

CASE 5333/E



1964

302 337

302337

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

por "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR MEZCLAS ENDURECIBLES",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domi-
ciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En la patente francesa Nº 1.282.227 se describe el
endurecimiento de poliepóxidos cicloalifáticos, y más parti-
cularmente de ésteres poliepóxidos cicloalifáticos, como el
éster (6-metil-3,4-epoxi-ciclohexil)-metílico del ácido 6-
5. -metil-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxílico, con agentes endurece-
dores, como por ejemplo los anhídridos de ácido policarboxíli-
co, en presencia de sales estánnicas^{II} de ácidos carboxílicos
o de alcoholatos estánnicos^{II}, como aceleradores del endureci-
miento. Estas mezclas endurecibles conocidas tienen sin embargo
10. muy breve duración de uso, lo cual es desventajoso para muchas



302337

aplicaciones técnicas. Además, las propiedades mecánicas de las piezas de fundición endurecidas son insatisfactorias.

- Como aceleradores del endurecimiento para sistemas endurecibles a base de poliepoxi-acetales cicloalifáticos y anhídridos de ácido policarboxílico se proponen en la patente francesa nº 1.270.902 alcoholatos alcalinos, como el alcoholato sódico del 2,4-dihidroxil-3-hidroximetil-pentano. Dado que los acetales provistos de grupos epóxidos son muy estables respecto a los álcalis, no cabía esperar ninguna incompatibilidad de los alcoholatos alcalinos, fuertemente básicos, con los poliepoxiacetales. En cambio, el químico debía suponer de antemano que los alcoholatos alcalinos son totalmente inapropiados como aceleradores para sistemas endurecibles que contengan ésteres poliepóxidos cicloalifáticos, pues tales ésteres epóxidos, como por ejemplo el éster (6-metil-3,4-epoxiciclohexil)-metílico de ácido 6-metil-3,4-epoxi-ciclohexil-carboxílico, contienen ligaduras estéricas muy sensibles a los álcalis.

- En contra de este prejuicio, se ha descubierto ahora con extraordinaria sorpresa que los alcoholatos alcalinos, no sólo se prestan de manera excelente como aceleradores para el endurecimiento de los ésteres poliepóxidos cicloalifáticos, sino que además tienen importantes ventajas técnicas en comparación con las sales estánnicas^{II} y los alcoholatos estánnicos^I. Las mezclas endurecibles de ésteres poliepóxidos cicloalifáticos, agentes endurecedores y alcoholatos alcalinos tie-

22 JUL 1954



- el 2,2-dietil-1,3-propandiol-bis(3,4-epoxi-ciclohexan--carboxilato),
- el 1,6-hexandiol-bis(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato),
- el 2-buten-1,4-diol-bis(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato),
5. to),
- el 2-buten-1,4-diol-bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexan--carboxilato),
- el 1,1,1-trimetilolpropan-tris(3,4-epoxi-ciclohexan--carboxilato), y
10. el 1,2,3-propantriol-tris(3,4-epoxi-ciclohexan-carboxilato);
- los ésteres de ácidos epoxi-ciclohexil-dicarboxílicos, como:
- el bis(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-maleato,
- el bis(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-oxalato,
15. el bis(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-pimelato,
- el bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)-succinato,
- el bis(3,4-epoxi-6-metil-ciclohexilmetil)-adipato,
- el bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)-sebacato,
20. el bis(3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-tereftalato, y
- el bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)-tereftalato;
- y asimismo, en particular, los 3,4-epoxi-ciclohexancarboxilatos de 3,4-epoxi-ciclohexilmetanoles, como:
- el (3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-ciclohexan--carboxilato,
- 25.



el (3,4-epoxi-6-hexil-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-
-6-metil-ciclohexan-carboxilato,

el (3,4-epoxi-2-metil-ciclohexilmetil)-3,4-epoxi-
-2-metilciclohexan-carboxilato,

5. el (1-cloro-3,4-epoxi-ciclohexil)-1-cloro-3,4-epoxi-
-ciclohexan-carboxilato, y

el (1-bromo-3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-1-bromo-3,4-
epoxi-ciclohexan-carboxilato.

10. Pueden emplearse también ésteres epoxidados del
dihidrodiciclopentadienol, como:

el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-
-9-il)-succinato,

el bis(4-oxatetraciclo(5.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-9-
il)-maleinato,

15. el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-9-
-il)-ftalato,

el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-9-il)-
-adipato,

el bis(4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-9-
-il)-sebacato,

20. el tris(4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-9-
-il)-trimetilato,

el éster [4-oxatetraciclo(6.2.1.0^{2,7}.3,5))-hendec-
-9-ílico] de ácido 9,10-epoxi-octadecánico, y

25. el éster (4-oxatetraciclo[6,2,1,0^{2,7}.3,5]-hendec-
-9-ílico) de ácido 9,10,12,13-diepoxi-octadecánico.



- En concepto de endurecedores para los ésteres epóxidos cicloalifáticos, cabe mencionar, a título de ejemplo, las aminas polifuncionales (o se las aminas con 2 átomos activos de hidrógeno, por lo menos), los polialcoholes, los polifenoles, los politioles, los poliisocianatos, los poliisotiocianatos, los ácidos policarboxílicos y, en particular, los anhídridos de ácido policarboxílico.
- 5.

En concepto de aminas polifuncionales cabe mencionar:

10. la metilamina, la propilamina, la butilamina, la isobutilamina y la 2-etil-hexilamina;
- la anilina, la o-hidroxianilina, la m-toluidina, la 2,3-xilidina, la bencilamina, la 1-naftilamina y la orto-, meta- y para-fenilendiamina; la p,p'-metilen-dianilina, la ciclohexilamina, la ciclopentilamina y la p-metan-1,8-diamina;
15. poliamidas de peso molecular medio 300 a 10,000 aproximadamente, preparadas mediante condensación de diaminas (como la etilendiamina, la dietilentriamina, la trietilentetramina y la propilendiamina) con ácidos policarboxílicos (como el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico y el ácido adípico) y ácido grasos insaturados dimerizados, como el ácido di-linoleico;
20. poliaminas alifáticas, como la etilendiamina, la propilendiamina, la butilendiamina, la hexilendiamina, la octilendiamina, la nonilendiamina y la decilendiamina;
- 25.



la dietilentriamina, la trietilentetramina, la tetra-
etilenpentamina y la dipropilentriamina;

5. los productos de aducción de 1,2-epóxidos (como el
dióxido de butadieno, el éter diglicídilico y en particular
el óxido de etileno o el óxido de propileno) a polialkilen-
poliaminas o arilenpoliaminas, como la etilendiamina, la
dietilentriamina, la trietilentetramina, la fenilendiamina
o la metilen-dianilina;

10. alcoholes amínicos, como el 2-aminoetanol, el 2-amino-
propanol y el 1,3-diamino-2-propanol;

- y poliaminas heterocíclicas, como la piperazina,
la 2,5-dimetilpiperazina, la N-(aminoetil)-morfolina,
la N-(aminopropil)-morfolina, la melamina, la 2,4-diamino-
-6-(aminoetil)-pirimidina, la dimetilurea, la guanidina, la p,
15. p'-sulfonil-dianilina y el 3,9-bis(aminoetil)-espirobi-metadio-
xano.

- Las aminas polifuncionales se emplean por los gene-
ral en cantidades tales que en la mezcla endurecible existan,
por 1 equivalente de grupos epóxidos del éster poliepóxido
20. cicloalifático, 0,2 a 5,0, y preferentemente 0,3 a 3,0, átomos
activos de aminonitrógeno.

En concepto de polialcoholes y polifenoles cabe men-
cionar:

25. el etilenglicol,
el dietilenglicol,



. = 8 =

221337

- los polietilenglicoles,
el dipropilenglicol,
los polipropilenglicoles,
el trimetilenglicol,
5. los butandioles,
los pentandioles,
el 12,13-tetraconsandiol,
la gliccrina,
las poliglicerinas,
10. el pentaeritruto,
la sorbita,
los alcoholes polivinílicos,
los ciclohexandioles,
la inosita;
15. los dihidroxitoluenos,
la resorcina,
la pirocatequina,
el bis-(4-hidroxifenil)-di metilmetano, y
el bis-(4-hidroxifenil)-metano,
20. así como los productos de aducción de óxido de etileno u
óxido de propileno a esos fenoles.

Los polienos se emplean por lo general en tales cantidades que por 1 equivalente de grupos epóxidos del éster poliepóxido cicloalifático existan 0,1 a 2,0 y de preferencia 0,2 a 1,5 grupos hidroxilos.



302337

En concepto de ácidos policarboxílicos cabe mencio-
nar:

- 5. el ácido oxálico,
el ácido malónico,
el ácido succínico,
el ácido glutárico,
el ácido adípico,
el ácido pimélico,
el ácido suberínico,
- 10. el ácido acelaico,
el ácido sebácico,
los ácidos alquil-succínicos,
los ácidos alquenil-succínicos,
el ácido maleico,
- 15. el ácido fumárico,
el ácido itacónico,
el ácido citracónico,
el ácido mesacónico,
el ácido etilidenmalónico,
- 20. el ácido isopropilidenmalónico,
el ácido alilmalónico,
el ácido mucónico,
el ácido diglicólico,
el ácido ditioglicólico
- 25. el ácido 1,2-ciclohexan-dicarboxílico,
el ácido 1,4-ciclohexan-dicarboxílico,



302337

- 5. el ácido ftálico,
el ácido isoftálico,
el ácido tereftálico,
el ácido tetrahidroftálico,
el ácido tetracloroftálico,
- 10. el ácido 1,8-naftalin-dicarboxílico,
el ácido 1,2-naftalin-dicarboxílico,
el ácido 3-carboxi-cinámico,
el ácido 2-carboxi-2-metil-ciclohexan-acético,
el ácido 1,1,5-pentatricarboxílico,
el ácido 1,2,4-hexantricarboxílico,
el ácido 5-octen-3,3,6-tricarboxílico,
el ácido 1,2,3-propantricarboxílico,
el ácido 1,2,4-bencentricarboxílico,
el ácido 1,3,5-bencentricarboxílico,
- 15. el ácido 3-hexen-2,2,3,4-tetracarboxílico,
el ácido 1,2,3,4-bencentetracarboxílico,
el ácido 1,2,3,5-bencentetracarboxílico,
el ácido piromelítico,
el ácido bencenpentacarboxílico,
- 20. el ácido melítico,

los ácidos grasos insaturados dimerizados o polimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado, el ácido graso de aceite de leño o el ácido graso de soja, con peso molecular medio entre 500 y 5000;



302337

- y asimismo los poliésteres policarboxílicos con 2 grupos carboxílicos, por lo menos, por molécula, obtenibles mediante condensación de polialcoholes (como el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenoglicol, el 1,4-butandiol, el 1,6-hexandiol, la glicerina, el trimetilolpropano y la pentaeritrita) con un exceso de los ácidos policarboxílicos antes indicados.
- 5.

- Los ácidos policarboxílicos se emplean por lo general en cantidades tales que en la mezcla endurecible existan, por 1 equivalente de grupos epóxidos del éster poliepóxido cicloalifático, 0,3 a 1,25, y preferentemente 0,3 a 1,0, grupos carboxílicos.
- 10.

En concepto de anhídridos de ácido policarboxílico, tales como se emplean preferentemente en las mezclas endurecibles de este invento, cabe mencionar:

15. el anhídrido de ácido succínico,
el anhídrido de ácido propilsuccínico,
el anhídrido de ácido glutárico,
el anhídrido de ácido nutilbutilsuccínico,
el anhídrido de ácido hexilsuccínico,
20. el anhídrido de ácido heptilsuccínico,
el anhídrido de ácido alilsuccínico,
el anhídrido de ácido pentenilsuccínico,
el anhídrido de ácido octenilsuccínico,
el anhídrido de ácido nonenilsuccínico,
25. el anhídrido de ácido alfa,beta-dietilsuccínico,



302337

- el anhídrido de ácido maleico,
el anhídrido de ácido cloromaleico,
el anhídrido de ácido dicloromaleico,
el anhídrido de ácido itacónico,
5. el anhídrido de ácido citracónico,
el anhídrido de ácido hexahidroftálico
el anhídrido de ácido tetrahidroftálico,
el anhídrido de ácido metiltetrahidroftálico,
el anhídrido de ácido tetracloro-ftálico,
10. el anhídrido de ácido hexacloro-endometilen-tetra-
hidroftálico,
(anhídrido de ácido cloro-terminal),
el anhídrido de ácido tetrabromoftálico,
el anhídrido de ácido tetrayodoftálico,
el anhídrido de ácido 4-nitroftálico,
15. el anhídrido de ácido 1,2-naftalindicarboxílico, y
los ácidos poliméricos de ácido policarboxílico que
se obtienen mediante autocondensación de ácidos dicarboxíli-
cos como el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido sebá-
cico, el ácido tereftálico y el ácido isoftálico;
20. y asimismo los anhídridos de aductos Diels-Alder de
ácido maleico a compuestos alicíclicos con ligaduras dobles
conjugadas, por ejemplo:
el anhídrido de ácido biciclo-(2.2.1)-hepten-2,3-dicar-
boxílico (anhídrido nadic),
25. el anhídrido de ácido metil-biciclo-(2.2.1)-hepten-2,3--
dicarboxílico (anhídrido metil-nadic) y



el anhídrido de ácido alil-biciclo-(2.2.1)-hepten-2,3--dicarboxílico.

- En general, los anhídridos policarboxílicos usados como endurecedores se emplean en cantidades tales que en la
5. mezcla endurecible existan, por 1 equivalente de grupos epóxi- dos del éster poliepóxido cicloalifático, 0,1 a 1,5, y de preferencia 0,2 a 1,2, equivalentes de grupos anhídridos.

- Los alcoholatos alcalinos empleados de acuerdo con este invento como aceleradores, se añaden convenientemente a
10. las mezclas endurecibles en cantidades de 0,001 a 20% en peso, y preferentemente de 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de los componentes a), b) y c) de la mezcla. Entran particularmente en consideración los alcoholatos potásicos y sódicos, solubles en los ésteres poliepóxidos, de monoalcoholes como
15. el metanol, el etanol, el isopropanol, el n-butanol, el butanol terciario, el 2-etilhexanol, el tridecanol y el heptadecanol o de polialcoholes como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, los propandioles, los butandioles, el 1,2,6-hexantriol o el 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano,

20. El invento se refiere también a un procedimiento para endurecer ésteres poliepóxidos cicloalifáticos con agentes endurecedores, como en particular los anhídridos de ácido policarboxílico, y preferentemente en caliente, el cual se caracteriza por emplearse como acelerador del endurecimiento un alcoholato de metal alcalino.
- 25.



La expresión "endurecimiento", tal como aquí se usa, significa la reticulación de los ésteres poliepóxidos con los agentes de endurecimiento polifuncionales, con formación de resinas insolubles e infusibles, de buenas propiedades mecánicas.

5. El endurecimiento puede efectuarse en ciertos casos mediante simple mezcla del compuesto epóxido, del agente endurecedor y del acelerador a temperatura ambiente o poco elevada. En general, sobre todo cuando se emplean anhídridos de ácido policarboxílico como endurecedores, el endurecimiento se realiza a
10. temperatura elevada, por ejemplo en el intervalo de temperatura de 60 a 160°C. Según una modalidad preferida de realización del procedimiento de este invento, se prepara primeramente un sistema endurecible de dos componentes, en el que el componente (1) constituye una mezcla estable y almacenable del éster poli-
15. epóxido y el alcoholato de metal alcalino, mientras que el componente (2) contiene el agente endurecedor. Este tipo de sistema de dos componentes puede expendirse como producto comercial de estabilidad prácticamente ilimitada a la temperatura ambiente normal y el usuario lo puede convertir, por simple mezcla o
20. fusión conjunta de ambos componentes, en la resina colable, la resina laminable, el recubrimiento, el adhesivo o la espuma de plástico listos para el uso.

- Las mezclas endurecibles de ésteres poliepóxidos cicloalifáticos, endurecedores y aceleradores, o respectivamente los sistemas endurecibles de dos componentes, pueden ade-
- 25.



00000

más combinarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias ignífugas y desmoldeadores. Como agentes de extensión y de relleno pueden emplearse, por ejemplo, rutilo, mica, polvo de cuarzo, piedra en polvo, trihidrato de óxido de aluminio, carbonato cálcico, dolomita molida, yeso o sulfato de bario.

5.

Para reforzar las propiedades mecánicas pueden incluirse además fibras o tejidos de vidrio, de poliéster, de nylon, de poliacrilonitrilo, de seda o de algodón.

Para la preparación de espumas de plástico pueden añadirse asimismo los propulsores usuales, por ejemplo compuestos que en las condiciones del endurecimiento disocian anhídrido carbónico o nitrógeno, y/o líquidos orgánicos inertes de punto de ebullición bajo, como triclorofluorometano.

10.

Las mezclas endurecibles de este invento pueden servir, con cargas de relleno o sin ellas, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, para resinas de laminación, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas colables, masas para extender, rellenar y espatular, adhesivos, masas de moldeo, espumas de plástico, masas aislantes para la industria eléctrica y asimismo para la preparación de tales artículos.

15.

20.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la relación de las partes en peso a las partes en volumen es la misma que la del kilogramo al litro; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

25.



302337

EJEMPLO 1.

En una primera muestra, 100 partes de éster (6-metil-3,4-epoxi-ciclohexil)-metílico de ácido 6-metil-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxílico, con un contenido epóxido de 6,5 equivalentes de epóxido por kg (marca registrada "UNOX 201"), se mezclan con 3 partes de (2-etil-hexoato) de estaño^{II} y 55 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico; y en una segunda muestra, 100 partes de "UNOX 201" se mezclan con 12 partes de un alcoholato preparado haciendo reaccionar 2,5 g de sodio con 100 partes de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxi-pentano y 95 partes de anhídrido hexahidroftálico; se cuele a 80° en moldes de aluminio (de 40 x 10 x 140 mm) y a continuación se endurece a 120° durante 3 horas.

En la tabla que sigue puede verse que la segunda muestra, de acuerdo con el invento, presenta una duración de uso notablemente más prolongada y conduce a piezas de fundición que tienen mejores propiedades mecánicas.



302337

	1ª muestra	2ª muestra
"UNOX 201"	100	100
2-etil-hexoato de estaño ^{II}	3	-
ALCOHOLATO SÓDICO ^{x)}	-	12
anhídrido hexahidroftálico	55	95
5. duración de uso a 80°, hasta 1500 cP	18 Min.	51 Min.
estabilidad mecánica de la forma, en caliente, según Martens DIN, en °C	153	159
resistencia a la flexión, en kg/mm ²	4,7	7,7
10. resistencia a la flexión, por impacto, en cmkg/cm ²	2,3	6,7

x) preparado a base de 100 partes de 3-hidroximetil-2,4--dihidroxipentano y 2,5 g de sodio.



302337

Además, la probeta colada con la segunda muestra, conforme al invento, resulta extraordinariamente estable frente al envejecimiento térmico a 180°, como se desprende de la tabla que sigue:

5.	almacenamiento a 180°	1ª muestra				2ª muestra			
		24 h.	48 h.	72 h.	1 semana	24 h.	48 h.	72 h.	1 semana
10.	estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN, en °C	155	157	163	166	175	182	174	161
	resistencia a la flexión, en kg/mm ²	4,1	3,0	2,6	3,2	4,0	5,3	4,6	7,3
15.	resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm ²	2,6	1,3	1,4	2,3	4,0	5,6	6,0	6,0



302337

EJEMPLO 2.

5. En una primera muestra, se mezclan 100 partes de éster (6-metil-3,4-epoxi-ciclohexil)-metílico de ácido 6-metil-3,4-epoxi-ciclohexilcarboxílico (marca registrada "UNOX 201") con 3 partes de (2-etilhexoato) de estaño^{II}; y en una segunda muestra, 100 partes de "UNOX 201" con 12 partes de una solución de alcoholato preparada haciendo reaccionar 0,82 partes de sodio con 100 partes de 3-hidroximetil-10. -2,4-dihidroxi-pentano; ambas muestras se guardan a 80°. La tabla que sigue revela que la viscosidad, medida a 25°, de la segunda muestra, a diferencia de la primera muestra, sólo asciende de modo insignificante.



30-237

	1ª muestra	2ª muestra
"UNOX 201"	100	100
(2-etil-hexoato) de estaño ^{II}	3	-
"hexilato sódico" x)	-	12
5. Viscosidad inicial a 25°	2480 cP	1280 cP
viscosidad a 25° después de almacenamiento a 80° durante:		
días 1	11700 cP	1515 cP
2	45000 cP	1690 cP
3	ya no medible	1700 cP
4	gelificada	1700 cP
5	"	1720 cP
20	"	1810 cP

10. x) preparado a base de 0,82 partes de sodio y 100 g de 3-hidroxi-metil-2,4-dihidroxi-pentano.



1964

3. 3. 3. 3

Se mezclan, por un lado, 103 partes de la primera muestra con 55 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico (mezcla I) y, por otro lado, 112 partes de la segunda muestra con 95 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico (mezcla II); se cuecen las mezclas a 80° en tubos de aluminio (de 40 x 10 x 140 mm), y a continuación se endurecen a 120° durante 3 horas. En la tabla que sigue pueden verse las propiedades de las probetas endurecidas:

	Mezcla I	Mezcla II
10. Estabilidad de la forma en caliente, según Martens 20, en °C	163	158
resistencia a la flexión, en kg/mm ²	4,4	8,7
resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm ²	2,3	4,9



302337

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza Nº 9163/63 del 23 de julio de 1963.

5. 1. Procedimiento para preparar mezclas endurecibles, que sirven de resinas colables, resinas laminables, recubrimientos o adhesivos, caracterizado por contener: a) un éster poliepóxido cicloalifático, b) un agente endurecedor para resinas epóxicas y c) como acelerador del endurecimiento, un alcoholato de metal alcalino.
10. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por contener, en concepto de acelerador c), un alcoholato sódico de 1,2,6-hexantriol o 3-hidroximetil-2,4-dihidroxipentano.
15. 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por contener el alcoholato de metal alcalino en cantidad de 0,1 a 10% en peso, en relación al peso total de los componentes a), b) y c) de la mezcla.
20. 4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por contener, como agente endurecedor b), un anhídrido de ácido policarboxílico.



302307

5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por contener el anhídrido de ácido policarboxílico en tal cantidad que, por 1 equivalente de grupos epóxidos del éster poliepóxido cicloalifático a), existan 0,2 a 1,2 equivalentes de grupos anhídridos.
10. 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por contener, en concepto de éster poliepóxido a), el carboxilato de (3,4-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano o el carboxilato de (3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano.
15. 7. Procedimiento en el que se prepara un sistema endurecible de dos componentes que, después de la mezcla de estos dos, sirve de resina colable, resina laminable, recubrimiento o adhesivo y se caracteriza por el hecho de que el componente (1) constituye una mezcla estable y almacenable de un éster poliepóxido cicloalifático y un alcoholato de metal alcalino, mientras que el componente (2) es un agente de endurecimiento para resinas epóxidas, en particular un anhídrido de ácido policarboxílico.
20. 8. Procedimiento, en el que para endurecer ésteres poliepóxidos cicloalifáticos con agentes endurecedores, particularmente anhídridos de ácido policarboxílico, y ello de preferencia en caliente, se caracteriza por emplearse como

= 24 =



302337

acelerador del endurecimiento un alcoholato de metal alcalino.

9. Procedimiento para preparar mezclas endurecibles
Según se describe y reivindica en la presente memoria
5. descriptiva que consta de 24 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de Julio de 1964.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIME ISERN

P. P.