierde 0,4% de su peso inicial.

EJEMPLO 2.

- 100 g de la resina epóxida líquida empleada en el Ejemplo 1 se mezclan con 5 g de ftalato de dibutilo y 30 g de tetra-
5. hidrofurano y esta mezcla flúida se emplea como componente de resina para pulverizar por medio de una pistola rociadora de dos componentes sobre una chapa de aluminio mordentada, junto con 5 g de la solución empleada en el Ejemplo 1, a base de complejo trifluoruro bórico - agua - tetrahidrofurano, en calidad
10. de componente endurecedor. A 20°C, al cabo de 7 minutos se obtiene una película de laca seca hasta polvo. La película de laca originada tiene un valor Erichson de 6,3 mm. La película de laca no muestra ninguna alteración al cabo de 2 horas de actuar sobre ella ácido clorhídrico concentrado o lejía de sosa al 10%.
15. Si con la pistola rociadora de dos componentes se pulveriza la mezcla resina-endurecedor antes indicada sobre un tejido de fibra de vidrio, éste se deja elaborar en la forma acostumbrada para convertirse en un laminado de fibra de vidrio que presenta buena resistencia a la flexión por impacto y a la
20. dobladura.

EJEMPLO 3.

- Se juntan 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 y 15 g de tetrahidrofurano con una mezcla compuesta de
25. 0,5 g de trifluoruro bórico, 1,0 g de agua y 5 g de tetrahidrofurano. La duración del endurecimiento es de 10 minutos a 20°C. La mezcla puede emplearse como laca y aplicada sobre una chapa de aluminio pulida y desengrasada da, al cabo de 10 a 15 minutos a la temperatura ambiente, una capa de laca endurecida, seca hasta polvo, que presenta buena flexibilidad y adherencia y
30. resulta insoluble en los disolventes orgánicos.



248113

EJEMPLO 4.

5. Se disuelven en 100 g de tetrahidrofurano 10 g de un complejo trifluoruro bórico - anilina. Se mezclan 20 g de esta solución con 95 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 y 5 g de anhídrido glicérico de butilo. La mezcla flúida obtenida se endurece durante 12 horas a 60°C en un molde cerrado. El cuerpo de moldeo endurecido (60 x 10 x 3 mm) pierde en el calentamiento durante 90 horas a 100°C 1,52% de su peso inicial.

10. EJEMPLO 5.

15. Se juntan 100 g de la resina epóxida líquida empleada, en el Ejemplo 1 con 7 g de una solución de endurecedor BF₃ al 8%, cuya preparación se describe más abajo, y se mezcla bien. Al cabo de 24 horas está la mezcla gelificada en forma muy viscosa. Si a continuación se endurece durante 3 horas a 110°C, se obtiene un cuerpo moldeado de las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión por impacto	3,7 cmkg/cm ²
Resistencia a la dobladura	4,8 kg/mm ²
Absorción de agua fría (4 días a 20°C)	0,25%
Valor Marten (DIN)	89°C

20. La solución de endurecedor BF₃ se obtiene como sigue:
Se disuelven 10 g de benzalanilina en 36 cc (35 g) de una solución a 10 volúmenes % de BF₃ y tetrahidrofurano, en la cual el BF₃ se halla presente en forma de dihidrato de BF₃.

25. EJEMPLO 6.

30. En 100 g de la resina epóxida líquida empleada en el Ejemplo 1 se disuelven 2,66 g de benzalanilina. Agregando 5,0 cc de una solución a 10 volúmenes % de BF₃ y endurecedor, cuya composición se describe más abajo, se obtiene una masa colable que en el espacio de 24 horas se vuelve muy viscosa y después

24 M

248113



de un tratamiento térmico a 110°C durante 20 minutos queda endurecida. Un cuerpo de moldeo presenta las siguientes propiedades:

- Resistencia a la flexión por impacto 13,7 cmkg/cm²
- Resistencia a la dobladura 12,6 kg/mm²
- 5. Absorción de agua fría (4 días a 20°C) 0,16%
- Valor Marten (DIN) 60°C

La solución endurecida de BF₃ se obtiene diluyendo 15,4 g de dihidrato de BF₃ (65% de BF₃) con tetrahidrofurano hasta 100 cc.

10. EJEMPLO 7.

Se juntan con 20 g de tetrahidrofurano 100 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 y se tratan mezclando el todo con 7,5 g del endurecedor de BF₃ al 8% descrito en el Ejemplo 5. Se obtienen cuerpos de moldeo que al cabo de un

- 15. tiempo de endurecimiento de 30 minutos a temperatura hasta 60°C (reacción exotérmica) presenta las siguientes propiedades:

- Resistencia a la flexión por impacto > 25,0 cmkg/cm²
- Resistencia a la dobladura 0,54 kg/mm²

(ninguna rotura en la flexión máxima)

- 20. Absorción de agua fría (4 días a 20°C) 0,38%
- Valor Marten (DIN) < 20°C no medible.

Si el endurecimiento se efectúa solamente a la temperatura ambiente, con exclusión de atemperamento térmico, el cuerpo de moldeo presenta las siguientes propiedades después de un período de endurecimiento de 1 mes:

- 25. Resistencia a la flexión por impacto > 25,6 cmkg/cm²
- Resistencia a la dobladura 0,17 kg/mm²

(ninguna rotura en la flexión máxima)

- Absorción de agua fría (4 días a 20°C) 0,43%
- 30. Valor Marten (DIN) < 20°C no medible.



248113 71W

EJEMPLO 8.

5. Se calientan durante 4 minutos de 20°C a 135°C 75 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1 junto con 4,5 g de un complejo de trifluoruro bórico y monoetilamina, de modo que el endurecedor se disuelva con limpidez. Inmediatamente se refrigera a 30°C se agregan, agitando bien, 25 g de tetrahidrofurano.

10. A continuación se coloca la mezcla en una autoclave y se calienta a 150°C durante 14 horas. Se obtiene un polímero de dureza rejable, con tono amarillento, que calentado en vacío (20 mm de Hg) a 100°C durante 23 horas pierde el 7% de su peso inicial.

15. Si se somete a las condiciones anteriores tetrahidrofurano (25 g) solo con el complejo BF_3 -monoetilamina (1,125 g), no se presenta ninguna polimerización.

EJEMPLO 9.

20. Se calientan a 120°C 80 g de la resina epóxida empleada en el Ejemplo 1, con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes de epóxido por kg de resina, junto con 20 g de una resina epóxida preparada por condensación alcalina de epíclorhidrina y 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y con un contenido de epóxido de 3,8 equivalentes de epóxido por kg y se disuelven en esta masa 5 g de un producto de condensación a base de 1 mol de alcohol octadecílico y unos 35 moles de óxido de etileno.

25. A continuación se deja enfriar hasta 60°C y se agregan, agitando bien, 15 g de agua destilada. Se forma inmediatamente una emulsión estable a la temperatura ambiente, la cual posee consistencia pastosa.

30. 20 g de esta mezcla se tratan con 2,0 cc de una solución a 10 volúmenes % de BF_3 y endurecedor, que se obtiene diluyen-



248113

do 15,4 g de dihidrato de BF_3 (65% de BF_3) con tetrahidrofurano hasta 100 cc.

5. A continuación se extiende la pasta de emulsión catalizada sobre una placa de vidrio, en capa tenue, y se deja secar. El recubrimiento así producido se endurece a la temperatura ambiente en el curso de 45 minutos, haciéndose de paso la observación de que el endurecimiento se inicia en primer lugar allí donde se evapora el agua, es decir, la mezcla se endurece en primer lugar a partir de la superficie. Esto obliga a no hacer demasiado gruesa la capa de recubrimiento aplicada, ya que de lo contrario el agua de la capa inferior no alcanza a evaporarse dentro del plazo útil.

10. A 50°C , el endurecimiento se lleva a cabo en el curso de 15 minutos. La aptitud de empleo de la mezcla catalizada dura unas 5 horas a la temperatura ambiente.

E J E M P L O 10.

20. Se mezclan 100 g de éter 1,4-butandiol diglicídico con 300 g de sulfato de bario y 6 g de la solución empleada en el Ejemplo 1, hecha a base de un complejo de trifluoruro bórico - agua - tetrahidrofurano, y se aplica esta masa en capa tenue sobre una chapa de aluminio. A la temperatura ambiente, la película queda seca hasta polvo al cabo de 30 minutos. La película se conserva bien después de una inmersión de 24 horas en lejía de sosa al 30% y resguarda perfectamente el aluminio de la corrosión.

E J E M P L O 11.

30. Se diluyen con 10 g de tetrahidrofurano 100 g de un éter pastoso de fenol-novolaca-poliglicídilo, preparado a base de 1 mol de fenol, 1/2 mol de formaldehído y 3 moles de epiclorhidrina. Esta mezcla moldeable se mezcla con una solución de



24 M

248113

endurecedor, compuesta de 4 g de un complejo BF_3 -anilina, 5 g de alcohol tetrahidrofurfurílico y 5 g de tetrahidrofurano. Al cabo de 12 horas a la temperatura ambiente la masa ha empezado a endurecerse. Para el endurecimiento completo se calienta el

5. cuerpo moldeable durante 12 horas a 120°C . En el curso del endurecimiento posterior no hay indicios de ninguna pérdida de peso. La dureza Shore del cuerpo de moldeo obtenido es de 98.

E J E M P L O 12.

Se tratan con 0,6 del complejo de BF_3 -agua-tetrahidrofurano descrito en el Ejemplo 10 g de éster diglicídico del ácido ftálico (METALLON K de la casa Henkel). Con la mezcla obtenida de resina y endurecedor se pegan unas tiras de aluminio. Al cabo de una hora de endurecimiento a 50°C , la parte pegada presenta una resistencia al cizallamiento por tracción de $1,2 \text{ kg/mm}^2$.

15.

E J E M P L O 13.

100 g de carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano ("EP 201" de la casa Unión Carbide Chemical Company) se mezclan con 200 g de polvo de cuerno y se enfrían a 10°C . A continuación se mezclan a esto una solución compuesta de 4 g de un complejo de BF_3 -anilina y 16 g de tetrahidrofurano. Al cabo de 1 minuto la mezcla se endurece y se forma un cuerpo de moldeo con una dureza Shore de 98.

20.

La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.

25.

30.



N O T A

248113

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas números 57 477 del 25 de Marzo de 1958 y 69 560 del 13 de Febrero de 1959, existiendo en ambas unidad de invención:

5. 1. Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de compuestos epóxidos y BF_3 , las cuales contienen, con relación al peso molecular promedio, n grupos epóxidos, siendo n un número entero o fraccionario mayor que 1, tetrahidrofurano y trifluoruro bórico, las cuales mezclas se caracterizan por el hecho de contener además, en calidad de moderadores, pequeñas cantidades de agua y/o de bases nitrogenadas que son aptas para formar con BF_3 complejos estables.
10. 2. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de contener complejos estables a base de trifluoruro bórico y agua o aminas aromáticas, respectivamente bases Schiff derivadas de aminas aromáticas y aldehídos aromáticos.
15. 3. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de contener por cada 100 partes en peso de compuesto epóxido 5 a 50 partes en peso de tetrahidrofurano.
20. 4. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de contener por cada 100 partes en peso de compuesto epóxido 10 a 30 partes en peso



248113

de tetrahidrofurano.

5. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de contener por equivalente epóxido del compuesto epóxido 1 mol de tetrahidrofurano a lo sumo.
6. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho de contener por cada parte en peso de BF_3 0,2 partes en peso de agua por lo menos.
7. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por el hecho de contener por cada parte en peso de BF_3 0,5 a 3,0 partes en peso de agua.
8. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por el hecho de contener en concepto de compuestos epóxidos éteres poliglicídílicos de fenoles polivalentes.
9. Procedimiento para la preparación de resinas endurecidas por transformación de compuestos epóxidos, que con relación al peso molecular promedio contienen n grupos epóxidos, siendo n un número entero o fraccionario mayor que 1, con tetrahidrofurano y en presencia de BF_3 , caracterizado por el hecho de agregar en calidad de moderadores pequeñas cantidades de agua y/o bases nitrogenadas, las cuales son aptas con el BF_3 para formar complejos estables.
10. Procedimiento en conformidad con la reivindicación 9, caracterizado por el hecho de efectuar la transformación en presencia de complejos estables a base de trifluoruro bórico y agua o aminas aromáticas, respectivamente bases Schiff derivadas de aminas aromáticas y aldehidos aromáticos.
11. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar

248113



100 partes en peso de compuesto epóxido con 5 a 50 partes en peso de tetrahidrofurano.

5. 12. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 a 11, caracterizado por el hecho de hacer reaccionar 100 partes en peso de compuesto epóxido con 10 a 30 partes en peso de tetrahidrofurano.

10. 13. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 a 12, caracterizado por el hecho de emplear por cada equivalente epóxido del compuesto epóxido, 1 mol de tetrahidrofurano a lo sumo.

14. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 a 13, caracterizado por el hecho de emplear por cada parte en peso de BF_3 , 0,2 partes en peso de agua por lo menos.

15. 15. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por el hecho de emplear por cada parte en peso de BF_3 , 0,5 a 3,0 partes en peso de agua.

20. 16. Procedimiento en conformidad con las reivindicaciones 9 a 15, caracterizado por el hecho de emplear en concepto de compuestos epóxidos poliéteres glicidílicos de fenoles polivalentes.

25. 17. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8 en el que los preparados por medio del endurecimiento de mezclas según se ha indicado son aptos para cuerpos para moldeo, piezas prensadas, capas o recubrimientos en laca o barniz, laminados y masas para trabajar a espátula.

18. Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de compuestos epóxidos y BF_3 .

30. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de dieciocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 24 de Marzo de 1959.

CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

p. a.