



CASE 4002/E

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

248266

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS ENDURECIBLES A BASE DE COMPUESTOS EPOXIDICOS Y ETHERES O TIOETHERES CICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es conocido polimerizar tetrahidrofurano en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, o BF_3 , consigo mismo.

Como se desprende de Publication Board Report N° 717, página 1060, en cambio, no se ha logrado hasta el presente,

5. polimerizar derivados del tetrahidrofurano.

Ahora bien, se ha encontrado sorprendentemente que tetrahidrofuranos substituídos, además furano, tiofeno, así como sus productos de substitución, pueden ser transpuestos en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, o fluorboratos metálicos,

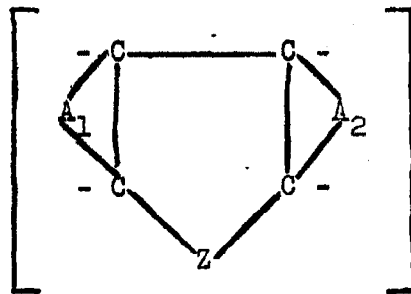
10. cos, o BF_3 , con resinas epoxídicas.

20M



Por lo tanto, constituyen objeto de la presente invención mezclas endurecibles que se caracterizan por un contenido en compuestos epoxídicos que, calculados sobre el peso molecular medio, contienen n grupos de epóxido, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, además éteres o tioéteres cíclicos de fórmula

5.



-R₁
 -R₂
 -R₃
 -R₄

(I)

en la que significan

R₁, R₂, R₃ y R₄: átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, a cuyo efecto

10.

R₁ y R₂, o bien R₃ y R₄, juntamente también pueden ser eslabones de un sistema de anillo, simbolizando

A₁ cada vez dos átomos de hidrógeno, o sustituyentes monovalentes, o cada vez un enlace C-C.

15.

A₂ cada vez un sustituyente monovalente y un átomo de hidrógeno, o cada vez dos sustituyentes monovalentes, o cada vez un enlace C-C, y

20.

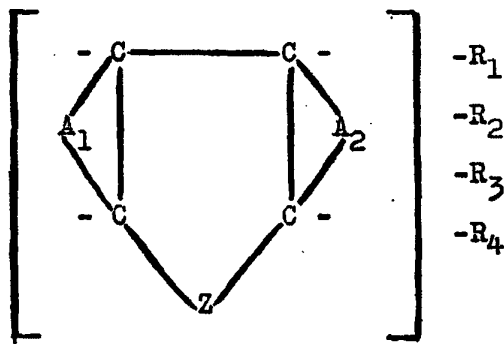
Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, con la medida que en la molécula el grupo de éter o bien tioéter cíclico con 5 eslabones de anillo sólo ocurre una vez, así como en catalizadores Friedel-Crafts, o fluoboratos



248266

metálicos, o BF_3 .

- El invento, además se refiere a un procedimiento para la preparación de nuevas resinas endurecidas que se caracterizan porque se transponen compuestos epoxídicos que, calculados sobre el peso molecular medio, contienen n grupos epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, con éteres o tioéteres cíclicos de fórmula



en la que significan

10. R_1 , R_2 , R_3 y R_4 átomos de hidrógeno, o sustituyentes monovalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, a cuyo efecto
- R_1 y R_2 , o bien R_3 y R_4 , juntamente pueden ser, asimismo, eslabones de un sistema de anillo, simbolizando
15. A_1 cada vez dos átomos de hidrógeno, o cada vez un enlace C-C,
- A_2 cada vez un sustituyente monovalente y un átomo de hidrógeno, o cada vez dos sustituyentes monovalentes, o cada vez un enlace C-C, y
20. Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, con la medida de que en la molécula el grupo de éter, o bien de tioéter cíclico con 5 eslabones de anillo, solo ocurre una vez,



en presencia de catalizadores Friedel-Crafts, o fluoboratos metálicos, o BF_3 .

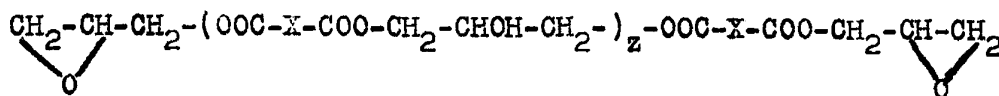
Como compuestos de epóxido de la naturaleza antes definida que pueden ser transpuestos con los éteres o tioéteres cíclicos, entran en consideración, por ejemplo:

5. Dioléfinas epoxidadas, dienos o dienos cíclicos, como dióxido de butadieno, 1,2,5,6-diepoxihexano y 1,2,4,5-diepoxiciclohexano; ésteres carboxílicos epoxidados diolefinicamente no saturados en la diolefina, como el 9,10,12,13-diepoxiestearato de metilo; el éster dimetílico del ácido 6,7,10,11-diepoxi-hexadecan-1,16-dicarboxílico; compuestos epoxidados con dos radicales ciclohexenilo, como el bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) dietilenglicólico y el 3,4-epoxiciclohexancarboxilato de epoxiciclohexilmetilo. Además compuestos polie
10. poxídicos básicos, como son obtenidos por transposición de diaminas aromáticas primarias o secundarias, como el anilino o 4,4'-di-[monometilamino]-difenilmetano, con epiclorhidrina en presencia de álcali.

- Además entran en consideración ésteres poliglicídlicos, como son accesibles por transposición de un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres se pueden derivar de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico y, particularmente, de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftilen-dicarboxílico, ácido difenil-o,o'-dicarboxílico, éter etilenglicol-bis-(p-carboxifenílico), y otros. Se cita por ejemplo el adipinato de diglicídilo y el ftalato de diglicídilo, así como ésteres diglicídlicos que corresponden a la fórmula media
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

248266

23M

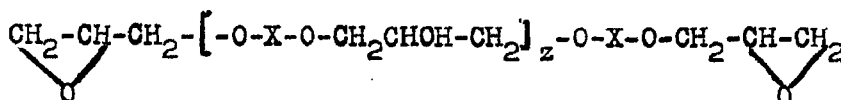


en la que significan

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

z un número pequeño, entero o quebrado.

5. Además entran en consideración los éteres poliglicídicos como son accesibles por eterificación de un alcohol polivalente, polifenol, con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol-1,2, propilenglicol-1,3, butilenglicol-1,4, pentandiol-1,5, hexandiol-1,6, hexantriol-2,4,6, glicerina y, particularmente de polifenoles, como fenol- o cresolnovolacas, resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dioxinaftalina, bis-[4-oxifenil]-metano, bis-[4-oxifenil]-metilfenilmetano, 15. bis-[4-oxifenil]-tolilmetano, 4,4'-dioxidifenilo, bis-[4-oxifenil]-sulfona y particularmente de 2,2-bis-[4-oxifenil]-propano. Se citan éter etilenglicoldiglicídico y éter resorcindiglicídico, así como éteres diglicídicos que corresponden a la fórmula de término medio



20. en la que significan

X un radical aromático, y

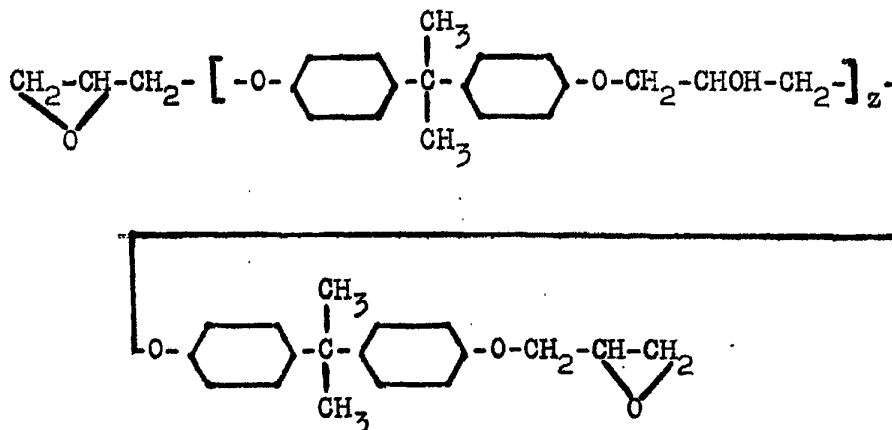
z un número pequeño, entero o quebrado.

Resultan particularmente apropiadas las epoxirresinas líquidas a temperatura ambiente, por ejemplo aquéllas a base

- 6 - 248266



de 4,4'-dioxidifenil-dimetilmetano que presentan un contenido epóxido de unos 3,8 a 5,8-equivalentes de epóxido por kg. Tales resinas epoxídicas corresponden por ejemplo a la fórmula de por término medio



5. en la que z significa un número pequeño, entero o quebrado, por ejemplo entre 0 y 2.

Pero se pueden utilizar, asimismo, fusiones o soluciones de epoxirresinas sólidas.

10. Como éteres o tioéteres cíclicos de fórmula (I) entran en consideración tiofeno, furano, además derivados del tiofeno, tetrahidrotiofeno, furano, dihidrofurano y, particularmente del tetrahidrofurano.

15. Como radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 en la fórmula (I) entran en cuenta, además de átomos de hidrógeno, substituyentes monovalentes, como por ejemplo un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo nitro o, particularmente, radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos que pueden estar substituídos por grupos funcionales o interrumpidos por heteroátomos. En tanto que A_1 y/o A_2 simbolizan substituyentes, su significado es el mismo que el para R_1 , R_2 , R_3 o R_4 .

Entre los derivados del tiofeno se citan:

248266



- 2-metiltiofeno, 2,3-dimetiltiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, 2-etil-tiofeno, 2,3,4-trimetiltiofeno, 2-butil-tiofeno, 2,5-di-(butilo terciario)-tiofeno, 2-octilo terciario-tiofeno, 2-viniltiofeno, 2,3-benzotiofeno, 2-fenil-tiofeno,
5. 2-metil-4-feniltiofeno, 2-benciltiofeno, dibenzotiofeno, benzhidril-tiofeno, 2-clorotiofeno, 2,5-diclorotiofeno, 2,3,5-triclorotiofeno, 2,3,4,5-tetraclorotiofeno, 2-clorometiltiofeno, 2,5-dinitrotiofeno, 2-alcohol tenílico, 2-tiofenaldehído, 2-acetiltiofeno, ácido 2-tiofencarboxílico, etiléster 2-tiofencarboxílico, ácido 5-cloro-2-tiofencarboxílico, ácido 5-metil-2-tiofencarboxílico, cianuro de 2-tienilo, ácido beta- α -tienil-acrílico. Entre los derivados del tetrahidrotiofeno se citan el 2-metil-tetrahidrotiofeno y el 2,2,3,4,5,5-hexaclorotiolano.
- 10.
15. Entre los derivados del furano se citan:
- 2-metilfurano, 3-metilfurano, 2,3-dimetilfurano; 2,4-dimetilfurano, 2,5-dimetilfurano, 2-etilfurano, 3-etilfurano, 2-propilfurano, 3-isopropilfurano, 2,3,4-trimetilfurano, 2-butilfurano, 2,5-dietilfurano, tetrametilfurano,
20. 2-vinil-furano. 2,3-benzofurano (cumarona), metilcumarona, dimetilcumarona, trimetilcumarona, 2-fenilfurano, 3-fenilfurano, 2-bencilfurano, bencilfurfurilo, alfa-naftofurano, beta-naftofurano. dibencenfurano, benzhidrilfurano, 2,3,4-triclorofurano, cloruro de furfurilo, bromuro de furfurilo, nitrofurano, alcohol furfurílico, éter metilfurfurílico, éter propilfurfurílico, acetato de furfurilo, benzoato de furfurilo, furfuriléster carbamídico, 2-acetilfurano, furfurol, ácido 2-furancarboxílico (ácido piromúxico), metiléster piromúxico, feniléster piromúxico, cianuro de 2-furilo, ácido 2-
- 25.
30. -furilacético, ácido furfurilacético, ácido beta- α -furil-

-8-

248266



-acrílico.

Entre los derivados del dihidrofurano se citan:

- 2-metil-4,5-dihidrofurano, 2-etil-2,5-dihidrofurano, 2-metil-5-etil-2,3-dihidrofurano, 2,2,5,5-tetrametil-2,5-dihidrofurano.

Entre los derivados utilizados preferentemente del tetrahidrofurano se indican:

- 2-metiltetrahidrofurano, 2,2-dimetiltetrahidrofurano, 2,5-dimetiltetrahidrofurano, 2,2,4,4-tetrametiltetrahidrofurano, 2,2,5,5-tetrametiltetrahidrofurano, 2,5-dimetil-2-isopropiltetrahidrofurano, 2,5-dimetil-2,5-dietiltetrahidrofurano, 2,5-difeniltetrahidrofurano, cloruro de tetrahidrofurfurilo, bromuro de tetrahidrofurfurilo, alcohol tetrahidrofurfurílico, acetato de tetrahidrofurfurilo, butirato de tetrahidrofurfurilo, benzoato de tetrahidrofurfurilo, alcohol tetrahidrofurfurilalílico, tetrahidrofurfurol, tetrahidrofurfurilacetona, ácido tetrahidrofurancarboxílico-2, ácido tetrahidrofurandicarboxílico-2,5, 1,4-epoxiciclohexano.

- Como catalizadores Friedel-Crafts se citan $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $SbCl_3$ y $SnCl_4$; como fluoboratos metálicos, los fluoboratos de cinc, estaño, plomo, hierro, níquel, cobre, cobalto, magnesio, cadmio, mercurio, calcio, estroncio, bario y aluminio. Preferentemente se utilizan los catalizadores siguientes: BF_3 , $SnCl_4$, $SbCl_5$, fluoborato de cinc, estaño, plomo, hierro, níquel. Los catalizadores pueden ser adicionados a las mezclas como tales; también pueden ser transformados previamente en sus complejos. Como formadores de complejo pueden servir agua, alcoholes, éteres, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos carboxílicos, aminas, amidas, sulfuros, etc. Como formadores de complejo se puede recurrir, por ejemplo



2
248266

- plo, a los éteres o tioéteres cíclicos de fórmula (I), pero son utilizables en su lugar también otros éteres o tioéteres cíclicos, como por ejemplo tetrahidrofurano. La producción de los complejos entonces puede tener lugar por simple diso-
5. lución de los catalizadores Friedel-Crafts, o bien BF_3 , en un exceso del éter, o bien tioéter cíclico.
- El trifluoruro de boro es utilizado ventajosamente en forma de sus complejos estables con agua o bases de nitrógeno. Se pueden preparar por ejemplo primero los complejos estables con agua o bases de nitrógeno. Estos complejos pueden ser diluídos con el éter cíclico, originándose al efecto soluciones estables que no polimerizan, las cuales poco antes del uso son mezcladas con el compuesto epoxídico. Pero también se puede disolver el BF_3 primero en un exceso más allá de la cantidad estequiométrica del éter o tioéter cíclico necesaria para la formación del complejo que ya contiene la reducida cantidad necesaria de la base de nitrógeno o de agua, vg. por lo menos 1% y, convenientemente 2 a 5% de H_2O , calculado sobre el éter, o bien tioéter. La presencia de tales formadores de complejo retarda algo la rapidez del endurecimiento, lo cual a veces puede ser deseable.
10. Como tales moderadores pueden utilizarse bases de nitrógeno que son aptos para formar con BF_3 complejos estables, como por ejemplo amoníaco, etilamina, etilendiamina, monoetanol-amina, piperidina, trietanolamina, urea, hexametilentetramina, trimetilamina, piridina, y particularmente, aminas aromáticas, como anilina, toluidina y bases de Schiff de tales aminas. Preferentemente se utiliza como moderador, ya sea bases de Schiff a base de aminas aromáticas, vg. la base de Schiff de anilina y benzaldehído o agua, juntamente con tri-
15. 20. 25. 30.



- fluoruro de boro. Trifluoruro de boro y agua forman por ejemplo hidratos líquidos estables, como $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Al emplear agua como moderador el endurecimiento presenta a temperatura ambiente aun transcurso exotérmico.
5. Con empleo de las bases de Schiff de aminas aromáticas y aldehidos aromáticos, por regla general el endurecimiento transcurre de modo exotérmico sólo con introducción de calor, por ejemplo después de un breve calentamiento a unos 60°C ; en cambio tiene lugar el endurecimiento a temperatura ambiente solamente después de un almacenamiento prolongado y sin desarrollo de calor que pueda comprobarse. Aparte del efecto retardador en la velocidad reaccional, la presencia de cantidades reducidas de agua suprime además la coagulación que estorba, manifestándose ocasionalmente al
10. mezclar el compuesto epoxídico con una solución anhidra del BF_3 en el éter, o bien tioéter cíclico, lo que conduce a un endurecimiento no homogéneo. Por esta razón puede ser ventajoso utilizar agua y bases de nitrógeno juntamente como moderadores.
- 15.
20. La proporción cuantitativa recíproca de compuesto epoxídico al éter o tioéter cíclico de fórmula (I) puede ser variada dentro de amplios límites. Para ciertas aplicaciones la cantidad de este éter o tioéter cíclico puede ser sólo reducida y estar situada en aquel orden de magnitud que es necesario para la formación de complejos relativamente estables con el catalizador Friedel-Crafts o bien BF_3 . Esto corresponde, con el trifluoruro de boro, por ejemplo, las más de las veces a un exceso aproximadamente décuplo más allá de la cantidad estequiométrica de éter o bien tioéter necesaria
25. para la formación de complejo. Ensayos han dado por resulta-
- 30.

248266



- do que se utiliza, convenientemente, por ejemplo 5 partes de una solución al 10% de trifluoruro de boro por 100 partes de un éter poliglicidílico del 4,4'-dioxidifenildimetilmetano con un contenido epoxídico de 4,03 equivalentes de epóxido por kg, es decir, 1,25 g de trifluoruro de boro por equivalente=gramo de grupos epoxídicos.
5. Según una forma preferida de realización del invento son empleadas mayores cantidades de los éteres o tioéteres cíclicos substituídos, a cuyo efecto la proporción cuantitativa de compuesto epoxídico: éter o bien tioéter cíclico es de aproximadamente entre 100 : 5 - 50 y, preferentemente 100 : 10-30. Convenientemente se utiliza, además, por equivalente epoxídico del compuesto epoxídico a lo sumo 1 mol del éter o bien tioéter cíclico.
10. En la combinación de trifluoruro de boro-agua se utiliza además por 1 parte en peso de trifluoruro de boro, convenientemente por lo menos unas 0,2, preferentemente 0,5 a 3 partes en peso de agua.
15. Las mezclas endurecibles según el invento, además, pueden contener apropiados emolientes o diluentes inertes. Una adición de emolientes, como ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, o fosfato de tricreílo, da masas más blandas, elásticas y flexibles endurecidas.
20. Además pueden ser utilizados juntamente según las propiedades deseadas de la resina polimerizada ventajosamente, productos modificadores activos que bajo el efecto del catalizador de Friedel-Crafts o bien BF_3 reaccionan con la epoxirresina y participan de la reacción de endurecimiento, por ejemplo compuestos insaturados en el etileno, aptos para la polimerización, como estireno, compuestos monoepoxídi-
- 25.
- 30.

-12-

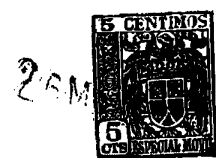
248266



- cos, como glicida de cresilo; otros éteres cíclicos como tetrahidrofurano; además pueden ser incorporados también compuestos mono- y ventajosamente polifuncionales que contienen grupos hidroxilo, grupos ceto, grupos de aldehido, grupos carboxilo, etc., como por ejemplo alcoholes bi o polivalentes, poliglicoles, poliésteres con grupos hidroxilo o carboxilo en posición final, bajo la influencia del catalizador Friedel-Crafts, o bien del trifluoruro de boro.
5. Además queda dentro del marco de la presente invención utilizar juntamente en las masas descritas adiciones usuales, como aceleradores, vg. óxido de estireno o peróxidos orgánicos, pigmentos, alargadores y cargas. Como alargadores y cargas pueden ser utilizados por ejemplo asfalto, betún, fibras de vidrio, mica, harina de cuarzo, caolín o ácido silícico (AEROSIL) finamente dispersado. Al efecto se puede convertir, ventajosamente, una solución en el éter o tioéter cíclico del complejo a base de BF_3 y agua, o base de nitrógeno en tetrahidrofurano con la carga inorgánica, en una pasta de endurecedor mezclando ésta poco antes del uso con la resina epoxídica, o una mezcla de la resina epoxídica y del éter o tioéter cíclico.
10. Las mezclas con arreglo al invento pueden servir para la fabricación de aglutinantes rápidamente endurentes, resinas de laminación, revestimientos de laca, resinas coladas y masas de moldeo.
15. Mezclas según el invento que contienen, además, pigmentos y cargas de todas clases, como ácido silícico finamente dispersado, así como emolientes, se prestan eminentemente como masas de relleno y empastar.
- 20.

25.

Las mezclas con arreglo al invento pueden servir para la fabricación de aglutinantes rápidamente endurentes, resinas de laminación, revestimientos de laca, resinas coladas y masas de moldeo.



248266

E J E M P L O 1.

- 100 g de una resina epoxídica líquida con un contenido en epóxido de unos 5,2 equivalentes de epóxido por kg de resina, preparada de modo conocido por condensación alcalina de 4,4'-dioxidifenildimetilmetano y epíclorhidrina, son mezclados con una solución de 1 parte de dihidrato de fluoruro de boro en 26 g de alcohol tetrahidrofurfúrico. La mezcla endurece a temperatura ambiente con calentamiento espontáneo al cabo de unos 2 minutos. El cuerpo de colada obtenido, de coloración oscura presenta las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por choque	10,1 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	8,8 kg/mm ²
Valor Martens	38° C
Absorción de agua fría (4 días 20° C)	0,6%

15. Un cuerpo de colada de 3 mm de grosor que es calentado durante 48 horas a 2 mm Hg a 135° C, pierde 2,5% de su peso de partida.

E J E M P L O 2.

- 100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 son mezclados con 15 g de 2-metiltetrahydrofurano. La solución resinosa presenta a 20° C una viscosidad de 650 cP. Entonces es mezclada con un agente endurecedor que contiene 1 g de dihidrato de trifluoruro de boro disuelto en 5 g de tetrahidrofurano. La mezcla endurece a temperatura ambiente bajo calentamiento espontáneo. Una probeta (60 x 10 x 3 mm) que es calentada durante 48 horas a 2 mm de Hg a 135° C, pierde 0,67% de su peso de partida. Esto demuestra que la parte mayor del 2-metiltetrahydrofurano (punto de ebullición 80° C) copolimeriza con la resina epoxídica.



E J E M P L O 3.

248266

100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 son mezclados con 15 g de 2:5-dimetiltetrahidrofurano (punto de ebullición 88° C). La solución de resina obtenida es

5. mezclada con una solución de endurecedor que contiene 2,14 g de un complejo de anilina-trifluoruro de boro (correspondiente a un contenido de 0,625 g de trifluoruro de boro disueltos en 5 g de alcohol tetrahidrofurfurílico. En vaso cerrado es calentada la mezcla a 50° C. Al cabo de unas 2 1/2 horas el

10. líquido ha quedado gelificado y endurecido después de 5 horas. Para verificar la proporción del alcohol tetrahidrofurfurílico que copolimeriza con la resina epoxídica, se calienta un cuerpo de colada durante 80 horas a 100° C. La pérdida de peso es de 0,25%.

15. E J E M P L O 4.

15 g de cloruro de tetrahidrofurfurilo son mezclados con 100 g de resina epoxídica líquida utilizada en el ejemplo 1. Esta solución resinosa es mezclada con una solución de agente endurecedor que contiene 5 g de alcohol tetrahidrofurfurílico y 1 g de dihidrato de trifluoruro de boro. Se presenta endurecimiento a temperatura ambiente bajo calentamiento espontáneo sin disociación de componentes volátiles. Un cuerpo de prueba endurecido que es almacenado durante 48 horas a 100° C y a un vacío de 40 mm de Hg, pierde 0,15% de su

20. peso de partida.

25.

E J E M P L O 5.

A 100 g de la resina epoxídica líquida utilizada en el ejemplo 1 con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes de epóxido por kg son adicionados 7,0 g de una solución de endurecedores de BF₃ al 7,2%, cuya preparación se describe más

30.



248266

abajo, y mezclados a fondo. La mezcla gelatiniza dentro de 16 1/2 horas sin calor de reacción. Entonces se calienta aún durante 15 minutos a 120° C, o sea se endurece y se enfría.

5. El cuerpo de colada sólida formado presenta la propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión por choque 2,4 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 6,6 kg/mm²
- Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,30%

10. La solución de endurecedores de BF₃ es obtenida del modo siguiente: 10 g de benzalanilina son disueltos en 36,0 cm³ (40 g) de una solución al 10% de BF₃ en alcohol y tetrahidrofurfurílico.

E J E M P L O 6.

15. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 5, pero adicionando además 20 g de glicida de cresilo y 1,4 g de solución de endurecedor de BF₃, entonces se obtiene un cuerpo de colada sólido con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión por choque 8,7 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 12,5 kg/mm²
- Absorción de agua fría (4 días 20°C) 0,21%
- Valor Martens (DIN) 63° C

E J E M P L O 7.

25. 100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 son añadidos a 20 g de polipropilenglicol P 425 (Unión Carbide) y 8,4 g de la solución de endurecedores de BF₃ al 7,2% descrita en el ejemplo 5, y mezclados. Se obtiene un cuerpo de colada blando, elástico con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión por choque encima de 25 cmkg/cm²

30. Resistencia a la flexión 10 kg/mm²

= 16 =

- 16 - 248266



Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,33%
Valor Martens (DIN) 42° C

E J E M P L O 8.

5. A 100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 son agregados 25 g de alcohol furfurílico y 10 g de una solución de endurecedores de BF_3 al 0,1%, cuya preparación es descrita más adelante, y se mezcla. Se deja en reposo durante 64 horas y 30 minutos a temperatura ambiente (20° C). La masa ha quedado gelatinizada, pero no presenta todavía resistencia mecánica. Si entonces se sigue endureciendo durante 2 horas hasta a 60° C y ulteriormente durante 2 horas a 100° C, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

15. Resistencia a la flexión por choque 14,8 cmkg/cm²
Resistencia a la flexión 13,3 kg/mm²
Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,38%
Valor Martens (DIN) 47° C

20. Un cuerpo de colada (ϕ 12 mm x 93 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm Hg a 100° C, pierde 0,4% de su peso de partida.

25. La solución de endurecedores de BF_3 es obtenida introduciendo en una mezcla de 93 g de anilina y 93 g de tolueno bajo enfriamiento paulatinamente 55 g de BF_3 gaseoso y secando en la estufa de vacío (20 mm de Hg) a 75° C durante 24 horas hasta constancia de peso. El rendimiento es de 148 g de producto seco con un contenido en BF_3 de 37,1%. 24,6 g de producto seco son disueltos en 75,4 g de alcohol tetrahidrofurfurílico de modo que la solución de endurecedores de anilina- BF_3 contiene 9,1% de BF_3 .



248266

E J E M P L O 9.

Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando en lugar de alcohol furfurílico, furfurol, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

- 5. Resistencia a la flexión por choque 25,7 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 7,4 kg/mm²
(ninguna rotura con flexión máxima)
- Absorción de agua fría 1,0%
- 10. Valor Martens (DIN) 29° C

Un cuerpo de colada (∅ 12 mm x 93 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm de Hg a 100° C, pierde 1,13% de su peso de partida.

E J E M P L O 10.

15. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero empleando en vez de alcohol furfurílico 2-metilfurano (Silvano), entonces se obtiene un cuerpo de colada con las siguientes propiedades:

- 20. Resistencia a la flexión por choque 22 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 4,2 kg/mm²
- Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,51%
- Valor Martens (DIN) 31° C

25. Un cuerpo de colada (∅ 12 mm x 96 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm de Hg a 100° C, pierde 1,63% de su peso de partida.

E J E M P L O 11.

30. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando en lugar de alcohol furfurílico, 3-metiltiofeno, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las siguientes propiedades:

-18- 248266



Resistencia a la flexión por choque	18,5 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	4,4 kg/mm ²
Absorción de agua fría	0,36%
Valor Martens (DIN)	3,3° C

5. Un cuerpo de colada (ϕ 12 mm x 58 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm de Hg a 100° C, pierde 0,18% de su peso de partida.

EJEMPLO 12.

10. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando en vez de alcohol furfurílico, 2-actiltiofeno, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por choque	20,1 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	8,0 kg/mm ²
Absorción de agua fría	0,42%
Valor Martens (DIN)	39° C

15. Un cuerpo de colada (ϕ 12 mm x 90 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm de Hg a 100° C, pierde 0,6% de su peso de partida.

20. Si se utiliza en lugar del complejo de amina-BF₃ 6,25 cm³ de una solución de endurecedores de BF₃ al 10%, cuya preparación es descrita abajo, entonces la masa gelatiniza y endurece dentro de 30 segundos con fuerte calor de reacción. El cuerpo de colada obtenida presenta las siguientes propiedades:

25. Resistencia a la flexión por choque	24,9 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	6,3 kg/mm ²
Absorción de agua fría (4 días 20° C)	0,35%
Valor Martens (DIN)	30° C

30. La solución de endurecedores de BF₃ es obtenida, diluyendo 15,4 g de dihidrato de BF₃ (65% de BF₃) en 100 cm³ de



248266

tetrahidrofurano.

E J E M P L O 13.

5. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando alfa-tiofenaldehído en lugar de alcohol furfúrico entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por choque	5,6 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	9,8 kg/mm ²
Absorción de agua fría (4 días 20° C)	0,63%
Valor Martens (DIN)	39° C

10.

Un cuerpo de colada (Ø 12 mm x 92 mm) que es calentado durante 72 horas a 20 mm de Hg a 100° C, pierde 0,64% de su peso de partida.

15. Si se utiliza en vez del complejo de amina-BF₃ 6,25 cc de la solución de endurecedores de BF₃ (descrita en el ejemplo 12, último párrafo), entonces la masa endurece dentro de 30 segundos con intenso calor reaccional. El cuerpo de colada obtenido presenta las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por choque	2,2 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	11,1 kg/mm ²
Absorción de agua fría (4 días 20° C)	0,35%

20.

E J E M P L O 14.

25. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando en lugar de alcohol furfúrico 2,3-benzotiofeno (tionafteno) y adicionalmente 10 g de óxido de estireno, entonces la masa endurece dentro de 1 1/2 minutos bajo intenso calor de reacción. El cuerpo de colada obtenido presenta las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión por choque	11,6 cmkg/cm ²
Resistencia a la flexión	6,2 kg/mm ²

30.

- 20 - 248266



Absorción de agua fría	0,29%
Valor Martens (DIN)	32° C

E J E M P L O 15.

5. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 8, pero utilizando en vez de alcohol furfurílico 2-benzotiofeno y adicionalmente 10 g de glicida de butilo, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión por choque	6,9 cmkg/cm ²
	Resistencia a la flexión	8,0 kg/mm ²
10.	Absorción de agua fría	0,28%
	Valor Martens (DIN)	37° C

Un cuerpo de colada (∅ 12 mm x 84 mm) que es calentado durante 72 horas a 12 mm de Hg a 100° C, pierde 0,58% de su peso de partida.

15. Si se utiliza en lugar del complejo de amina-BF₃ 6,25 cc de la solución de endurecedores de BF₃, descrita en el ejemplo 12, último párrafo, entonces la masa endurece dentro de 30 segundos. El cuerpo de colada obtenido presenta las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión por choque	10,8 cmkg/cm ²
	Resistencia a la flexión	2,9 kg/mm ² (ninguna rotura con flexión máxima)
	Absorción de agua fría (4 días 20° C)	0,26%
	Valor Martens (DIN)	25° C

25. Un cuerpo de colada (∅ 12 mm x 80 mm) que es calentado durante 72 horas a 12 mm de Hg a 100° C, pierde 1,2% de su peso de partida.

E J E M P L O 16.

30. A 100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 se adicionan 25 g de furano y 10 g de la solución de endurecedores de BF₃ al 9,1% descrita en el ejemplo 8, y se mezcla.



248266

Entonces se deja reposar durante 64 horas a temperatura ambiente (20°C). La masa entonces ha quedado gelatinizada, pero aún no presente resistencia mecánica. Si entonces se endurece durante 2 horas a 60° C, y ulteriormente durante 2 horas a 100° C, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

- 5. Resistencia a la flexión por choque 13,4 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 4,5 kg/mm²
- Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,16%
- 10. Valor Martens (DIN) 31° C

E J E M P L O 17.

Si se procede de manera análoga como en el ejemplo 16, pero utilizando en vez de furano, tiofeno, entonces se obtiene un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

- 15. Resistencia a la flexión por choque 16,6 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 5,6 kg/mm²
- Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,29%
- Valor Martens (DIN) 35° C

E J E M P L O 18.

20. 100 g de la resina epoxídica utilizada en el ejemplo 1 son bien mezclados con 20 cc de alcohol tetrahidrofurfurílico y una solución a base de 0,7 g de hidropéroxido de l-hidroxio-ciclohexano en 20 cc de estireno monómero, introduciendo 5,6 cc de una solución al 5% en volumen de BF₃ en tetrahidrofurano.

25. Al cabo de 2 1/2 minutos se presenta endurecimiento con intenso calor reaccional, resultando un cuerpo de colada con las propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión por choque 23,9 cmkg/cm²
- Resistencia a la flexión 5,6 kg/mm²
- 30. Absorción de agua fría (4 días 20° C) 0,45%

-22- 248266



Valor Martens (DIN)

28° C

E J E M P L O 19.

- 30 g de la resina epoxídica descrita en el ejemplo 1 son mezclados con 8 cc de una solución al 10% en volumen de
5. $SbCl_5$ en alcohol tetrahidrofurfurílico, y adicionalmente con tanto alcohol tetrahidrofurfurílico que el peso total importa 40 g. Se obtiene una mezcla de endurecedor-resina con una duración de uso de 3 minutos. Al verter sobre placas de vidrio se obtiene después de un endurecimiento durante 4 horas
10. a 120° C un recubrimiento con una dureza al péndulo según Persoz de 355 con un espesor de capa de 80 μ . El valor Erichson de un recubrimiento producido de modo análogo sobre chapa de aluminio es de 10 mm.

E J E M P L O 20.

15. Si se procede de modo análogo como en el ejemplo 19, pero empleando en lugar de $SbCl_5$, tetracloruro de estaño, entonces se obtiene una mezcla de endurecedor-resina con una duración de uso de un minuto a temperatura ambiente. En un molde de colada la mezcla endurece con intenso calor de reacción,
20. formando una pieza de colada de coloración pardusca, dura a temperatura ambiente, sólida al choque. Un recubrimiento producido de modo análogo al ejemplo 19 sobre vidrio presenta, con un espesor de capa de 70 μ , una dureza Persoz de 342.

E J E M P L O 21.

25. 50 g de un éterpoliglicídico de fenol-novolaca pastoso a base de 1 mol de fenol, 0,5 moles de formaldehído y 3 moles de epíclorhidrina, son diluídos con 50 g de éter triglicídico de hexantriol y mezclados con una solución de 5 g de un complejo de anilina- BF_3 en 15 g de alcohol tetrahidrofurfurílico.
30. En un molde de colada se endurece la mezcla a 50° C

248266



dentro de 10 minutos en una pieza de colada con una dureza Shore de 97. Un cuerpo de prueba cortado de la misma de 3 mm de espesor pierde con un almacenamiento en caliente durante 72 horas a 150° C 3,4% de su peso.

5. EJEMPLO 22.

Un monoéster, preparado por transposición de 19,6 g de anhídrido maleico con 20,4 g de alcohol tetrahydrofurfurílico, es adicionado juntamente con 5 g de complejo de monoetilamina-BF₃ a 100 g de carboxilato de 3,4-epoxi-6-

10. -metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano (EP 201 de la firma Union Carbide) y 5 g de glicida de ácido metacrílico. La mezcla endurece al cabo de 3 minutos en un molde de colada a temperatura ambiente en una pieza de colada con una dureza Shore de 98.

15. EJEMPLO 23.

Mediante tratamiento alifático de un producto de condensación a base de 1 mol de anilina y por lo menos 2 moles de epiclorhidrina es preparada una epoxirresina líquida con un contenido en epóxido de 6,7 equivalentes-gramos de grupo epoxídico por kg.

20. 100 g de esta epoxirresina son mezclados con 20 g de alcohol tetrahydrofurfurílico, 5 g de un complejo de monoetilamina-BF₃ y 45 g de polvo de amianto, calentando la masa obtenida en un molde durante 24 horas a 135° C. Se forma un cuerpo de colada sólida con una dureza Shore de 97.

25. EJEMPLO 24.

30. A 30 g de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 se adicionan 10 g de alcohol tetrahydrofurfurílico en que están disueltos 0,4 g de fluoborato de cinc, y se mezcla bien. Se obtiene una mezcla de endurecedor-resina que a temperatura ambiente resulta apta para el almacenamiento durante 3 semanas.



En un molde de colada la mezcla endurece a 120° C dentro de 33 minutos, formando una pieza de colada dura, transparente, sólida al choque.

5. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio y por endurecimiento durante 4 horas a 120° C es obtenido un recubrimiento claro, incoloro, elástico que con un espesor de película de 72 μ presenta una dureza pendular según Persoz de 360.

EJEMPLO 25.

10. Si se utiliza en vez de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1, éter 1,4-butandioldiglicídico, procediendo por lo demás como se describe en el ejemplo 24, entonces se obtiene una mezcla de endurecedor-resina que es apta para el almacenamiento a temperatura ambiente durante 3 semanas.
15. En un molde de colada la mezcla endurece dentro de 13 minutos a 120° C en una pieza de colada dura, transparente, sólida al choque.

20. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio y por endurecimiento durante 4 horas a 120° C se obtiene un revestimiento claro, incoloro, elástico que con un espesor de capa de 213 μ presenta una dureza pendular según Persoz de 307.

EJEMPLO 26.

25. Si se utiliza en lugar de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1 dióxido de vinilciclohexeno, procediendo por lo demás como se describe en dicho ejemplo, entonces se obtiene una mezcla de endurecedor-resina que a temperatura ambiente es almacenable durante 2 días. En un molde de colada la mezcla endurece a 120° C dentro de 4 horas en una pieza de colada dura, transparente.

30. Al verter la mezcla sobre una placa de vidrio y por

248266



endurecimiento durante 4 horas a 120° C se obtiene un revestimiento quebradizo claro, incoloro que con un espesor de capa de 100 μ presenta una dureza al péndulo según Persoz de 366.

5. EJEMPLO 27.

Si se procede de modo análogo como en el ejemplo, 24, pero utilizando en lugar de fluoborato de cinc fluoborato de estaño, entonces se obtiene una mezcla de endurecedor-resina con una duración de uso de 16 minutos, con fluoborato de plomo de más que 9 días, con fluoborato de hierro de 8 días y con fluoborato de níquel de más de 8 días.

Al verter las mezclas sobre placas de vidrio o bien de chapa de aluminio se obtiene a 120° C después de un tiempo de endurecimiento de 4 horas, recubrimientos con las propiedades siguientes:

Con fluoborato de estaño un valor pendular según Persoz de 400 con un espesor de capa de 80 μ (placa de vidrio) y un valor Erichson de 10 mm (chapa de aluminio).

Con fluoborato de plomo un valor pendular según Persoz de 288 con un espesor de capa de 45 μ (placa de vidrio) y un valor Erichson de 10,0 mm (chapa de aluminio).

Con fluoborato de hierro un valor pendular según Persoz de 375 a 60 μ (placa de vidrio) y un valor Erichson de 6,5 mm (chapa de aluminio).

Con fluoborato de níquel un valor pendular según Persoz de 410 a 60 μ (placa de vidrio) y un valor Erichson de 3,9 mm (chapa de aluminio).

Al endurecer las mezclas con los fluoboratos metálicos indicados en un molde de colada, se obtienen cuerpos colados con dureza y solidez al choque elevadas.



E J E M P L O 28.

3 g de fluoborato de hierro son disueltos en 4,8 g de alcohol tetrahidrofurfurílico y bien mezclados con 28,2 g de la epoxirresina descrita en el ejemplo 1. Entonces son adic-
5. cionados 1 g de monoestearato de glicerina, 38 g de caolín ("Molochit") recocido, y 23 g de fibras de vidrio de 3 cm de longitud de fibra a la mezcla anterior y bien mezclados en una amasadora-mezcladora. Se obtiene una masa pastosa todavía, ligeramente pegajosa. Por prensado de esta masa a 145° C du-
10. rante 2 minutos a una presión de aproximadamente 40 kg/cm² se obtiene una pieza de prensado sólida a choque y flexión.

Procediendo de manera análoga como antes se ha descri-
to, pero utilizando en vez de la epoxirresina allí descrita el diepóxido ("EP.201") utilizado en el ejemplo 22, entonces se
15. obtiene igualmente una masa de prensado rápidamente endurente, a base de la cual se pueden producir piezas de prensado con una buena solidez a choque y flexión.

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



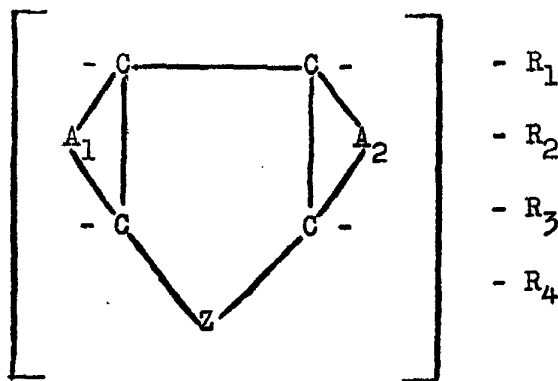
26 MAR

248266

N O T A

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas núms 57 569 del 27 de marzo de 1958 y 69 205 del 6 de febrero de 1959 existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de compuestos epoxídicos y éteres o tioéteres cíclicos, caracterizado por un contenido en compuestos epoxídicos que, calculado sobre el peso molecular medio contienen n grupos epoxídicos, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado, mayor que 1, además éteres o tioéteres cíclicos de fórmula



en la que significan

- 15. R_1, R_2, R_3 y R_4 átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, a cuyo efecto
- R_1 y R_2 , o bien R_3 y R_4 , juntamente pueden ser también eslabo-

-28- 248266



- nes de un sistema de anillo, simbolizando
- A₁ cada vez dos átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, o cada vez un enlace C-C,
- A₂ cada vez un sustituyente monovalente y un átomo de hidrógeno, o cada vez dos sustituyentes monovalentes o cada vez un enlace C-C, y
5. Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, con la medida que en la molécula el grupo de éter o bien tioéter cíclico con 5 eslabones de anillo solamente esté presente una vez, así como catalizadores "Friedel-Crafts", o fluoboratos metálicos o BF₃.
10. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque contienen complejos estables a base de trifluoruro de boro y agua y/o bases de nitrógeno, como particularmente aminas aromáticas, o bien bases "de Schiff" a base de aminas aromáticas y aldehídos aromáticos.
15. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque contiene por 100 partes en peso de compuesto epoxídico 5 a 50 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
20. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque contiene por 100 partes en peso de compuesto epoxídico 10 a 30 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
25. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene por un equivalente epoxídico del compuesto epoxídico a lo sumo 1 mol de éter o tioéter cíclico.
30. 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene como catalizadores "Friedel-Crafts" tetracloruro de estaño, o pentacloruro de antimonio.

248266

26 MAR

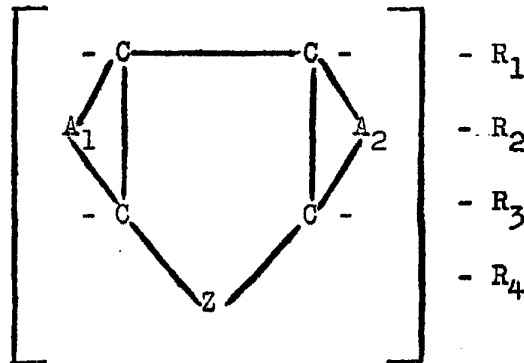


7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contienen como fluoboratos metálicos fluoborato de cinc, estaño, plomo, hierro, o níquel.

5. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque contiene como éteres cíclicos derivados del tetrahidrofurano, como particularmente alcohol tetrahidrofurfurílico.

9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque contiene como compuestos epoxídicos éteres poliglicidílicos de fenoles polivalentes.

10. 10. Procedimiento para la preparación de nuevas resinas endurecidas, caracterizado porque se transponen compuestos epoxídicos que, calculados sobre el peso molecular medio, contienen n grupos de epóxido, a cuyo efecto n es un número entero o quebrado mayor que 1, con éteres o tioéteres cíclicos de fórmula



en la que significan

R_1, R_2, R_3 y R_4 átomos de hidrógeno o sustituyentes monovalentes, como particularmente radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, a cuyo efecto

20.



- R_1 y R_2 , o bien R_3 y R_4 juntamente pueden ser también eslabones de un sistema de anillo, simbolizando
- A_1 cada vez dos átomos de hidrógeno, o sustituyentes monovalentes, o cada vez un enlace C-C,
5. A_2 cada vez un sustituyente monovalente y un átomo de hidrógeno, o cada vez dos sustituyentes monovalentes o cada vez un enlace C-C, y
- Z significa un átomo de oxígeno o de azufre, con la medida de que en la molécula el grupo de éter o bien
10. 'tioéter cíclico con 5 eslabones de anillo esté presente sólo una vez,
- en presencia de catalizadores "Friedel-Crafts" o fluoboratos metálicos o BF_3 .
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se lleva a cabo la transposición en presencia
15. de complejos estables a base de trifluoruro de boro y agua y/o bases de nitrógeno, como particularmente aminas aromáticas o bien bases "de Schiff" a base de aminas aromáticas y aldehidos aromáticos.
20. 12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 11, caracterizado porque se transponen 100 partes en peso de compuesto epoxídico con 5 a 50 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
13. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 12,
25. caracterizado porque se transponen 100 partes en peso de compuesto epoxídico con 10 a 30 partes en peso del éter o tioéter cíclico.
14. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque se utiliza por equivalente epoxídico del
30. compuesto epoxídico a lo sumo 1 mol del éter o tioéter cíclico.



248266

26M

15. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque se utilizan como catalizadores "Friedel-Crafts" tetracloruro de estaño o pentacloruro de antimonio.

16. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque se utiliza como fluoroboratos metálicos fluoroborato de cinc, estaño, plomo, hierro y níquel.

17. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 16, caracterizado porque se utiliza como éteres cíclicos derivados del tetrahidrofurano, como particularmente alcohol tetrahidrofurfurílico.

18. Procedimiento según las reivindicaciones 10 a 17, caracterizado porque se utiliza como compuestos epoxídicos éteres poliglicídlicos de fenoles polivalentes.

19. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, en el que los elementos producidos mediante endurecimiento de mezclas, son aptos para cuerpos de colada, piezas de prensado, recubrimientos de laca, laminados y masas de empastar.

20. Procedimiento para la obtención de mezclas endurecibles a base de compuestos epoxídicos y éteres o tioéteres cíclicos.

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

Madrid, a 26 de marzo de 1959.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

PAID IN FULL MAR 26 1959

P. M.

tr: jpt.
N/ag.