

316958

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

por "PROCEDIMIENTO PARA ENDURECER COMPUESTOS EPOXIDOS",
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada
en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Se conoce el endurecer las resinas epóxicas con
aminas, convirtiéndolas en masas de peso molecular eleva-
do, reticuladas e insolubles. Como endurecedores se em-
plean particularmente dietilentriamina, etilendiamina y
aminas primarias difuncionales o trifuncionales semejan-
tes. Estas aminas reaccionan muy rápidamente y acompaña-
das de intenso desarrollo de calor con las resinas epó-
xicas, y las mezclas de resina y endurecedor se gelifican
ya a los pocos minutos de la preparación, de modo que la
10. utilización práctica, por ejemplo como resinas de colada

316958



o como pinturas y barnices, tropieza con dificultades.
Por lo tanto, se han propuesto ya como agentes endurecedores para las resinas epóxicas las aminas terciarias, las cuales suscitan el endurecimiento con menor desarrollo de calor. Como otras ventajas de las aminas terciarias cabe citar la duración de uso más prolongado, la menor decoloración en el endurecimiento a temperatura elevada y las pequeñas cantidades de amina, a saber, alrededor de 2 a 15%, con que se logra el endurecimiento completo de las resinas epóxicas.

Sin embargo, los cuerpos de moldeo endurecidos con aminas terciarias sólo tienen por lo general propiedades mecánicas (como resistencia a la flexión, resistencia a la flexión por impacto y resistencia al cizallamiento) malas, de modo que las aminas terciarias hasta ahora apenas si han hallado empleo práctico como endurecedores propiamente. Tampoco las aminas diterciarias, como por ejemplo el 1,5-dipiperidilpentano, descritas en la patente alemana Nº 1 032 920, proporcionan propiedades mecánicas que satisfagan grandes exigencias.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que con el empleo de alquilen-bis(ciclohexilaminas) diterciarias o de sus sales con cocatalizadores no solo se logran las ventajas expuestas antes de las aminas terciarias, sino que se obtienen también cuerpos moldeados de excelen-

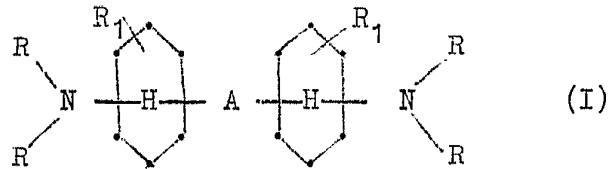


316958

tes propiedades mecánicas.

Objeto del invento que aqui se exone es por lo dotados de una equivalencia de epóxido mayor de 1, con aminas terciarias como agentes de endurecimiento, procedimiento que se caracteriza por emplear como endurecedor aminas cicloalifáticas dterciarias, de la fórmula

10.



15. en que

A significa un radical alquilénico con 1 a 6 átomos de carbono,

R significa un radical alquílico inferior, de preferencia un grupo metílico, y

20. R₁ significa hidrógeno o un radical alquílico inferior.

A los compuestos de la fórmula (I) empleados conforme al invento pertenecen, por ejemplo:

el 2,2-bis-(4-dimetilaminociclohexil)-propano,

25. el 1,2-bis-(4-dimetilaminociclohexil)-etano,



- el bis-(2-metil-4-dimetilaminociclohexil)-metano,
- el bis-(3-metil-4-dimetilamino-ciclohexil)-metano,
- el bis-(4-dietilaminociclohexil)-metano,
- el 1,4-bis-(4-dibutilaminociclohexil)-butano,
- 5. el 4,4'-di-(dimetilamino)-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexil-
metano t, en particular,
- el bis-(4-dimetilaminociclohexil)-metano.

Para el endurecimiento, las aminas de la fórmula (I) se utilizan en las cantidades usuales para las aminas terciarias, o sea en un 2 a 15%, aproximadamente, en peso, respecto a la resina epóxida utilizada.

En una modalidad preferido de realización, las aminas diterciarias de la fórmula (I) se emplean en combinación con otros endurecedores para las resinas epoxi-
15. das, ya descritos, como complejos de fluoruro bórico, a-
minas, anhídridos de ácidos, fenoles, etcétera, o alcoho-
les monovalentes o polivalentes. La adición de estos en-
durecedores, ya conocidos, se efectúa en cantidades de 5
a 100 partes en peso por 100 partes en peso de amina di-
terciaria (I). En virtud de esta proporción cuantitati-
va se trata inequívocamente de materias adicionales para el
endurecedor (I) propiamente dicho que se emplea según es-
te invento, y no, por ejemplo, del conocido empleo de ami-
nas terciarias como aceleradores en el conocido endureci-
miento de las resinas epoxidas por medio de anhídridos,



en el que se utiliza ordinariamente de 0,01 a 2,5% en peso de amina terciaria (respecto al anhídrido).

En endurecimiento se realiza de ordinario a temperaturas de 50 a 220°C, y preferentemente de 80 a 180°C,

5. Una modalidad especial de realización del procedimiento consiste en que, mediante el empleo de una mezcla de una amina de la fórmula (I) con un complejo de BF_3 -amina, en proporción cuantitativa tal que ninguno de los dos componentes por sí solo bastaría para el endurecimiento completo de la resina epóxida, se prepara, a temperatura de 10. 50 a 130°C, un condensado previo que puede endurecerse por completo utilizando temperaturas más altas, preferentemente de 150 a 200°C. Tales condensados previos son almacenables a la temperatura ambiente por más de mil horas,
15. presentan puntos de fusión de 80 a 120°C, según la resina epóxida empleada, y pueden, en combinación con materias de relleno y para mayor ventaja por el procedimiento de la sinterización en turbulencia, emplearse para la preparación de recubrimientos elásticos de buena resistencia a los productos químicos. Las adhesiones de metales endurecidas en caliente manifiestan alta resistencia al cizallamiento.

- La citada combinación de complejos de trifluoruro bórico-amina con las aminas terciarias de la fórmula
20. la (I) permite preparar, por ejemplo, cuerpos de moldeo

316958



o recubrimientos protectores endurecidos que tienen propiedades que no se lograrían con ninguno de los componentes individuales por sí solos. La flexibilidad de los recubrimientos protectores, sobre todo, puede resultar muchas veces mayor que con la amina terciaria o el complejo BF₃-aminas solos, y es ventajosa una proporción de mezcla, por ejemplo, de 10 a 40 partes en peso de complejo de trifluoruro bórico-amina por 100 partes en peso de amina diterciaria.

10. Objeto de este invento son también, por lo tanto las mezclas endurecibles que contienen: 1) un compuesto epóxido con un equivalente de epóxido mayor de 1; y 2) una amina diterciaria de la fórmula (I); lo mismo que los condensados previos endurecibles que se obtienen si se efectúa el endurecimiento en dos etapas, endureciendo parcialmente a 60-120°C las citadas mezclas endurecibles.

Los compuestos epóxidos con una equivalencia de epóxido superior a 1 existentes en las mezclas endurecibles de este invento contienen, en relación al peso molecular medio, \underline{x} grupos epóxidos (\underline{x} se entiende un número entero o quebrado mayor de 1).

Con los métodos usuales para la preparación de compuestos poliepóxidos se obtienen en general, como es sabido, mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieren entre sí, mezclas que contienen además una



porción de compuestos cuyos grupos epóxidos terminales están parcialmente hidrolizados. El valor determinado analíticamente para la equivalencia epóxida de tales mezclas técnicas no necesita ser por lo tanto un número entero por valor de 2 a lo menos, pero en todo caso debe ser ésta mayor de 1,0.

En concepto de compuestos epóxidos del tipo definido antes entran en consideración, por ejemplo:

- 10. - los poliepóxidos alicíclicos, como el dióxido de vinilciclohexano, el dióxido de limoneno, el dióxido de dicitlopentadieno, el éter etilenglicol-bis(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-ílico), el éter (3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-il)-glicidílico, los polibutadienos epoxidados o copolimerizados del butadieno con compuestos
- 15. insaturados etilénicamente, como el estireno o el acetato de vinilo; los compuestos con dos radicales epoxiciclohexílicos, como el carboxilato de dietilenglicol-bis-(3,4-epoxiciclohexano), el succinato de bis-3,4-(epoxiciclohexil-
- 20. metilo), el carboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metilciclohexano y el 3,4-epoxihexahidrobenzal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.

Entran además en consideración ésteres poliglicídlicos, como los que son asequibles por reacción de un ácido dicarboxílico con epiclorohidrina o diclorohidrina

- 25. en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivar-



- 8 - 316958

se de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido, succínico o el ácido adípico, y en particular de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido ftálico o el ácido tereftálico. Merecen mención, por ejemplo, el adipato de diglicidilo y el ftalato de diglicidilo.

- Se emplean con preferencia ésteres poliglicídlicos como los que son asequibles por eterificación de un alcohol bivalente o polivalente o de un difenol o polifenol con epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de álcali.
- 10. Estos compuestos pueden derivarse de los glicoles, como el etilenglicol, el dietilenglicol, el trietilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,4-butilenglicol, el 1,5-pentandiol, el 1,6-hexandiol, el 2,4,6-hexantriol y la glicerina, y en particular de difenoles o polifenoles, como la
 - 15. resorcina, la pirocatequina, la hidroquinona, la 1,4-dihidroxi-naftalina, los productos de condensación de fenol-formaldéhido del tipo de los resoles o las novolacas, el bis-(p-hidroxifenil)-metano, el bis-(p-hidroxifenil)-metilfenilmetano, el bis-(p-hidroxifenil)-tolilmctano, el 4,4'-
 - 20. dihidroxidifenilo, la bis-(p-hidroxifenil)-sulfona y en particular el bis-(p-hidroxifenil)-dimetilmetano.

Son particularmente aptas las resinas epóxicas líquidas a la temperatura ambiente, por ejemplo las procedentes de bis(p-hidroxifenil)-dimetilmetano (bisfenol

- 25. A) que tienen un contenido de epóxido de 3,8 a 5,8 equivalentes epóxicos por kg. Tales resinas epóxicas corres-



- 10 316958

30 AGO. 1930

- y aromáticas, primarias y secundarias, por ejemplo mono- y di-butilamina, anilina, N-metilanilina, m-fenilendiamina, bis(4-aminofenil)metano, bis(2-metil-4-aminofenil)metano, bis(4-aminofenil)sulfona, difenilamina, p-cloroanilina, etilendiamina, N-hidroxietil-etilendiamina, N,N-di-etil-etilendiamina, tetra(hidroxietil)di-etil-tri-etil-triamina, di-etil-tri-etil-triamina, tri-etil-tetra-aminamina, dietilamina, piperidina, piperazina, polímeros de aminoestirenos, anhídridos polibásicos de ácido carboxílico, por ejemplo anhídrido de
10. ácido ftálico, anhídrido de ácido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido dodecenilsuccínico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexa-cloroendometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido maleico, anhídrido de ácido succínico, dianhídrido de ácido piromelítico
15. o sus mezclas; los fenoles monovalentes y polivalentes, por ejemplo fenol, orto-, meta- y para-crosol, resorcina, hidroquinona 2,2-bis(4'-hidroxifenil)propano y trifluoruro de Boro y sus complejos, en particular con compuestos orgánicos, por ejemplo los complejos de trifluoruro bórico con éter dietílico, anisol, monometilamina, monoetilamina, dimetilamina o bencilamina. Otros cocatalizadores son los alcoholes monovalentes o polivalentes, como el butanol el etilenglicol, la glicerina o la manita, los fosfitos de tria-
20. rilo, como el fosfito de tricnilo o el fosfito de tri(p-
- 25.



tolilo), y los ésteres de ácido titánico, como el titanato de tetrabutilo. Pueden añadirse también varios de los cocatalizadores citados, simultáneamente.

Las mezclas endurecibles de este invento pueden

5. además combinarse, en cualquier fase antes del endurecimiento, con agentes de relleno, pigmentos, colorantes, materias incombustibilizantes, desmoldadores, etcétera. En concepto de agentes de extensión y de relleno pueden utilizarse, por ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, mica,
10. harina de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como polvo de aluminio.

Las mezclas endurecibles pueden, en estado relleno o no relleno, eventualmente en forma de soluciones

15. o emulsiones, servir de resina de laminación, polvos para sinterización por turbulencia, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas para colada, masas de moldeo, masas para extender y espatular, masas para el recubrimiento de los suelos, masas de embutición y de aislamiento para la
20. electrotécnica, adhesivos, etcétera, así como para la preparación de productos de esta índole.

En los ejemplos que siguen, las temperaturas están indicadas en grados centígrados.



E J E M P L O 1.

- 100 g de ARALDIT[®] GY 250 (marca registrada de Ciba, A.G. para una resina epóxida con un contenido de epóxido de 5,2 equivalentes por kg, que es líquida a la temperatura ambiente y que se prepara por condensación de bisfenol A con epiclorohidrina en presencia de álcali) se mezclaron a la temperatura ambiente con 5,0 g de bis(4-dimetilamino-ciclohexil)metano y, después de una hora de reposo, se vertió la mezcla en moldes, a la temperatura circundante. El endurecimiento se efectuó en 2 horas, a 100°. En los cuerpos de colada endurecidos se midió una resistencia a la flexión por impacto (VSM) de $> 24,9 \text{ cmkg/cm}^2$.

15. E J E M P L O 2.

- 100 g de ARALDIT[®] GY 250 se mezclaron a la temperatura ambiente con una de las aminas terciarias indicadas en la tabla que sigue, como endurecedor, y se endurecieron a 100° durante 6 horas. A continuación se determinó la resistencia a la flexión por impacto de las probetas. Con otra muestra de la mezcla se determinó el tiempo de gelificación a 60° en el "Tecon Gelation Timer" de la firma Techno (Cambridge) Ltd., de Duxford, Cambridge, Inglaterra (véase N.A. de Bruyno, Modern Plastics, 27, nº 9,



mayo de 1960). Otros 100 g de la mezcla antes citada se depositaron en una caja de hojalata de 100 cc y se midió la temperatura máxima alcanzada por la reacción exotérmica.

Los resultados que se obtuvieron con las aminas terciarias

5. bis(4-dimetilaminociclohexil)metano (A), pentametilditilentriamina (B), N,N-dimetilaminociclohexano (C) y 3-dietilaminopropilamina (D) están resumidos en la tabla 1:

TABLA 1

Ensayo nº	Endurecedor (1)	Moles de amino-nitrógeno por mol de epóxido	Tiempo de gelificación a 60º	Temperatura máxima exotérmica	Resistencia a la flexión por impacto (VSM) en cmkg/cm ²
1	5,0 g A	0,07	74 Min.	65	≥ 24,7
2	2,0 g B	0,07	58	70	8,8
3	5,0 g C	0,07	41	96	7,9
4	10,0 g A	0,14			≥ 24,6
5	5,0 g B	0,17			15,8
6	5,0 g D	0,15	50		quebradizo no medible

(1) Gremos de endurecedor por 100 g de ARALDIT^(R) GY 250.



316958

EJEMPLO 3.

En una mezcla de 30 g de éter diglicídico de propilenglicol con peso molecular 1025, 50 g de dióxido de titanio (rutilo), 520 g de ARALDIT^(R) GY 6071 (1), 550 g de ARALDIT^(R) 6084 (2) y 50 g de AEROSIL^(R) (3) se desliaron por agitación a 100º, en el curso de 3 minutos, 30 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano y 20 g de "Curing Agent 1040" (complejo de trifluoruro de boro-10. amina de la Anchor Chem. Corp.) y se coló la fusión, en capa delgada, sobre una hoja de polietileno. El preconden- sado así obtenido presentó después del enfriamiento, un punto de reblandecimiento según Wofler de 95º.

Los trozos friables de resina se desmenuzaron, 15. se molieron en un molino de pitones y se cernieron hasta un tamaño de grano menor de 150 micras.

Con este polvo se recubrieron, por el procedi- miento de la sinterización por turbulencia o con ayuda de una pistola electrostática rociadora de polvo, chapas 20. de hierro desengrasadas y calentadas de antemano a 180º y se endureció el revestimiento calentando consecutivamen- te a 180º durante 30 minutos. El recubrimiento demostró ser muy flexible y resistente al impacto. Con un espesor de capa de 200 a 300 micras, se midió un índice de pro- 25. fundización Ericlson (DIN 53 156) superior a 9 mm y una



profundización por impacto en el recubrimiento de más de 85 cm/2 kg. La prueba de la profundización por impacto se efectuó con el aparato comprobador de percusión de Nissen, que está descrito en la obra del Dr. Felix Wilborn

5. "Procedimientos físicos y técnicos de comprobación para barnices y sus materias primas", 1953, volumen II, página 642.

Además, se comprimió el polvo por medio de un tórculo, en capa de 1 mm aproximadamente de espesor, entre

10. dos chapas de aluminio pulimentadas y desengrasadas, de las que se obtienen con la designación "Anticorodal B" y que presentan las dimensiones 170 x 25 x 1,5 mm, con unos 10 mm de solapadura, y se endureció calentando a 150° durante 30 minutos. Se originó una adhesión en la que se midió una resistencia al cizallamiento de 2,77 kg/mm².

20. (1) ARALDIT[®] 6071 es una marca registrada de Ciba A.G. para una resina epóxida a base de bisfenol A y epíclorohidrina, con un punto de reblandecimiento según Kofler de 50° y un contenido de epóxido de 2,1 moles de grupos epoxídicos por kg.
- (2) ARALDIT[®] 6084 es una marca registrada de Ciba A.G. para una resina epóxida como la (1), pero con un punto de reblandecimiento según Kofler de 75° y un contenido de epóxido de 1,1 moles/kg.
25. (3) AEROSIL[®] es una marca registrada de DEGUSSA para

316958



un dióxido de silicio finamente dividido, de gran superficie interna.

5. EJEMPLO 4.

- a) Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de ARAL-DIT[®] GY 250 y 10 g de bis(4-dimetilamino-ciclohexil)-metano.
10. b) Se mezclaron a la temperatura ambiente 100 g de ARAL-DIT[®] GY 250 y 10 g de bis-(4-dimetilamino-ciclohexil)-metano.

15. Con estas mezclas se pegaron con 10 mm de solapadura unas chapas de aluminio pulimentadas y desengrasadas (170 x 25 x 1,5 mm), de las que se obtienen con la designación "Anticorodal B". Estas adhesiones, endurecidas a 150° durante 30 minutos, dieron resistencias al cizallamiento por tracción de: a) 2,35 kg/mm² y b) 2,37 kg/mm².

20. EJEMPLO 5.

A. Preparación del endurecedor:

25. Se disolvieron, a 50°, agitando, 20,0 g de bis-(2-metil-4-aminofenil)metano en 100,0 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano.



316958

B. Preparación de los cuerpos de moldeo:

5. 7,5 g del endurecedor líquido a la temperatura ambiente preparado según A, se mezclaron, a la temperatura ambiente, con 100 g de la resina epóxida líquida citada en el ejemplo 1; se coló la mezcla en moldes y se la endureció a 100° durante 6 horas. En las probetas, claras y transparentes, se midieron los valores siguientes:

10.	Resistencia a la flexión (VSM)	Flexión (VSM)	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	Resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)
	12,3 kg/cm ²	12,8 mm	> 25,2 cmkg/cm ²	86°

15.

EJEMPLO 6.

A. Preparación del endurecedor:

20. Por calentamiento a 60° y agitando, se disolvieron 10,0 g de fenol cristalizado en 100,0 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano.

B. Preparación de los cuerpos de moldeo:

25. 10,0 g del endurecedor preparado en A y 100,0 g de la resina epóxida líquida citada en el Ejemplo 1 se



316958

mezclaron a la temperatura ambiente, se colaron en moldes y se endurecieron a 100° durante 6 horas.

	Resistencia a la flexión (VSM)	Flexión (VSM)	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	Resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)
5.	12,4 kg/cm ²	12,2 mm	> 25,2 cmkg/cm ²	72°

E J E M P L O 7.

10. A. Preparación del endurecedor:

Por calentamiento a 60° y agitando, se disolvieron 20,0 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico en 80,0 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano.

15. B. Preparación de los cuerpos de molde:

10,0 g del endurecedor preparado según A se disolvieron a la temperatura ambiente en 100,0 g de la resina epóxida líquida citada en el Ejemplo 1, se colaron

20. en moldes se endurecieron a 100° durante 6 horas.

	Resistencia a la flexión (VSM)	Flexión (VSM)	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	Resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)
	12,5 kg/cm ²	12,9 mm	> 25 cmkg/cm ²	80°

- 25.



316958

EJEMPLO 8.

A. Preparación del endurecedor:

5. 5,0 g de 4,4'-dihidroxifenilpropano (bisfenol A),
2,0 g de fosfito de trifenilo y 95,0 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano se convirtieron por calentamiento en una solución homogénea.

B. Preparación de los cuerpos de molde:

10. 10,0 g del endurecedor preparado según A se disolvieron a la temperatura ambiente en 100,0 g de la resina epóxida citada en el Ejemplo 1 y se colaron en moldes. El endurecimiento se efectuó a 100° en el curso de 6 horas.

15.	Resistencia a la flexión (VSM)	Flexión (VSM)	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	Resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)
-----	--------------------------------	---------------	--	---

12,7 kg/mm²

12,6 mm

24,5 cmkg/cm²

73°

20.



316958

EJEMPLO 9.

A. Preparación del endurecedor:

Agitando, se disolvieron a 60° 50,0 g de bis(2-metil-4-aminofenil)metano en 100,0 g de bis(4-dimetilaminociclohexil)metano.

B. Preparación de los cuerpos de moldeo:

Se mezclaron a la temperatura ambiente 7,5 g del endurecedor preparado según A y 100,0 g de la resina epóxida citada en el Ejemplo 1. Después de una hora de reposo, se coló la mezcla en moldes y se endureció a diversas temperaturas y con diversos tiempos de endurecimiento.

Nº del ensayo	Condiciones del endurecimiento	Flexión (VSM) en mm	Resistencia a la flexión (VSM) en kg/mm ²	Resistencia a la flexión por impacto (VSM) ₂ en cm kg/cm ²	Resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)
1	6 horas 100°	11,6	11,6	> 25,2	86°
2	3 " 120°	13,8	11,9	> 24,7	79°
3	12 " 120°	12,0	11,1	> 25,2	79°
4	2 " 120°	10,9	11,0	> 24,5	76°
y	2 " 200°				



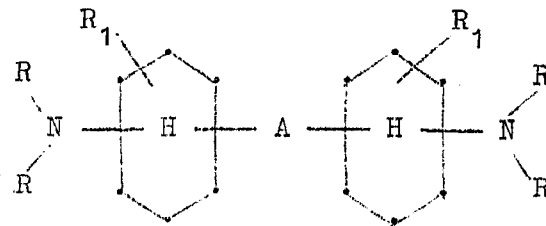
316958

NOTA

Hecha la descripción del invento, se declaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la demanda de patente suiza núm. 11375/64, del 31 de Agosto de 1.964.

5. 1. Procedimiento para endurecer compuestos epóxi-
dos, dotados de una equivalencia de epóxido mayor de 1,
con aminas terciarias como agente de endurecimiento, que
se caracteriza por emplear como endurecedor aminas ciclo-
alifáticas diterciarias, de la fórmula

10.



15.

en que

20. A significa un radical alquilónico con 1 a 6 átomos
de carbono,

30
316958



R significa un radical alquílico inferior, de preferencia un grupo metílico, y

R₁ significa hidrógeno o un radical alquílico inferior.

5. 2. Procedimiento como se define en la reivindicación 1, que se caracteriza por efectuarse el endurecimiento en presencia de endurecedores conocidos para las resinas epóxidas, como los complejos de trifluoruro de boro, las aminas primarias o secundarias, los anhídridos de ácido carboxílico polibásicos, los fenoles monovalentes o polivalentes o los fosfitos de triarilo, como cocatalizadores.

10. 3. Procedimiento como se define en la reivindicación 2, que se caracteriza por emplearse como cocatalizadores complejos de trifluoruro de boro y amina.

15. 4. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por efectuarse el endurecimiento a 50-220°C y, de preferencia, a 80-180°C.

20. 5. Procedimiento como se define en las reivindicaciones 1 a 4, que se caracteriza por procederse al endurecimiento en dos etapas, preparando primeramente un condensado previo a temperatura de 50-130°C y logrando a continuación el endurecimiento completo por calentamiento a 130-220°C.

25. 6. Procedimiento como se define en las reivindicaciones

30



316958

nes 1 a 5, caracterizado por emplearse como agente de endurecimiento bis(4-dimetilaminociclohexil)metano.

7. Procedimiento para endurecer compuesto epóxicos.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 23 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 30 ABO. 1965

CIBA, S.A.

p. a.

JAIME ISERN

p. p.