

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

⑪

**N° 82 04512**

---

⑤④ Accélérateurs réactifs pour systèmes de résines époxydiques durcis par des anhydrides.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 08 G 59/58.

②② Date de dépôt..... 17 mars 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RDA, 31 mars 1981, n° WP G 08 G/228 764.

④① Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 40 du 8-10-1982.

---

⑦① Déposant : Société dite : KOMBINAT VEB ELEKTRO-APPARATE-WERKE BERLIN-TREPTOW  
« FRIEDRICH EBERT », société de droit allemand, résidant en RDA.

⑦② Invention de : Wolfgang Ludeck, Dieter Hein et Heinz Raubach.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Madeuf, conseils en propriété industrielle,  
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

L'invention concerne des accélérateurs réactifs pour systèmes de résines époxydiques durcis par des anhydrides, ces accélérateurs se distinguent en ce qu'ils assurent un durcissement rapide en évitant la formation de substances odorantes et de substances qui affectent les propriétés diélectriques.

Ces systèmes de résines époxydiques accélérés peuvent être utilisés avantageusement en tant que matières à mouler à basse pression ainsi que comme résines adhésives, résines à couler et résines à stratifier, spécialement dans les domaines de l'électrotechnique/électronique.

Lorsqu'on durcit des résines époxydiques avec, par exemple, des amines, des anhydrides ou des catalyseurs de polymérisation, on ne forme pas de produits volatils. C'est la raison pour laquelle cette classe de substances est utilisée avec avantage dans de nombreuses branches industrielles en tant que résines adhésives, résines à couler, et résines à stratifier. Les systèmes résine époxydique-anhydride non accélérés nécessitent des durées de réaction relativement longues, de plusieurs heures, à des températures élevées et supérieures à 150°C. On connaît déjà divers systèmes accélérateurs qui permettent d'écourter la durée de réaction. Parmi les accélérateurs usuels pour les systèmes résine époxydique-anhydride, on citera par exemple des polyalcools comme le glycol ou le glycérol, des amines tertiaires comme la diméthylbenzylamine, la triéthanolamine ou encore le 2,4,6-tris-(N,N'-diaminométhyl)-phénol.

Parmi les accélérateurs mis au point plus récemment pour les systèmes résine époxydique-anhydride, on peut citer par exemple le trichlorure de phényl-étain (brevet DE n° 1 495 306) qui permet un durcissement entre 20 et 70°C, des dialkylpyridines (brevet des Etats-Unis n° 3 440 216), des polymercaptans portant des groupes hydroxy (brevet DE n° 2 400 948) ainsi qu'une combinaison d'un tricarboxylate de chrome et d'amines tertiaires (brevet BE n° 779/557). Conviennent en outre des halogénures de

phosphonium (brevet US n° 3 547 885), des produits de réaction de la mélamine et d'acides dicarboxyliques (brevet DE n° 1 645 206), les sels de titane, de zirconium et de cérium d'acides carboxyliques aliphatiques (brevet 5 US n° 3 692 715) et le tétraphénylborate de tétraphénylphosphonium (brevet US n° 3 597 411).

Ces systèmes ont toutefois un inconvénient : ils ne sont pas incorporés, en tout cas pas complètement, dans la matière à mouler durcie, et il en résulte un amoindrissement des propriétés diélectriques, thermiques, optiques 10 et/ou mécaniques. Les composés métalliques ou halogénés contenus dans quelques accélérateurs ont également un effet négatif, en particulier sur les propriétés diélectriques. On signalera encore une possibilité intéressante 15 d'accélération des mélanges résine époxydique-durcisseur au moyen de mélanges synergétiques de résines de résoles crésoliques et d'amines aromatiques (brevet DD n° 129 563).

Un autre moyen pour accélérer le durcissement des résines époxydiques par déclenchement de la polymérisation 20 des résines époxydiques à l'aide de composés complexes de  $\text{BF}_3$  présente les mêmes inconvénients.

On pourra consulter à cet égard les ouvrages ci-après :

- Jahn : Epoxidharze, pages 51 et suivantes, VEB Deutscher 25 Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969;  
Paquin : Epoxidverbindungen und Epoxidharze, pages 470 et suivantes, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958;  
Ludeck : Handbuch der Kleb-, Giess- und Laminiertechnik, 30 pages 57 et suivantes, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1979.

Dans le brevet DD n° 134 111, on décrit un procédé de préparation d'une composition de résine époxydique durcissant rapidement pour le moulage par injection, à base 35 d'une résine époxydique liquide, de l'anhydride méthylhexahydrophthalique et du 2,4,6-tris-(diméthylaminométhyl)-phénol qui sert d'accélérateur.

L'inconvénient principal de ce procédé réside en ce que l'accélérateur n'est pas entièrement incorporé dans le système durci.

On trouvera d'autres renseignements sur les accélérateurs pour systèmes résine époxydique-anhydride dans les publications citées ci-dessus ainsi que dans Ullmann, Enzyklopädie der techn. Chemie, volume 8, page 434 et suivantes, Verlag Urban & Schwarzenberg, Munich-Berlin, 1957; Vieweg : Kunststoff-Handbuch, volume 11, Polyacetale, Epoxidharze ... Carl Hauser Verlag, Munich 1971, B. Dobinson : Report on the Progress of Applied Chemistry 59 (1974) pages 78 à 87.

On connaît en outre des matières à mouler qu'on forme en durcissant des résines époxydiques avec des bis-maléimides et des polyamines. De tels produits sont décrits dans le brevet DE n° 107 300, le brevet DE n° 2 559 417, le brevet US n° 3 978 152 et les brevets DE n° 2 230 904, 2 026 423 et 2 354 654.

On connaît encore des masses résineuses durcissables à la chaleur (demande de brevet DE publiée sous n° 2 927 995) qui contiennent le mélange de réaction fermé par réaction à l'état fondu d'une diamine avec un anhydride d'acide carboxylique, et un composé époxydique.

Ces produits et procédés de la technique antérieure diffèrent de la présente invention en ce qu'ils utilisent un autre système résine époxydique-durcisseur.

Dans le brevet DE n° 2 446 697 on décrit l'addition du maléate de monoallyle au durcissement de résines époxydiques et d'anhydrides d'acides polycarboxyliques.

Dans le brevet DE n° 2 101 929, on décrit un procédé de préparation de compositions thermodurcissables contenant des mélanges résine époxydique-anhydride d'acides carboxyliques et des bis-maléimides (BMI). Dans ce procédé, on utilise les BMI en proportions de 40 à 250 % du poids de la résine époxydique. Dans la demande de brevet DE publiée sous n° 2 123 638, on décrit des compositions résineuses dans lesquelles la proportion des bis-maléimides

varie de 30 à 80 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine totale. Les autres constituants de la composition résineuse sont des résines époxydiques et des anhydrides d'acides carboxyliques.

5 Dans ces publications, on ne parle pas de l'action de petites adjonctions de BMI sur le comportement au durcissement de mélanges résine époxydique-anhydride d'acide carboxylique.

10 On connaît en outre des mélanges de résines époxydiques (demande de brevet DE publiée sous n° 2 726 821) qui contiennent à la fois des bis-maléimides, des résines époxydiques et des anhydrides d'acides carboxyliques. Toutefois, ces mélanges sont limités à des composés époxydiques qui portent des groupes allyle et ne constituent donc  
15 pas une technique antérieure à la présente invention. Avec ces mélanges, on utilise habituellement des accélérateurs de durcissement.

L'inconvénient fondamental des solutions techniques connues réside en ce que les accélérateurs utilisés ne  
20 sont pas fixés complètement par les matières premières, ni par polymérisation, ni par polyaddition.

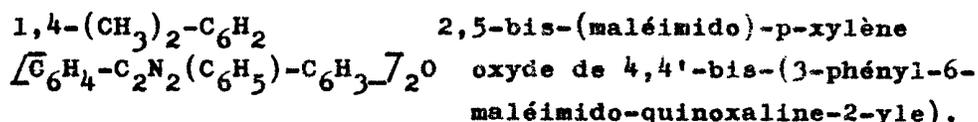
L'invention vise à assurer une intégration complète de l'accélérateur dans le système durci et à parvenir en même temps à une amélioration des propriétés thermiques,  
25 d'oxydation à la chaleur et diélectriques, et de la stabilité sous vide des corps moulés.

L'invention a, en conséquence, pour objet la mise au point d'accélérateurs pour systèmes résine époxydique-anhydride qui possèdent des groupes réactifs appropriés  
30 assurant une incorporation totale dans le réseau polymère.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

Les problèmes exposés ci-dessus sont résolus conformément à l'invention en utilisant pour l'accélération de  
35 systèmes résine époxydique-anhydride des bis-maléimides de formule générale 1





On prépare ces bis-maléimides connus en soi en  
 5 faisant réagir les diamines correspondantes avec les quan-  
 tités molaires doubles d'anhydride maléique dans des sol-  
 vants tels que des mélanges chloroforme-diméthylformamide,  
 la réaction donnant un acide amidocarboxylique qu'on con-  
 vertit en les imides correspondants à l'aide de l'anhydri-  
 10 de acétique (brevet US n° 3 018 290 et brevet GB n°  
 1 137 592).

On pourra également consulter :

Macromolecular Syntheses, volume 6, James E. Mulvaney,  
 Editor, page 92, J.V. Crivello, John Wiley & Sons,  
 15 New York, Londres, Sydney, Toronto, 1977.

Les oligomaléimides qui exercent également une ac-  
 tion catalytique sur les systèmes résine époxydique-anhy-  
 dride sont préparés de manière connue en soi (Europ. Poly-  
 merjournal 14 (1978) 12, pages 985-990) en faisant réagir  
 20 des diamines avec des bis-maléimides à un rapport molaire  
 inférieur à 1:1,25, à une température d'environ 100°C dans  
 un solvant polaire. Lorsque la réaction est terminée, on  
 isole les composés par précipitation dans le méthanol,  
 filtration et extraction par le méthanol.

25 Les bis-maléimides de formule générale 1 dans la-  
 quelle n est supérieur à 0 sont habituellement préparés en  
 faisant réagir un excès des bis-maléimides pour lesquels  
 n = 0 avec des diamines dans le m-crésol en présence d'aci-  
 de acétique à une température de 100 à 160°C.

30 Des adjonctions de bis-maléimides d'environ 1 à  
 30 % provoquent une forte accélération de la réaction de  
 durcissement des résines époxydiques à bas poids moléculaire  
 ou à haut poids moléculaire à base de polyphénols, de Novo-  
 laques, de triazines, de polyols, de siloxanes, d'oxydes  
 35 d'oléfinés aliphatiques et cycloaliphatiques et d'amines  
 avec des anhydrides aromatiques, alicycliques, contenant  
 des doubles liaisons et/ou des halogènes, et mono- ou

poly-fonctionnels. Il est remarquable à cet égard qu'en utilisant les bis-maléimides, on peut parvenir à une combinaison d'une durée moyenne de conservation avant emploi avec une courte durée de durcissement complet.

5 On parvient à de bons résultats avec les anhydrides ci-après :

anhydride phtalique

anhydride tétrahydrophthalique

anhydride hexahydrophthalique

10 anhydride endométhylène-tétrahydrophthalique

anhydride méthylendométhylène-tétrahydrophthalique

anhydride hexachloroendométhylène-tétrahydrophthalique

anhydride tétrachlorophthalique

anhydride trimellitique

15 anhydride maléique

anhydride succinique

dianhydride pyromellitique

dianhydride de l'acide benzophénone-tétracarboxylique

dianhydride de l'acide cyclopentane-tétracarboxylique.

20 Les bis-maléimides font fonction d'accélérateurs réactifs qui sont totalement incorporés dans la matière à mouler par un mécanisme de réaction complexe. Il en résulte une haute stabilité au vide et l'absence de produits odorants même dans des conditions extrêmes et pendant des  
25 durées prolongées. En raison de la présence de groupes stables à la chaleur, ces accélérateurs contribuent à améliorer les propriétés thermiques et les propriétés d'oxydation à la chaleur.

L'adjonction des bis-maléimides au système résine  
30 époxydique-anhydride est réalisée de la manière suivante : on ajoute le durcisseur en proportions calculées au mélange de l'accélérateur et de la résine époxydique et on fond le mélange. Sous cette forme, il peut être utilisé en tant que résine adhésive, résine à couler et résine à stratifier. Le  
35 durcissement est de préférence effectué en deux stades opératoires :

- a) durcissement jusqu'à la stabilité dimensionnelle,
- b) démoulage et durcissement du deuxième stade.

Dans des opérations de coulée sous pression ou de moulage par injection ou d'injection sous pression, la fusion est réalisée dans la machine à des températures de 100 à 285°C et le durcissement jusqu'à la stabilité dimensionnelle (premier stade) dans l'outil à une température de 100 à 285°C environ selon le système utilisé dans le cas particulier.

Le durcissement du deuxième stade (durcissement final) peut être réalisé après avoir retiré l'objet de l'outil à une température de 120 à 300°C.

En faisant varier la proportion des accélérateurs selon l'invention, on peut écourter la durée de durcissement dans l'outil et parvenir à une technologie globale optimale du travail de la matière à mouler. Le réglage aux valeurs optimales des durées d'utilisation et de durcissement conduit à une économie considérable d'énergie et à une augmentation de la productivité. Une adjonction de 2 % de 1,3-bis-(maléimido)-benzène permet d'abaisser la durée de durcissement d'un mélange résine diane-époxydique-anhydride à un niveau d'environ 50 % de celle du système non accéléré. Lorsqu'on utilise des bis-maléimides à poids moléculaire plus élevé, par exemple l'oxyde de 4,4'-bis- $\sqrt{3}$ -phényl-6(7)maléimido-quinoxaline-2-yl]-diphényle, l'effet d'accélération est plus faible; mais ces composés permettent d'utiliser des proportions plus fortes d'accélérateurs et d'améliorer ainsi des propriétés de la matière à mouler telles que la stabilité à la chaleur, la stabilité à l'oxydation à la chaleur, le comportement diélectrique et la stabilité sous vide à haute température. En outre, en utilisant de tels composés, on peut modifier la viscosité des masses fondues dans un sens favorable pour l'utilisation.

Une adjonction de 5 % du bis-maléimide mentionné ci-dessus à un mélange résine-diane-époxydique-anhydride conduit à une diminution de la durée de durcissement

d'environ 50 %. Dans les cas où on souhaiterait une accélération plus forte, on peut utiliser des catalyseurs auxiliaires, par exemple des amines tertiaires, des acides de Lewis, des polyalcools, des sels de chrome, de cérium, de titane, de zirconium, d'acides carboxyliques et/ou des dérivés de polymercaptans.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter; dans ces exemples, les indications de parties et de % s'entendent en poids sauf mention contraire.

#### Exemple 1

Pour le durcissement d'un système consistant en 100 parties d'une résine époxydique à bas poids moléculaire, équivalent d'époxyde 190, et 70 parties d'anhydride phtalique, il faut 118 mn à 130°C pour atteindre l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, la durée nécessaire pour parvenir à l'état B tombe à 52 mn à 130°C.

#### Exemple 2

Pour le durcissement d'un système consistant en 100 parties d'une résine époxydique à bas poids moléculaire, équivalent d'époxyde 190, et 70 parties d'anhydride tétrahydrophthalique, il faut 127 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. L'adjonction de 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système abaisse à 57 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 3

Pour durcir un système qui consiste en 100 parties d'une résine époxydique à bas poids moléculaire, équivalent d'époxyde 190, et 75 parties d'anhydride hexahydrophthalique, il faut 226 mn à 130°C pour atteindre l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 117 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 4

Pour durcir un système consistant en 100 parties

d'une résine époxydique de poids moléculaire moyen, équivalent d'époxyde 350, et 30 parties d'anhydride phtalique, il faut 38 mn à 130°C pour atteindre l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 19 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 5

Pour durcir un système qui consiste en 100 parties d'une résine époxydique de poids moléculaire moyen, équivalent d'époxyde 350, et 30 parties d'anhydride tétrahydro-phtalique, il faut 39 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 21 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 6

Pour durcir un système qui consiste en 100 parties d'une résine époxydique de poids moléculaire moyen, équivalent d'époxyde 350, et 35 parties d'anhydride hexahydro-phtalique, il faut 53 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 33 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 7

Pour durcir un système consistant en 100 parties d'une résine époxydique Novolaque, équivalent d'époxyde 180, et 70 parties d'anhydride phtalique, il faut 69 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 32 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

#### Exemple 8

Pour durcir un système consistant en 100 parties d'une résine époxydique Novolaque, équivalent d'époxyde 180, et 75 parties d'acide tétrahydro-phtalique, il faut 72 mn

à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 40 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

5

Exemple 9

Pour durcir un système qui consiste en 100 parties d'une résine époxydique Novolaque, équivalent d'époxyde 180, et 80 parties d'anhydride hexahydrophthalique, il faut 228 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à 98 mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B.

Exemples 10 à 16

Pour durcir un système qui consiste en 100 parties d'une résine époxydique de poids moléculaire moyen, équivalent d'époxyde 350, et 30 parties d'anhydride tétrahydrophthalique, il faut 39 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant A parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle à ce système, on abaisse à B mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B : les valeurs respectives de A et B sont indiquées dans le tableau 1 ci-après :

Tableau 1

Exemple	10	11	12	13	14	15	16
25 parties de bis-maléimide ajoutées, A	0	1	3	6	10	15	20
durée B, mn	39	37	32	25	21	15	10

Exemples 17 à 19

Pour durcir un système consistant en 100 parties d'une résine époxydique de poids moléculaire moyen, équivalent d'époxyde 350, et 30 parties d'anhydride tétrahydrophthalique, il faut 39 mn à 130°C pour parvenir à l'état B. En ajoutant A parties de 1,4-bis-(maléimido)-benzène à ce mélange, on abaisse à B mn à 130°C la durée nécessaire pour parvenir à l'état B. Les valeurs respectives de A et B sont indiquées dans le tableau 2 ci-après.

35

Tableau 2

Exemple	17	18	19
parties de bis-maléimide ajoutées, A	0	1	2 3
5 durée B, mn	39	32	30 26

Exemple 20

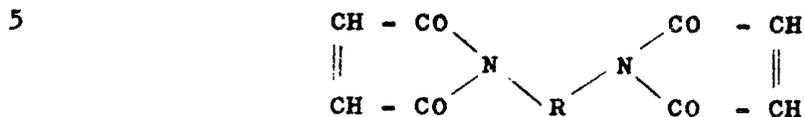
Pour préparer un corps moulé à partir d'une matière à mouler consistant en 100 parties d'une résine époxydique à bas poids moléculaire, équivalent d'épexyde 190, et 70 parties d'anhydride phtalique, il faut une durée de durcissement d'environ 15 h à 130°C. Lorsqu'on ajoute 10 parties d'oxyde de 4,4'-bis-(3-phényl-6-maléimido-quinoxaline-2-yl)-diphényle, la durée de durcissement tombe à moins de 120 mn. Après 120 mn de durcissement, les objets moulés à partir de la masse modifiée par le bis-maléimide présentent une résistance à la rupture sous flexion d'environ 75 N/mm<sup>2</sup>. En prolongeant la durée de durcissement, on ne modifie pas cette valeur. Les températures Vicat d'objets moulés durcis pendant des durées différentes atteignent les valeurs suivantes :

hr.	2	3	4	5	6	7	12	24
T (°C)	128	139	138	138	140	137	146	146
25	4 jours	12 jours	20 jours	40 jours				
	0,25 %	0,45 %	0,57 %	0,73 %				

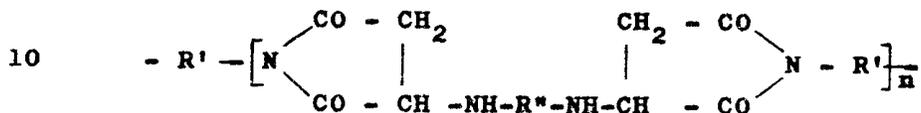
La quantité d'eau absorbée par des éprouvettes de 50 x 50 x 4 mm<sup>3</sup> est la suivante :

REVENDICATIONS

1 - Accélérateurs réactifs pour systèmes de résines époxydiques durcis par des anhydrides, caractérisés en ce qu'ils consistent en bis-maléimides de formule générale 1



dans laquelle R représente



n a une valeur de 0 à 10,

R' et R'', identiques ou différents, représentent chacun l'un des radicaux suivants :

- 15  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4$
- 20  $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4$
- 25 1,3- $\text{C}_6\text{H}_4$   
 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_2\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_{10}$
- 30  $\text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10}$   
 $\text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{C}_6\text{H}_{10} - \text{CH}_2$   
 1,3-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_2$   
 1,4-( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>- $\text{C}_6\text{H}_2$
- 35  $\sqrt{\text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_2\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_3 - 7_2^0}$

2 - Accélérateurs réactifs selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'ils sont ajoutés en quantités de 0,5 à 30 % du poids total du système résine-durcisseur.

5 3 - Accélérateurs réactifs selon la revendication 1, caractérisés en ce que le durcissement, au premier stade opératoire, est de préférence réalisé par chauffage à une température de 100 à 220°C environ en une durée d'1 mn à 30 mn.

10 4 - Accélérateurs réactifs selon la revendication 1, caractérisés en ce qu'on les utilise le cas échéant avec des catalyseurs auxiliaires.

15 5 - Accélérateurs réactifs selon la revendication 1 ou 4, caractérisés en ce que les catalyseurs auxiliaires sont des amines tertiaires, des acides de Lewis, des poly-alcools, des sels de chrome, de cérium, de titane et de zirconium d'acides carboxyliques ou des dérivés de poly-mercaptans.