

272034



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

por PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS RESINAS DE POLIADICION", e favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza)

= . =

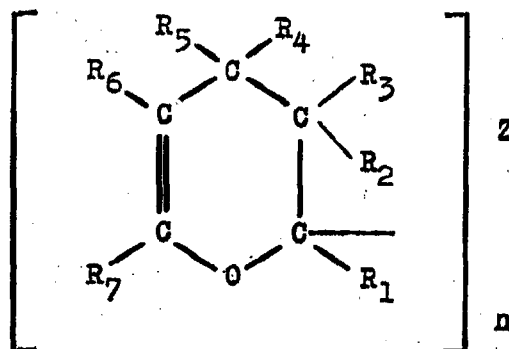
MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del invento que aquí se expone son nuevas resinas de poliadición que se obtienen haciendo reaccionar entre sí, de preferencia en presencia de un catalizador ácido, 1) un compuesto de poli-(2,3-dihidro-5. 1,4-piraniilo) de la fórmula general

272034



5.



(I)

en la que los radicales

10.

$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6$ y R_7 significan átomos de hidrógeno o grupos metilo,

\underline{n} representa un número entero pequeño por valor de 2 por lo menos, y de preferencia 2 a 6, y

15.

Z significa un radical orgánico con \underline{n} valencias libres,

y 2) un compuesto que contiene por lo menos 2 grupos hidroxilos, sulfhidrilos, carboxilos, amidos, acetálicos o de ortoéster.

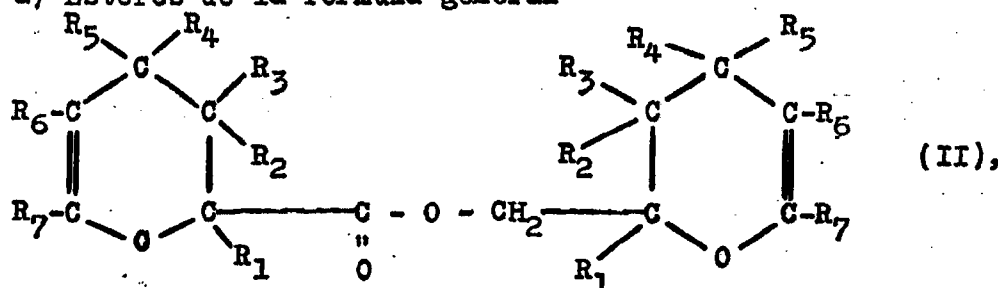
20.

En concepto de compuestos de poli-(2,3-dihidro-1,4-piraniilo) (1), entran en consideración a título de

ejemplo las clases siguientes de compuestos:

a) Esteres de la fórmula general

25.



en la que R_1 a R_7 tienen el mismo significado que en la fórmula I.

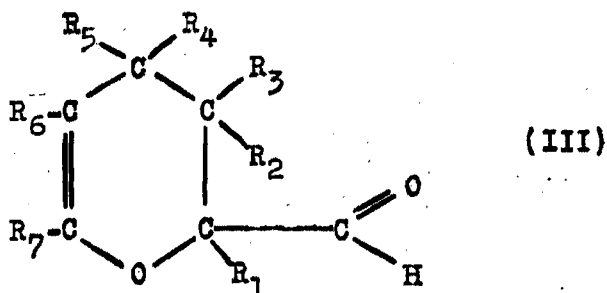
30.

2034



Estos ésteres son cómodamente asequibles a partir de los correspondientes 2,4-dihidro-1,4-piran-2-aldehídos de la fórmula

5.



10.

por medio de la llamada reacción de Titschenko. Los aldehídos de la fórmula III, como en particular el dihidro-1,4-piran-2-aldehído y el 2,5-dimetil-dihidropiran-2-aldehído, pueden por su parte prepararse fácilmente por dimerización de aldehídos insaturados en alfa,beta, como la acroleína

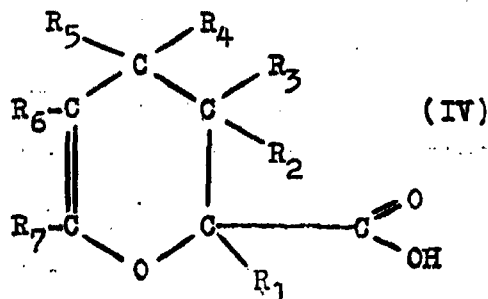
15.

o la metacroleína (véase H. Schulz und H. Wagner, "Angewandte Chemie" 62, 105, 1950);

b) ésteres a base de 1 mol de un compuesto di- ó polihidroxi, como los glicoles, los poliglicoles o los polifenoles, y por lo menos 2 moles de un ácido 2,3-dihidropiran-2-

20.

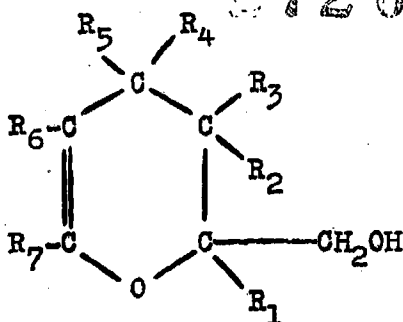
carboxílico de la fórmula



25.

c) ésteres a base de 1 mol de un ácido di- o policarboxílico o un ácido inorgánico polibásico y por lo menos 2 moles de un 2,3-dihidro-1,4-piran-2-metanol de la fórmula

272034

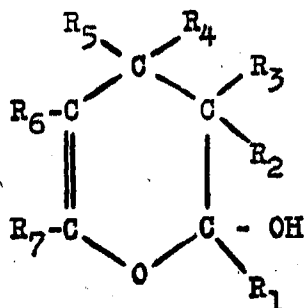


(V)

5.

d) éteres a base de 1 mol de un compuesto di- o polihidro-
xilo y por lo menos 2 moles de un 2,3-dihidro-1,4-piran-
2-ol de la fórmula

10.



(VI)

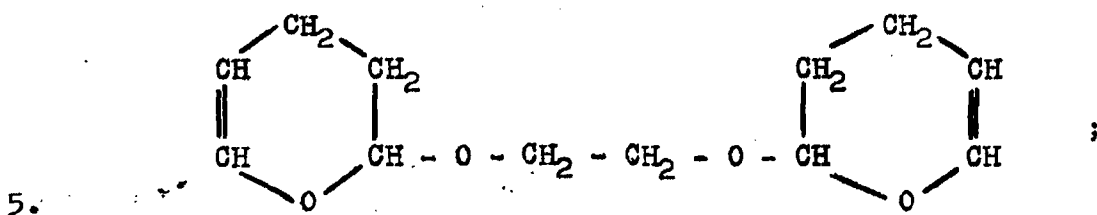
15.

Esta clase de éteres son asequibles de la manera
más fácil por adición de Diels-Alder de 2 ó más moles de un
aldehído insaturado en alfa,beta, como la acroleína o la
metacroleína, a 1 mol del éter di- o polivinílico de un
compuesto di- o polihidroxi. Por adición de Diels-Alder
de 2 moles de acroleína y 1 mol de éter divinílico de eti-
lenglicol, se obtiene así, por ejemplo, el éter bis-(2,3-
dihidro-1,4-piran-2-ílico) de etilenglicol, de la fórmula

20.

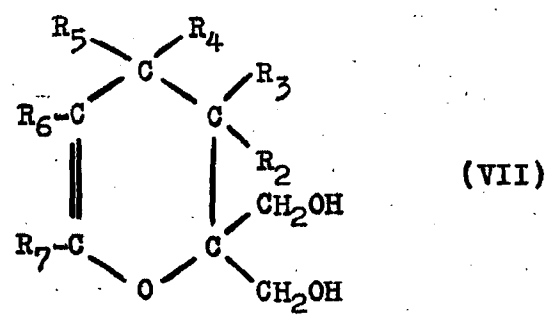
25.

272034



10. e) éteres a base de 1 mol de un compuesto di- o polihidro- xilo y por lo menos 2 moles de un 2,3-dihidropiran-2-metanol de la fórmula V;
- f) formales, acetales o acetales a base de 1 mol de un aldehído o de una cetona y 2 moles de un 2,3-dihidropiran-2-metanol de la fórmula V o de un 2,3-dihidropiran-2-ol de la fórmula VI;
15. g) uretanos a base de 1 mol de un di- o poliisocianato y por lo menos 2 moles de un 2,3-dihidropiran-2-metanol de la fórmula V o de un 2,3-dihidropiran-2-ol de la fórmula VI;
- h) poliésteres a base de ácidos di- o policarboxílicos y un 2,3-dihidropiran-2,2-dimetanol de la fórmula

20.



25.

Estos compuestos (VII) son asequibles de manera conocida por reacción de los aldehídos (III) con formaldehído. Como componentes de partida (2) entran en consideración:

30.



a) compuestos polihidroxilados, como di- y polialcoholes saturados e insaturados, y además di- y polifenoles.

En concepto de alcoholes saturados divalentes y polivalentes cabe mencionar, a título de ejemplo:

- 5. - el etilenglicol,
- el 1:2-propandiol,
- el 1:3-propandiol,
- la glicerina,
- el 1:3-butandiol,
- 10. - el 1:4-butandiol,
- el 1:5-pentandiol,
- el 2-metil-n-pentandiol-2:4,
- el n-hexandiol-2:5,
- el 2-etilhexandiol-1:3,
- 15. - el 2:4:6-hexantriol,
- el 1:2:6-hexantriol,
- el trimetiloetano,
- el trimetilolpropano,
- el éter 2:2'-dioxi-di-n-propílico,
- 20. - el butantriol-(1,2,4),
- el dietilenglicol,
- el trietilenglicol,
- la eritrita,
- la xilita,
- 25. - la arabita,
- la sorbita,
- la mannita,
- la dulcita,
- la talita,
- 30. - la idita,



- la adonita y la pentaeritrita,
- las hepstitas,
- el 2,2,6,6-tetrametilciclo-hexanol-(1),
- el cis- y el trans- 1,4-dioxociclohexano (cis- y trans-
- 5. - quinita),
- el 1,4-dioxi-5-clorociclohexeno,
- el alcohol polivinílico,
- los productos de adición de óxido de etileno u óxido de propileno a di- o polialcoholes o a di- o polifenoles,
- 10. - los monoésteres a base de polialcoholes con 3-4 grupos hidroxilos, como la glicerina o la pentaeritrita, y ácidos grasos superiores, con el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido graso de talol o el ácido graso de aceite de linaza,
- 15. - y monoéteres a base de polialcoholes con 3 a 4 grupos hidroxilos y di- o polialcoholes, como por ejemplo la diglicerina.

En concepto de polialcoholes insaturados cabe mencionar a título de ejemplo:

- 20. - el butan-(2)-diol-(1,4),
- el éter monoalílico de glicerina,
- el éter (1,2,4)-monoalílico de butantriol,
- el 1,1-bis-(oximetil)-ciclohexeno-(3),
- el 1,1-bis-(oximetil-6-metilciclohexeno-(3),
- 25. - el 1,1-bis-(oximetil)-2,4,6-trimetil-ciclohexeno-(3),
- el 1,1-bis-(oximetil)-2,5-metilen-ciclohexeno-(3)
- y el 1,1-bis-(oximetil)-4-cloro-ciclohexeno-(3).

En concepto de di- y polifenoles entran en consideración, por ejemplo:

- 30. - la resorcina,



- la pirocatequina,
- la hidroquinona,
- el 1,4-dioxi-5-clorobenceno,
- la 1,4-dioxinaftalina,
- 5. - la 1,5-dioxinaftalina,
- el bis-(4-oxifenil)-metano,
- el bis-(4-oxifenil)-metilfenilmetano,
- el bis-(4-oxifenil)-tolilmetano,
- el 4,4'-dioxidifenilo,
- 10. - la bis-(4-oxifenil)-sulfona;
- los bisfenoles clorados, como por ejemplo el bis-(3-cloro-4-oxifenil)-dimetilmetano;
- los productos de condensación de fenoles, como el cresol o el fenol, con formaldehído (novolacas y resoles);
- 15. - el 1,1,3-tris-(4'-oxifenil)-propano,
- el 1,1,2-tris-(4'-oxi-3',5'-dimetilfenil)-propano,
- el 1,1,2,2-tetraquis-(4-oxifenil)-etano,
- el 1,1,3,3-tetraquis-(4-oxifenil)-propano,
- el 1,1,3,3-tetraquis-(3-cloro-4-oxifenil)-propano,
- 20. - el alfa, alfa, alfa', alfa'-tetraquis-(4"-oxifenil)-1,4-dimetilbenceno,
- el alfa, alfa, alfa', alfa'-tetraquis-(4"-oxifenil)-1,4-dietilbenceno,
- y en particular el bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano.
- 25. b) Acidos di- y policarboxílicos saturados e insaturados.
En concepto de ácidos di- o policarboxílicos saturados alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos cabe mencionar a título de ejemplo;
- el ácido oxálico,
- 30. - el ácido malónico,



- el ácido succínico,
- el ácido glutárico,
- el ácido adípico,
- el ácido pimélico,
- 5. - el ácido suberínico,
- el ácido acelaico,
- el ácido sebácico,
- el ácido hexahidroftálico,
- el ácido tri-carbalílico;
- 10. - y además el ácido ftálico,
- el ácido, isoftálico,
- el ácido tereftálico,
- el ácido 2,6-naftalindicarboxílico,
- el ácido difenil-o,o'-bicarboxílico,
- 15. - el éter bis-(p-carboxifenílico de etilenglicol,
- y el ácido piromelítico.

En concepto de ácidos di- o policarboxílicos insaturados cabe mencionar:

- el ácido maleico,
- 20. - el ácido fumárico,
- el ácido mesacónico,
- el ácido citracónico,
- el ácido itacónico,
- el ácido tetrahidroftálico,
- 25. - el ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico
- y el ácido aconítico.

c) Di- y polimercaptanos.

- Como tales cabe mencionar, por ejemplo, el ditioetilenglicol, la tritio glicerina y asimismo los polisulfuros polímeros, asequibles por condensación de polisulfuro
- 30.



2 3 4
sódico y dicloretano o bis-(2-cloroetil)-formal, que se hallan en el comercio con la marca, por ejemplo, "Thiokol".

d) Poliacetales.

Cabe mencionar a título de ejemplo:

5. - el glioxal-bis-dimetilacetal,
- el glioxal-bis-dietilacetal,
- el glioxal-bis-dibutilacetal y
- el bis-dietilacetal de aldehído glutárico.

e) Poliortoésteres, por ejemplo el éster hexametilico de ácido ortosuccínico.

10.

f) Poliésteres.

Entran en consideración los poliésteres usuales a base de ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, como el ácido ftálico, el ácido maleico, el ácido fumárico, etc., y de glicoles, como el etilenglicol, el propilenglicol, la glicerina, etc., que contienen grupos hidroxilos y/o carboxilos libres.

15.

g) Compuestos con varios grupos amido terminales, como la urea, la tiourea, la guanidina, la acetoguananina, la benzo-guanamina y la melamina.

20.

Como se comprende, también se pueden emplear como productos de reacción (2) compuestos que contengan simultáneamente varios grupos hidroxilos, carboxilos, amidos, mercaptos, acetálicos o de ortoéster.

25.

A título de ejemplo cabe mencionar:

- el ácido láctico,
- el ácido glicérico,
- el ácido mícico,
- el ácido sacárico,
- el ácido cítrico,

30.



272034

- la tioglicerina,
- la ditioglicerina y
- el ácido tioglicólico.

5. Con tal de que el componente (2) de partida no contenga ya de por sí grupos fuertemente ácidos, la reacción de poliadición se lleva a cabo convenientemente en presencia de un catalizador ácido fuerte o de un ácido Lewiss. Como tales cabe considerar:

- 10. - los ácidos minerales, como el gas clorhídrico, el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico y el ácido perclórico;
- los ácidos orgánicos fuertes, como el ácido fórmico, el ácido cloracético, el ácido tricloracético y el ácido oxálico;
- 15. - los ácidos Lewiss, como el trifluoruro bórico, el cloruro de cinc, el tetracloruro estánnico, el cloruro de aluminio y el pentacloruro de antimomo;
- y además las resinas cambiadoras de cationes con grupos libres de ácidos fuertes, como el poliestireno sulfonado.

20. Por último, entran también en consideración los llamados catalizadores ácidos latentes, que disocian el ácido libre únicamente durante el curso de la reacción, como por ejemplo el sulfato de dimetilo o el sulfato de dietilo.

25. La reacción se realiza por simple mezcla de los componentes de partida (1) y (2) y eventualmente del catalizador ácido, ya sea a temperatura ambiente, ya sea, lo que es más conveniente, con calentamiento, por ejemplo a 60°-150°C.

30. La reacción transcurre con frecuencia en forma exotérmica, de modo que se produce un calentamiento de la

272034



mezcla reaccional sin aportación de calor externo.

- Según la particular elección de los componentes de partida o del catalizador ácido, en el procedimiento de este invento pueden originarse resinas de poliadición lineales o reticuladas. La reacción puede desarrollarse también en dos o más etapas. Mediante controles apropiados de las condiciones de la reacción, como la temperatura y la cantidad del catalizador añadido, así como por la conveniente elección de las proporciones cuantitativas de los componentes reaccionales, pueden prepararse al principio precondensados de peso molecular bajo, que luego pueden hacerse reaccionar en una segunda etapa, eventualmente con adición de otras cantidades de compuestos reaccionables, como polioles, polifenoles, poliésteres, resinas de condensación endurecibles, verbigracia resinas fenólicas, resinas epóxicas, etc., para formar los productos finales deseados de peso molecular elevado.
- 5.
- 10.
- 15.

- Los productos lineales pueden constituir líquidos de poca o mucha viscosidad y también cuerpos sólidos fusibles. Pueden emplearse para las más diversas aplicaciones. Por ejemplo, los poliductos flúidos hasta viscosos de este invento pueden servir de lubricantes, líquidos para transmitir la presión o el calor, aceites para frenos, aprestos textiles, etc.
- 20.

- Un caso especial sumamente importante lo constituyen aquí los productos de modificación de poliésteres, ya de sí conocidos, con longitud de cadena relativamente baja e índice de ácido o de hidroxilos relativamente elevado, que pueden obtenerse por la reacción, de acuerdo con este invento, con compuestos de poli-dinidropiraniolo. De esta
- 25.
- 30.



212034

manera se logra, por ejemplo, disminuir el índice de hidroxilos de las resinas de poliéster, lo cual puede ser ventajoso para el empleo en el sector de los barnices.

Las resinas de poliadición de este invento que son sólidas a la temperatura ambiente y sin embargo resultan todavía fusibles, pueden elaborarse, en forma análoga a la de otras resinas sintéticas termoplásticas, por procedimientos de prensado, colada por inyección, estiraje o extrusión para formar cuerpos moldeados.

5. La preparación de los productos infusibles reticulados se efectúa por lo general con formación simultánea en cuerpos de moldeo, cuerpos esponjosos, cuerpos prensados, películas de barniz, laminados, revestimientos y similares. Para ello se procede preparando una mezcla endurecible a base de los componentes de partida (1) y (2), así como del catalizador ácido eventualmente empleado al mismo tiempo, y haciendo endurecer esta mezcla, para mayor conveniencia con aportación de calor, después de llenarla en moldes de colada o de prensa, de extenderla como recubrimiento, de introducir la en intersticios de junta, etc. En lugar de una mezcla de los componentes (1) y (2), puede emplearse también un precondensado endurecible de estos dos componentes.
10. La expresión "endurecimiento", tal como aquí se emplea, significa la reacción de los componentes de partida (1) y (2) anteriores, o respectivamente de sus condensados previos, para formar resinas insolubles e infusibles.
15. Objeto del invento que aquí se expone son también, por lo tanto, masas endurecibles que contienen: 1) un compuesto de poli-(2,3-dihidro-piraniolo) de la fórmula I; 2) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos hidroxilos,
- 20.
- 25.
- 30.

Objeto del invento que aquí se expone son también, por lo tanto, masas endurecibles que contienen: 1) un compuesto de poli-(2,3-dihidro-piraniolo) de la fórmula I; 2) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos hidroxilos,

272034



sulfhidrilos, carboxilos, acetálicos o de ortoéster o un condensado previo, endurecible, a base de los componentes (1) y (2); y eventualmente 3) un catalizador ácido.

5. A las masas endurecibles de este invento se pueden añadir además resinas endurecibles, como por ejemplo amino-plastos, fenoplastos, poliacetales a base de polialcoholes y aldehídos o, de preferencia, resinas epóxicas, siempre que éstas sean compatibles con los componentes (1) y (2) antes mencionados y se puedan endurecer junto con ellos en las condiciones de endurecimiento utilizadas.

10. Además, las masas endurecibles pueden tratarse, en cualquier fase antes del endurecimiento, con cargas de relleno, ablandadoras, sustancias colorantes, etc. En calidad de agentes extensores y cargas pueden emplearse, por ejemplo, el asfalto, el bitumen, las fibras de vidrio, la mica, el polvo de cuarzo, la celulosa, el caolín, el ácido silícico finamente dividido (Aerosil) o polvo metálico.

15. Las masas endurecibles de este invento pueden servir, con cargas de relleno o sin ellas, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, para agentes de apresto textil, resinas laminables, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas para colada, masas para engrasar, rellenar y espatular, adhesivos y análogos, así como para la preparación de estos medios. A consecuencia de la extraordinaria adherencia de los productos endurecidos a los soportes

20. como el vidrio, la porcelana, los metales, la madera, la mampostería, etc., las mezclas endurecibles de este invento son sumamente valiosas para la protección de las superficies y asimismo como adhesivos.

25. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la

30. relación de las partes en peso a los volúmenes es la misma



272034

que la del kilogramo al litro; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

E J E M P L O 1.

5. Se trata con 0,1 volumen de ácido clorhídrico concentrado, al mismo tiempo que se agita, la mezcla de 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico y 1,5 partes de etilenglicol. La mezcla se calienta, al principio despacio y luego más de prisa, y se vuelve homogénea. Con el
10. enfriamiento se obtiene una resina dura, pero fusible.

E J E M P L O 2.

15. 0,7 partes de glicerina y 2,3 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico se tratan, agitando, con 0,06 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calienta en unos 10 minutos hasta 94°, se gelifica y se endurece formando una resina límpida, clara e infusible.

E J E M P L O 3.

20. En una instalación destiladora de circulación, se hierve, agitando, la mezcla de 148 partes de anhídrido del ácido ftálico, 184 partes de glicerina, 500 volúmenes de tolueno y 1 parte de ácido p-toluensulfónico. Después que se han separado 22 partes de agua, se evapora el tolueno en vacío.

25. 1,6 partes de la resina de poliéster que queda se disuelven en 9,6 partes de acetato de isobutilo. Luego se añaden 2,2 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico y 0,1 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado.

30. 1 cc de esta solución se distribuye uniformemente sobre una chapa de aluminio (7 x 12,5 cm). Una vez evaporado



al aire el disolvente, se endurece a 120°, durante 1 1/2 horas aproximadamente, el revestimiento de laca, La película clara y límpida que se origina es resistente a la erosión y presenta un poder de adhesión al soporte extraordinariamente bueno.

5.

0,5 partes de ácido oxálico anhidro pulverizado y 1,1 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico se mezclan y se calientan a 90°. Se forma una resina tenaz, dura a la temperatura ambiente.

10.

E J E M P L O 5.

22,7 partes de un poliéster que se ha obtenido por calentamiento de ácido adípico y glicol en la proporción molar 10:9 a 210° hasta alcanzar el índice de ácido 74, se mezclan con 3,3 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. La viscosidad de la mezcla es de 546 centipoises a 60°. Al cabo de 1 hora a 60°, la mezcla tiene una viscosidad de 1190 centipoises.

15.

20.

E J E M P L O 6.

5,8 partes de una resina de ftalato de hexatriol, que se halla en el comercio con la designación "Phtalopal SEB" (índice de ácido = 88; índice de hidroxilo = 105), se funde a unos 150° con 2,2 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. La mezcla se vierte en un molde de colada de aluminio (3 x 1 x 1 cm) y se mantiene en el horno a 150°. Al cabo de 2 horas se produce gelificación. Después de 6 horas de endurecimiento, se obtiene un cuerpo colado duro, de color pardo.

25.

30.

E J E M P L O 7.

1,9 partes de 1,2,6-hexatriol, 2,0 partes de



34

- fenol y 0,005 partes de ácido p-toluensulfónico cristalizado se mezclan homogéneamente con calentamiento. A la mezcla, enfriada hasta temperatura ambiente, se incorporan con agitación 7,0 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico de ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. La masa de colada, blanda, se calienta y a 30° se vuelve completamente homogénea. Se vierte la mezcla en un molde de aluminio (3 x 1 x 1 cm) y se endurece durante 2 horas a 120°. El cuerpo de colada, una vez desmoldado, muestran gran flexibilidad.

EJEMPLO 8.

- 1,6 partes de trimetilolpropano, 0,0024 partes de ácido p-toluensulfónico cristalizado y 1,6 partes de bis-(p-hidroxi-fenil)-metil-metano se mezclan homogéneamente por fusión. A la masa obtenida se incorporan con agitación 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. Se deja calentar hasta 35°, con lo que la mezcla se vuelve homogénea, y se vierte ésta en moldes de aluminio (3 x 1 x 1 cm). Al cabo de 16 horas de endurecimiento a 100°, se obtienen cuerpos de colada de color claro, duros, pero no friables, que se pueden trabajar muy bien de modo mecánico.

EJEMPLO 9.

- 3,2 partes de un éster provisto de grupos hidroxilos, cuya síntesis se describe más adelante, 0,013 partes de ácido-p-toluensulfónico cristalizado y 1,5 partes de 4,4'-dihidroxi-difenil-metil-metano se funden y se mezclan. A la fusión enfriada se incorporan con agitación 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. Se vierte la mezcla inmediatamente en un molde de aluminio (3 x 1 x 1 cm) y se



34

endurece durante 6 horas a 100°. El cuerpo de colada obtenido es de color claro, duro pero no friable.

El éster provisto de grupos hidroxilos que se ha empleado antes se sintetiza de la manera siguiente:

5. 50,0 partes de anhídrido del ácido succínico, 31,0 partes de etilenglicol y 60,1 partes de trimetiloetano se calientan a unos 140° bajo nitrógeno. Se mantiene la mezcla en agitación a 140° durante 5 horas y se aumenta la temperatura hasta 230° en el curso de 10 horas. El agua de reacción formada se separa por destilación continua. El producto obtenido, casi incoloro, es flúido a la temperatura ambiente y presenta los índices siguientes: índice de hidróxilos, 608; índice de ácido, 2,2.
- 10.

E J E M P L O 10.

15. 1,4 partes de p-xililenglicol (1,4-bis-(hidroximetil)-benceno), 1,8 partes de fenol, 1,3 partes de diglicerina y 0,011 partes de ácido p-toluensulfónico cristalizado se funden y se mezclan. Se añaden luego 7,8 partes de éster (2',3'-dihidro-1,4-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico y se agita la mezcla de modo constante. Al cabo de 10 minutos la masa de colada alcanza una temperatura de 52° y se ha vuelto homogénea. Después de verterla en un mol de aluminio (3 x 1 x 1 cm) y de endurecer durante 16 horas a 100°, se obtiene un cuerpo de colada claro, que se puede trabajar bien mecánicamente.
- 20.
- 25.

E J E M P L O 11.

30. A la mezcla de 2,3 partes de glicoxal-tetrametilacetil, 0,9 partes de trimetilolpropano y 0,008 partes de trifluoruro bórico al 48% en éter se incorporan 5,6 partes

272034



5. de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-mético del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. Se calienta la mezcla a 100-110° y se la vierte en un molde de colada. Al cabo de 2 minutos se inicia la gelificación. Después de 18 horas a 100°, se obtiene un cuerpo de colada ligeramente elástico.

EJEMPLO 12.

10. 0,028 partes de ácido p-toluensulfónico cristalizado se disuelven en 3,7 partes del éster provisto de grupos hidroxilos que se ha descrito en el ejemplo 9. Se mezclan con 2,2 partes de un polisulfuro polímero líquido (preparado por reacción de polisulfuro sódico con bis-(2-cloretil)-formal y reticulación consecutiva con tricloropropano), que se halla en el comercio con la marca "Thiokol LP-3", 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-mético del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. La mezcla turbia se agita de modo constante. Cuando la temperatura ha llegado a 48°, se vierte la masa, ahora homogénea, en un molde de aluminio (3 x 1 x 1 cm). Al cabo de 21 horas de endurecimiento a 100°, se obtiene un cuerpo de colada tenaz y elástico.

EJEMPLO 13.

25. 0,4 partes de tiourea y 0,055 partes de ácido p-toluensulfónico se disuelven en 1,2 partes de glicerina. Se reticula con 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2-il)-mético del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico, se calienta la mezcla heterogénea a 110°, con agitación constante, y se la vierte en un molde de colada. Se presenta una reacción exotérmica. La mezcla se vuelve homogénea y se gelifica. Al cabo de 21 horas de endureci-

30.



272034

5. Se mezclan además 1,5 partes de hepsilon-caprolactona y 2,3 partes de éster bis-(2,3-dihidro-1,2-piran-2-il-metílico) del ácido adipínico. Se vierte la mezcla en un molde de colada de aluminio (3 x 1 x 1 cm) y se la endurece a 100° durante 13 horas. Se obtiene un cuerpo de colada muy elástico y de color pardo claro.

El éster bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico) del ácido adipínico se prepara de la manera siguiente:

10. A la mezcla de 25 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico, 25 partes de trietilamina y 250 volúmenes de benceno seco se instilan a 0° aproximadamente 18,3 partes de bicloruro de ácido adipínico, recién destilado y disuelto en 100 volúmenes de benceno. A continuación se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente durante algunas horas.

15. Se separa por filtración el clorhidrato de piridina formado y se le lava con 100 volúmenes de benceno. Los filtrados reunidos se concentran. El residuo se destila en alto vacío. El producto hierve alrededor de 167°/0,03 mm de Hg.

20. Análisis: $C_{18}H_{26}O_6$

Calculado: C 63,88 H 7,74%

Hallado: C 63,84 H 7,72%

25. EJEMPLO 17

30. 0,012 partes de ácido p-toluensulfónico cristalizado se disuelven en 1,8 partes de éster bis-/1-(2-hidroxi-propílico)/ de etilenglicol. A continuación se añaden, agitando, 4,5 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico.



La mezcla homogénea se calienta en 7 minutos hasta 70°. Después del enfriamiento se obtiene un líquido incoloro muy viscoso.

5. El producto obtenido antes representa un condensado previo con radicales terminales de 2,3-dihidro-1,4-piran-2-ilo y es apto para ulteriores poliadiciones. Si por ejemplo se mezclan 6,3 partes del condensado previo antes obtenido con 1,8 partes del éster provisto de grupos hidroxilos que se ha descrito en el ejemplo 9 y se mantiene la mezcla a 100°, la masa se gelifica. Al cabo de 13 horas de endurecimiento a 100°, muestra gran flexibilidad.

El éter bis-/1-(2-hidroxi-propílico)/ de etilenglicol se sintetiza de la manera siguiente:

15. 311 partes de etilenglicol y 290 partes de óxido de propileno se calientan en autoclave durante 6 horas a 110-130°, en presencia de 2 partes de trietilamina. Se destila en vacío la mezcla reaccional. A 92°/0,3 mm de Hg, pasa el éter bis-/1-(2-hidroxi-propílico)/ de etilenglicol.

20. Análisis: $C_8H_{18}O_4$
Calculado: O 35,91%
Hallado: O 36,03%

E J E M P L O 18.

25. 0,03 partes de una solución al 48% de trifluoruro bórico en éter se disuelven en 4,6 partes del éster provisto de grupos hidroxilos que se ha descrito en el ejemplo 9. Con agitación, se añaden 5,3 partes de bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-formal y se calienta hasta 64°. La mezcla reacciona entonces en forma exotérmica y se vuelve homogénea.
- 30.



Se la vierte en moldes de aluminio para colada (3 x 1 x 1 cm) y se la mantiene a 100° durante 15 horas. Después del desmoldeo se obtienen cuerpos de colada blandos a la temperatura ambiente y de color obscuro.

5. El bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-formal se prepara de la manera siguiente:

Se calienta a 185° durante 2 horas, en autoclave, la mezcla de 150 partes de divinilformal y 168 partes de acroleína, en presencia de 0,1 partes de hidroquinona. Se

10. destila el contenido de la autoclave. A 81-87°/20 mm de Hg pasan 31 partes de (2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-vinil-formal, y a 66-74°/0,04 mm de Hg, 190 partes de bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-formal. Ambos productos se vuelven a destilar para purificarlos.

15. (2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-vinil-formal: punto de ebullición, 76°/19 mm; n_D^{20} : 1,4613

Análisis: $C_8H_{12}O_3$

Calculado: C 61,52 H 7,75%

20. Hallado: C 61,57 H 7,65%

Bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il)-formal: punto de ebullición, 146°/19 mm; n_D^{20} : 1,4839

Análisis: $C_{11}H_{16}O_4$

25. Calculado: C 62,25 H 7,60%

Hallado: C 62,20 H 7,41%

E J E M P L O 19.

30. 1,9 partes de fenol, 1,8 partes de 1,2,6-hexantriol y 0,022 partes de una solución al 48% de trifluoruro

2.034



bórico en éter dietílico se mezclan con 6,8 partes de éter bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-ílico) de etilenglicol. Se vierte la mezcla en moldes de colada y se la endurece a 100° durante 9 horas. Se obtiene probetas blandas a la temperatura ambiente, de color obscuro.

5.

El éter bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-ílico) de etilenglicol se prepara de la manera siguiente:

114 partes de éter divinílico de etilenglicol y 112 partes de acroleína se calientan a 185°, durante 2 horas y en autoclave, en presencia de 0,1 parte de hidroquinona.

10.

El contenido de la autoclave se destila en alto vacío, La porción que pasa a 89-107°/0,14 mm de Hg se vuelve a destilar. Punto de ebullición del éter bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-ílico) de etilenglicol: 101°/0,40 mm de Hg.

15.

Análisis: $C_{12}H_{18}O_4$

Calculado: C 63,70 H 8,02%

Hallado: C 63,5 H 8,0%

20.

E J E M P L O 20.

0,07 partes de sulfato de dimetilo se mezclan con 2,3 partes de trimetilolpropano fundido. En la mezcla se disuelven además 2,0 partes de caprolectona y 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piram-2-carboxílico, y se enfría el todo a temperatura ambiente.

25.

La mezcla anterior se emplea para preparar adhesiones. Estas se efectúan pegando chapas de aluminio desengrasadas y pulidas (170 x 25 x 1,5 mm; sobrelapadura, 10 mm), que se hallan en el comercio con la designación "Anticorodal B°.

30.

213034



El endurecimiento de las juntas de adhesión se lleva a cabo a temperatura de 120° y 140° durante 24 horas. Se obtienen las siguientes resistencias de cizallamiento a la tracción, medidas a la temperatura ambiente (20°):

5.

Temperatura de endurecimiento	Resistencia de cizallamiento a la tracción (kg/mm ²)
120°	1,25
140°	1,62

10.

E J E M P L O 21.

15.

0,02 partes de una solución al 48% de trifluoruro bórico en éter dietílico se disuelven en 0,9 partes de trimetilolpropano fundido. A la fusión se incorporan además 4,5 partes de un poliéster licuado por calentamiento, cuya síntesis se describe más adelante, y se mezclan los componentes.

20.

Se vierte la mezcla en un molde de colada y se la calienta en el horno a 140°. Al cabo de 20 minutos, la masa se gelifica. 2 horas de endurecimiento a 140° dan un cuerpo de colada duro y de color pardusco.

25.

El poliéster empleado antes se prepara de la manera siguiente:

30.

72,1 partes de 2,2-bis-(hidroximetil)-2,3-dihidro-1,4-pirano, 73,1 partes de éster dietílico del ácido succínico y 200 partes de tolueno se calientan en presencia de 4,4 partes de metilato sódico (obtenido por disolución de 1 parte de sodio en exceso de metanol y evaporación de la



034

solución en vacío). El metanol que se forma se separa como azeótropo por destilación con tolueno sobre una columna Raschig de 30 cm de altura. Tan pronto como cesa la destilación, se añade a la mezcla 1 parte de hidruro sódico y se prosigue el calentamiento hasta que ya no se forma más metanol. Se filtra la solución del producto y se la evapora. Como residuo se obtiene una resina amarilla y tenaz. Índice de saponificación: 455.

E J E M P L O 22.

10. A la mezcla de 2,2 partes de alcohol polivinílico, obtenible en el comercio con la marca "Mowiol N30-98", 10 partes de agua y 0,5 volúmenes de ácido clorhídrico concentrado se incorporan con buena agitación 5,6 partes de éster (2',3'-dihidro-1,4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico. Al calentar a 45°, la emulsión se gelifica.

E J E M P L O 23.

20. a) 4,76 partes de éster bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico) del ácido oxálico y 1,51 partes de 1,2,6-hexantriol se tratan con 1% (con relación al peso de la preparación total) de ácido clorhídrico concentrado. Al mezclar se produce, con acompañamiento de reacción exotérmica, gelificación en el curso de 60 segundos; después del enfriamiento se obtiene una resina amarilla sólida.
25. b) Se mezclan 11,07 partes de éster bis-2,3-dihidro-1,4-piran-2,il-metílico) del ácido oxálico y 5,26 partes de 1,1,1-trimetilolpropano y se les añade 0,5% (con relación al peso de la preparación total) de ácido p-toluensulfónico. Se calienta a 40° para la solución completa, y al cabo de
30. 30 segundos se produce gelificación acompañada de reacción



272034

exotérmica. El producto es una resina líquida, de color amarillo claro.

Análogos resultados se obtienen si se emplea como catalizador eterato de fluoruro bórico en los ensayos anteriores.

5.

En éster bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilico) del ácido oxálico se prepara de la manera siguiente;

11,4 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilico se disuelven en 10 partes de piridina y 50 volúmenes de hexano. Con buena refrigeración, se instila despacio una solución de 6,4 partes de cloruro de oxalilo en 30 volúmenes de hexano. Terminada la adición, se prosigue la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente.

10.

Para acabar la preparación, se vierte la mezcla reaccional sobre hielo y se la neutraliza con solución saturada de bicarbonato sódico. A continuación se extrae con éter, se lava el extracto etéreo hasta completa neutralidad, se le seca con potasa y se destila.

15.

Se obtienen 12,8 partes en peso de un producto con punto de ebullición de 152°/0,2 mm de Hg. Este producto cristaliza al enfriarse y puede recristalizarse en éter/hexano. Punto de fusión, 72°.

20.

Análisis: C₁₄H₁₈O₆

25.

Calculado:	C	59,56%	H	6,43%
Hallado:	C	59,56%	H	6,46%

E J E M P L O 24.

6,04 partes de éster bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilico) del ácido succínico y 1,74 partes de 1,2,6-hexatriol, que contienen 0,25% (con relación al peso de la

30.



preparación total) de ácido p-toluensulfónico, se calientan a 40° para solución completa. Se produce entonces inmediatamente gelificación, acompañada de reacción exotérmica. Se obtiene una resina tenaz y muy viscosa, que después de varias horas de reposo a temperatura ambiente queda endurecida.

5.

El éster bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico) del ácido succínico se prepara de la manera siguiente:

22,8 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico se disuelven en 20 partes de piridina y se les agregan 50 volúmenes de hexano. A esta mezcla reaccional se instilan a 0° 15,5 partes de bicloruro del ácido succínico. Terminada la adición, se prosigue agitando a temperatura ambiente durante 15 horas.

10.

Para terminar la preparación, se vierte la mezcla reaccional sobre hielo, se la neutraliza con solución saturada de bicarbonato sódico y se la extrae con éter. El extracto etéreo se lava hasta completa neutralidad, se seca con potasa y se destila. Se obtiene un producto con punto de ebullición de 175°/1 mm de Hg.

15.

20.

E J E M P L O 25.

Se mezclan 3,24 partes de fosfato de tri-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) y 1,12 partes de 1,2,6-hexantriol, que contienen 0,25% (con relación al peso de la preparación total) de ácido p-toluensulfónico, con lo que se produce rápidamente gelificación acompañada de reacción exotérmica. Resulta una resina muy viscosa.

25.

El fosfato de tri-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) se prepara de la manera siguiente:

17,1 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico se disuelven con 15 partes de piridina en 50 volú-

30.



- menes de tolueno y a esto se instila, a temperatura de 0 a 10^o, una solución de 8 partes de oxiclóruo fosfórico en 25 volúmenes de tolueno. Terminada la edición, se prosigue agitando durante 12 horas a temperatura ambiente, se separa por
5. filtración del clorhidrato de piridina precipitado y se hace una distribución entre agua y éter. El extracto étereo se sacude con solución saturada de bicarbonato sódico, se lava hasta neutralidad con solución saturada de sal común, se seca con potasa y se concentra. Por destilación se eliminan las materias de partida fácilmente volátiles. Se
10. obtiene como residuo un aceite amarillento, que a las temperaturas superiores a 250^o se descompone exotérmicamente y que con el reposo manifiesta fenómenos de resinificación.

E J E M P L O 26.

15. Se mezclan 7,54 partes de carbonato de bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) y 2,60 partes de 1,2,6-hexantriol y, refrigerando, se tratan con 1% (en relación al peso de la preparación total) de ácido clorhídrico concentrado. Al mezclar se presenta, con acompañamiento de
20. reacción exotérmica, primeramente solución de los componentes y luego gelificación. Se obtiene una resina sólida de color amarillo claro.

El carbonato de bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) se prepara de la manera siguiente:

25. Se disuelven en 100 volúmenes de tolueno 11,4 partes de 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metanol y se añaden 10 volúmenes de piridina. Se hace pasar fosgeno por la mezcla reaccional hasta alcanzar una absorción de 5 partes en peso. Entonces se presenta un calentamiento de la mezcla reaccional
30. a 35^o-40^o. Terminada la edición de fosgeno, se prosigue



agitando durante 1 hora.

5. Para acabar la preparación, se vierte sobre hielo la mezcla reaccional, se neutraliza inmediatamente con potasa la solución acuosa ácida y se la extrae con éter. El extracto etéreo se lava hasta neutralidad, se seca con potasa y se destila.

El rendimiento es de 7,8 partes de producto final con punto de ebullición 164°/9 mm de Hg.

Análisis: $C_{13}H_{18}O_5$

10.

Calculado: C 61,40 H 7,14%

Hallado: C 60,80 H 7,00%

E J E M P L O 27

15. Se disuelven con débil calentamiento 17,78 partes de ortosilicato de di-fenil-di-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) y 3,58 partes de hexatriol, que contienen 0,25% (con relación al peso de la preparación total) de ácido p-toluensulfónico. Al cabo de 20 segundos se presenta gelificación acompañada de reacción exotérmica. El producto
20. es una resina sólida y pardusca.

El ortosilicato de di-fenil-di-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metilo) se prepara de la manera siguiente:

25. Se disuelven en 50 volúmenes de tolueno y 25 volúmenes de piridina 11,4 partes de 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metanol. A esto se instilan además, a 0°, 14,2 partes de difenoxi-dicloro-silano. Terminada la adición, se prosigue agitando durante 10 horas y luego se separa del clorhidrato de piridina precipitado, por filtración, y se concentra.
30. Los últimos residuos de materias de partida no reaccionadas, ligeras y volátiles, se separan por destilación en vacío y finalmente a 110°/0,5 mm de Hg.



2420

Los enlaces dobles adicionales se determinan por hidrogenación con carbón paladiado en dioxano absoluto, en condiciones normales. 0,241 partes de producto consumen 25,8 volúmenes de hidrógeno (cifra teórica, 24,6).

5. E J E M P L O 28.

Se mezclan 8,64 partes de uretano y 1,21 partes de hexatriol con 2,48 partes (25% de la cantidad de preparación anterior) de epsilon-caprolactona y se calientan a 100°-120° para lograr la disolución completa. La solución viscosa obtenida se mezcla luego con un poco de epsilon-caprolactona que contiene 1% (con relación a la cantidad total de la preparación) de sulfato de dimetilo. Entonces se produce inmediatamente gelificación, acompañada de reacción exotérmica. Se obtiene una resina dura, de colorido débilmente pardo.

10.

15.

El uretano se prepara de la manera siguiente:

27,3 partes de una solución al 70% de un aducto a base de 1 mol de hexatriol y 3 moles de diisocianato de m-fenilo (obtenible en el comercio con la marca "Desmodur L") en éster acético se diluyen con 50 volúmenes de éster acético y se les añaden 11,4 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico en 25 volúmenes de éster acético, junto con 1 volumen de piridina. Luego se hierve en reflujo durante 12 horas. A continuación se concentra la mezcla reaccional y se separa por destilación en vacío el alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico que no ha reaccionado. El residuo se solidifica formando una espuma sólida. El rendimiento es de 37,8 partes.

20.

25.

Análisis: C₄₈H₅₆O₁₅N₆

30.

Calculado:	C 60,30	H 5,91	N 8,70%
Hallado:	C 60,38	H 6,50	N 7,73%



27200

EJEMPLO 29.

5. 19,52 partes de éster 2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il-metílico del ácido toluen-2,4-bis-carbámico y 4,35 partes de hexentriol se mezclan con 4,77 partes (20% del peso total de la preparación anterior) de epsilon-caprolactona y el conjunto se funde a 100°. Se trata esta mezcla con una solución de 7 partes de sulfato de dimetilo en 20 partes de epsilon-caprolactona, con lo que se produce inmediatamente gelificación. Se obtiene una resina dura de color pardo.

10. El éster 2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il-metílico del ácido toluen-2,4-bis-carbámico se prepara de la manera siguiente:

15. 8,7 partes de 2,4-diisocianato de toluileno y 11,4 partes de alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico se tratan con 0,1 partes de trietilamina, con lo que se inicia lentamente una reacción exotérmica; la temperatura se mantiene a 50°-60° por refrigeración. La mezcla reaccional se vuelve entonces cada vez más viscosa y al cabo de 20 minutos se ha solidificado formando una masa vidriosa.

20. La mezcla reaccional sólida se disuelve en benceno, se separan por filtración los productos secundarios insolubles y se concentra. El alcohol 2,3-dihidro-1,4-piran-2-il-metílico que no ha reaccionado se separa por destilación en vacío. Se obtienen 19,4 partes de producto final, que a la temperatura ambiente constituye una masa vidriosa. ligeramente amarillenta.

25.

Análisis: $C_{21}H_{26}O_6N_2$

30. Calculado:	C 62,67	H 6,51	N 6,96%
Hallado:	C 62,76	H 6,44	N 7,38%



272034

E J E M P L O 30.

5. Se mezclan 10,2 partes de amida del ácido etilendiamin-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) y 2,96 partes de hexantriol y se calientan débilmente hasta solución completa. A esta mezcla se incorporan 0,13 partes (1% con relación al peso de la preparación total) de ácido clorhídrico concentrado; al mezclar se obtiene, con reacción exotérmica, una resina viscosa de color pardo.

10. La amida de ácido etilendiamin-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) se prepara de la manera siguiente:

15. En un matraz de destilación Vigreux se calientan 46,8 partes de éster metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico (50% de exceso estequiométrico) y 6,0 partes de etilendiamina, al punto justo para que el metanol formado pueda separarse por destilación. Cuando ya no pasa más metanol, se somete toda la mezcla reaccional a una destilación en vacío. Se obtienen 100 partes de producto final con punto de ebullición de 170/0,08 mm de Hg.

20.



Calculado: C 62,31% H 7,85%

Hallado: C 61,60% H 8,00%

25. E J E M P L O 31.

30. Se mezclan 7,85 partes de éster del ácido etilenglicol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) y 2,86 partes de 1,2,6-hexantriol y a la solución originada se añaden 0,002 partes de una solución al 5% de fluoruro bórico en éter dietílico. Al cabo de 20 segundos se inicia

272034



gelificación, acompañada de reacción exotérmica. Se obtiene una resina dura, de color amarillo claro.

5. El éster del ácido etilenglicol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) se prepara de la manera siguiente:

10. En un matraz de destilación Vigreux se tratan con 5 volúmenes de una solución al 10% de metilato, sódico 31,2 partes de éster metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico y 6,2 partes de etilenglicol y se calienta la mezcla reaccional al punto justo para que pueda destilarse el metanol formado. Una vez terminada la separación de metanol, se hierve en reflujo durante una hora todavía. Luego se trata con éter dietílico y la solución etérea se lava hasta neutralidad, se seca con

15. potasa, se concentra y se destila. Se obtienen 10,8 partes de éster del ácido etilenglicol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico), de punto de ebullición $154^{\circ}/0,9$ mm de Hg.

Indice de éster = 355 (cifra teórica = 361).

20. E J E M P L O 32.

25. Se mezclan 7,86 partes de éster del ácido hexantriol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) y 0,92 partes de 1,2,6-hexantriol, que contienen 0,04 partes de ácido p-toluensulfónico (0,5% en relación al peso de la preparación total), con lo que se inicia inmediatamente gelificación, acompañada de reacción exotérmica. El producto es una resina sólida de color pardo.

30. El éster del ácido hexantriol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico) se prepara de la manera siguiente:



272034

En un metraz Vigreux se calientan 46,8 partes de éster metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico junto con 6,7 partes de 1,2,6-hexantriol y 5 volúmenes de solución de metilato sódico al 10%, de modo tal que pueda separarse continuamente por destilación el metanol originado. Al cabo de 5 horas de reacción, ya no se destila más metanol. Se disuelve entonces en éter la mezcla reaccional, se lava la solución etérea hasta neutralidad, se la seca con potasa y a continuación se destila en vacío el éster metílico de ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico que no ha reaccionado. El residuo que queda constituye el éster del ácido hexantriol-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico). Índice de éster = 257 (cifra teórica = 270).

De manera análoga se preparan y se endurecen con hexantriol:

- el éster del ácido pentaeritrato-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico); índice de éster determinado por saponificación = 275 (cifra teórica = 290); y
- el éster del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2,2-di-oximetil-bis-(2,3-dihidro-1,4-piran-2-metil-2-carboxílico); índice de éster determinado por saponificación = 266 (cifra teórica = 286).



272 034

272.034

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas Nº 12819/60 de fecha 16 de Noviembre de 1.960 y Nº 11818/61 de fecha 12 de Octubre de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención.

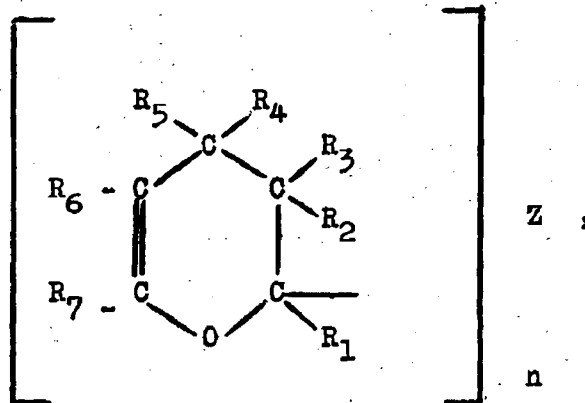
5.

1. Procedimiento para la preparación de nuevas resinas de poliadición, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar entre sí, de preferencia en presencia de un catalizador ácido:

10.

1) un compuesto de poli-(2,3-dihidro-1,4-pirani) de la fórmula general

15.



20.

en que los radicales

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ significan átomos de hidrógeno o grupos metilo,

n representa un número entero pequeño por valor de 2 por lo menos, y de preferencia de 2 a 6, y

25.

272034



- Z. significa un radical orgánico con n valencias libres; y
- 2) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos hidroxilos, sulfhidrilos, carboxilos, amidos, acetálicos o de ortoéster.
5. 2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuestos de polidihidropiraniolo de la fórmula I se emplea éster (2',3'-dihidro-1',4'-piran-2'-il)-metílico del ácido 2,3-dihidro-1,4-piran-2-carboxílico.
10. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto provisto de grupos hidroxilos y/o carboxilos se emplea un poliéster.
15. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto provisto de grupos hidroxilos se emplea un producto de adición de óxido de etileno u óxido de propileno a un dialcohol o polialcohol o a un difenol o polifenol.
20. 5. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto provisto de grupos hidroxilos se emplea un monoéster de un polialcohol de 3-4 grupos hidroxilos con un ácido graso superior.
25. 6. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de compuesto provisto de grupos hidroxilos se emplea un monoéster de un polialcohol de 3-4 grupos hidroxilos con un dialcohol o polialcohol.
- 30.

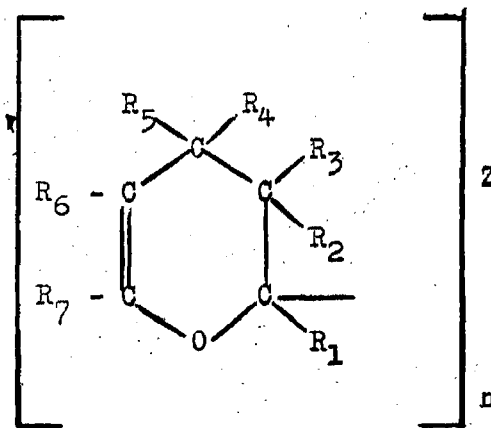
272034



7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, en el que se preparan masas endurecibles, utilizables como aprestos textiles, resinas para laminación, barnices, pinturas, resinas de inmersión, resinas para colada, masas para enrasar y espatular, adhesivos y similares, caracterizadas por el hecho de que contienen:

1) un compuesto de poli-(2,3-dihidro-1,4-pirani) de la fórmula general

10.



15.

en que los radicales

20. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ y R_7 significan átomos de hidrogeno o grupos metilo,

n representa un número entero pequeño por valor de 2 por lo menos, y de preferencia hasta 6, y

25. Z significa un radical orgánico con n valencias libres, y

2) un compuesto que contiene por lo menos dos grupos hidroxilos, sulfhidrilos, carboxilos, amidos, acetálicos o de ortoéster;

o un condensado previo, endurecible, a base de los componentes 1) ó 2) y eventualmente además

30.



3) un catalizador ácido.

272034

8. Procedimiento para la preparación de nuevas resinas de poliadición.

5. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 39 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 15 de Noviembre de 1.961.

CIBA SOCIETE ANONYME

p. a.

Madrid, 15 de Noviembre de 1.961.
P. P.