



283293

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS ENDURECIDAS"  
a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada  
en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La reacción del compuesto bis(ciclopentadienil),  
alfa, alfa'-bis(ciclopentadienil)-p-xilol con N,N'-(1,3-fenil-  
len-bis-maleimida es conocida. Con ello se obtiene un produc-  
to frágil e insoluble con un punto de reblandecimiento de 360°,  
5. solamente mediante condiciones de reacción totalmente extremas,  
es decir calentando en autoclave bajo gas nitrógeno durante  
48 horas a 200°.

Este procedimiento conocido no es apropiado para la  
producción de mezclas de resina endurecibles, que se emplean  
10. por ejemplo en el ramo de resina de colada, resina para laminar

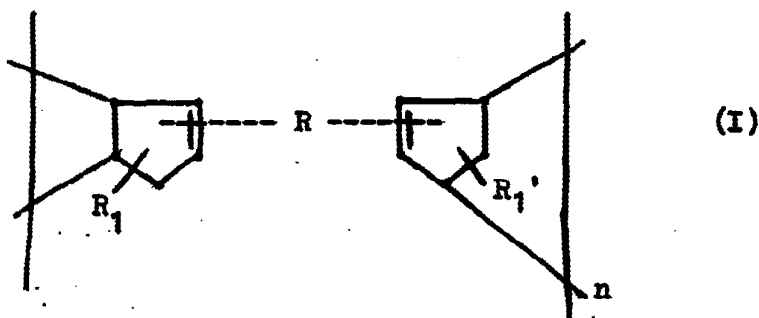


283293

o de adhesivas.

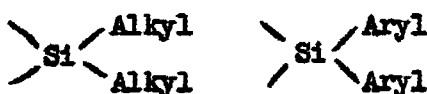
Ahora, sorprendentemente, se ha encontrado que, si se calientan normalmente compuestos bis-(ciclopentadienil) dímeros o polímeros junto con compuestos filodienos insaturados, que contienen en el medio más de 2 dobles enlaces C-C o triples enlaces C-C- no aromáticos, se obtienen cuerpos sólidos endurecidos con características técnicas muy valiosas. Por este motivo, tales mezclas activas poseen varias posibilidades de uso, por ejemplo en el ramo de la resina de colada, en el ramo de lacas, en el ramo de los productos estratificados y en el ramo de adhesivos.

Por tanto el objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de resinas endurecidas, que se caracteriza porque se hacen reaccionar preferentemente en caliente, compuestos bis-(ciclopentadienil)dímeros o polímeros inferiores de la fórmula general



en la que

R significa un radical bivalente, como en particular





283295

5. un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático bivalente que pueda ser interrumpido por átomos de oxígeno o sustituido por grupos hidroxilo o átomos de halógeno, en donde  $n$  está para un número entero con un valor de 2 hasta 20, y  $R_1$  y  $R_1'$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y (2) los compuestos filodienos insaturados con una equivalencia de doble enlace C-C no-aromático y/o equivalencia de triple enlace C-C juntos mayor de 2.

10. Como compuestos bis-(ciclopentadienil) dímeros o bien polímeros de la fórmula (I) entran en consideración en forma de sus dímeros u oligómeros:

- bis(ciclopentadienil)metano,
- bis(ciclopentadienil)fenil-metano,
- 1,5-bis(ciclopentadienil)pentano,
- 15. 1,6-bis(ciclopentadienil)hexano
- 1,9-bis(ciclopentadienil)nonano,
- 1,4-bis(ciclopentadienil)buteno-2,
- 1,4-(bis(ciclopentadienil)butino-2,
- alfa, alfa'-bis(ciclopentadienil-p-xilol,
- 20. 4,6-bis(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno,
- 1,3-bis(ciclopentadienil-metil)2,4,6-trimetilbenceno,
- 2,2'-bis(ciclopentadienil)diisopropiléter,
- bis-(ciclopentadienil)-pentenil-éter,
- 1,4-bis(ciclopentadienil)ciclopenten-2,
- 25. 2,2'-bis(ciclopentadienil-metil)-espiro-bi-m-dioxano,
- di-ciclopentadienil-dimetil-silano,
- bis(metil-ciclopentadienil)-dimetil-silano,
- di-ciclopentadienil-difenil-silano,

30. Estos compuestos bis-(ciclopentadienil) dímeros o polímeros se preparan mediante reacción de compuestos alcalino-

283293

11 D



metálicos o Grignard de ciclopentadieno o metilciclopentadieno con compuestos dihalógenos de la fórmula



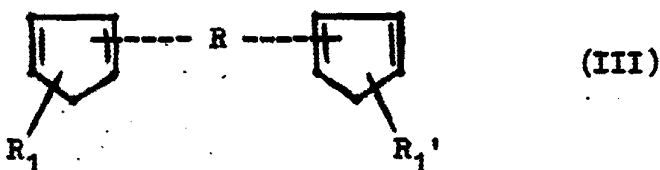
5. en la que

R tiene el mismo significado que en la fórmula (I) y las

X están para átomos halógenos, preferentemente para cloro o bromo, y

10. calentamiento posterior de la mezcla de reacción. En la reacción del compuesto metálico de ciclopentadieno o bien metilciclopentadieno se forman en primer lugar los bis-ciclopentadienos monómeros de la fórmula

15.



en la que

20.

R, R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' tienen el mismo significado que en la fórmula (I).

Los monómeros son de muy fácil reacción y se transforman en muchos casos en una reacción voluntaria por adición de polidieno en los oligómeros o bien polímeros inferiores.

25.

Esta reacción se acelera ventajosamente mediante calentamiento a por ejemplo 80-150° C. Los productos oligómeros o bien polímeros inferiores tienen el carácter de aceites, líquidos viscosos o resinas sólidas fusibles. Depende en primer lugar de la clase del radical bivalente R, así como del tamaño del

30.



283293

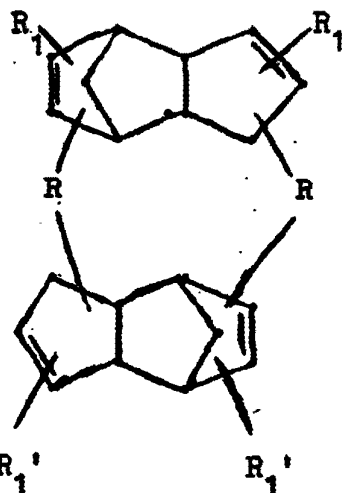
grado de polimerización n. En general son solubles en disolventes adecuados, como por ejemplo hidrocarburos aromáticos o haluros de alcano. Muchas veces se presentan mezclas de polímeros con un grado de polimerización n de diferente tamaño.

5. El tamaño de n determinado a base de experimentos, representa entonces un valor medio y por este motivo no tiene que ser necesariamente un número entero. Los valores más observados de n se encuentran entre 2 y 10, y para algunas estructuras, por ejemplo  $R-CH_2-CH=CH-CH_2$  o

10.  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$  parece tener preferencia el valor 2.

En el caso de  $n=2$  valen el peso molecular determinado a base de experimentos y el contenido del doble enlace para dímeros con una estructura cíclica

15.



(IV)

20.

25.

Los bis-ciclopentadienos de la fórmula (I) se hacen reaccionar de acuerdo con la invención con compuestos filodienos insaturados que poseen una equivalencia de doble o triple enlace C-C no-aromáticos que juntos no son mayores de

30.



283293

11 DIC

2, es decir compuestos que, calculado sobre el peso molecular del promedio de los dos, contengan y dobles o triplex enlaces C-C, siendo y un número entero o fraccionado mayor que 2.

5. Si estos compuestos (2) filodienos insaturados representan por medio de una fórmula de estructura, materias definibles químicamente, tienen que contener por lo menos 3 dobles enlaces C-C y/o triples enlaces C-C no-aromáticos en la molécula. En muchos casos prácticos especialmente importantes, como los poliésteres insaturados a los copolímeros del butadieno, en los que los productos como es sabido representan en general mezclas de compuestos con pesos moleculares y asimismo contenido en doble enlace que difieren entre si, de modo que el valor determinado a base de experimentos para el contenido del doble o triple enlace representa cada vez un valor promedio. Por este motivo la equivalencia de doble y/o triple enlace de tales productos insaturados no tiene que ser un número entero, con un valor mínimo de 3, pero que en todo caso tiene que ser mayor que 2,0.
- 10.
- 15.

20. Como tales compuestos (2) filodienos insaturados con una equivalencia de doble y/o triple enlace olefino mayor que 2, entran particularmente en consideración las siguientes clases de compuestos:

- a. Poliésteres insaturados de ácidos di o policarboxílicos insaturados y dioles o polioles, que pueden ser modificados eventualmente con ácidos di o policarboxílicos saturados. Como ácidos policarboxílicos insaturados, de los cuales se derivan tales poliésteres, merecen mencionarse:
25. ácido maleico,  
ácido fumárico,
30. ácido mesacónico,

283293



ácido citracónico,  
ácido itacónico,  
ácido tetrahidroftálico,  
ácido aconítico.

5. Como dioles o polioles, de los cuales pueden derivarse tales poliésteres, merecen mencionarse:

etilenoglicol,  
dietilenoglicol,  
trietilenoglicol,  
propilenoglicol-1,2,  
propilenoglicol-1,3,  
butanodiol-1,4,  
2-metilpentandiol-2,4,  
pentanodiol-1,5,

10.

hexanodiol-1,6;  
15. bis-beta-oxietileter de Bisfenol A  $\angle$ 2,2'-bis(p-oxifenil)  
propano $\gamma$ , o

de tetracloro bisfenol A;  
glicerina,

20.

diglicerina,  
trimetiloletano,  
trimetilolpropano,  
butantriol (1,2,4)  
hexantriol,

25.

pentaeritrilo,  
pentaclorofenilgliceríneter.

Como ácidos di o policarboxílicos saturados que pueden emplearse conjuntamente eventualmente para la modificación de los poliésteres insaturados, merecen mencionarse por

30.

ejemplo: ácido oxálico,



283293

- ácido succínico,  
ácido glutárico,  
ácido adipínico,  
ácido pimélico,  
5. ácido suberínico,  
ácido acelaico,  
ácido sebacínico,  
ácido hexahidroftálico, ácido tricarbálico, además  
ácido ftálico, ácido tetraftálico,  
10. ácido 2,6-naftalin-dicarboxílico,  
ácido difenil-o,o'-dicarboxílico,  
bis-(p-carboxifenil)-éter de etilenoglicol,  
ácido tetracloroftálico,  
ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico  
15. ácido tetraclorosuccínico.
- b. Poliésteres insaturados de di o polialcoholes insatura-  
dos y ácidos di o policarboxílicos insaturados que pueden mo-  
dificarse eventualmente por di o polialcoholes saturados y/o  
ácidos di o policarboxílicos saturados. Como polioles insatu-  
rados de los que se derivan los poliésteres, merecen mencio-  
narse: 1,6-bis(hidroximetil)-2,5-endometilen-ciclohexen-3,  
1,1-bis(hidroximetil)-ciclohexen-3 y  
1,1,bis(hidroximetil)-6-metil-ciclohexen-3-.
25. Como ácidos policarboxílicos insaturados, así como á-  
cidos policarboxílicos saturados que eventualmente también se  
emplean y polialcoholes saturados entran en consideración  
para la estructura de los poliésteres insaturados señalados  
bajo el apartado b) los mismos que para los poliésteres in-  
saturados señalados bajo el apartado a).
30. c). Ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados mono-

283293

11 DIC



5. valentes, como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido furfuracrílico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido de aceite de soja, con alcoholes tri y polivalentes, como glicerina, trimetilol-propano, pentaeritrito, novolacas oxietiladas u oxipropiladas.

Esteres poliglicéricos de fenoles polivalentes. Merecen mencionarse por ejemplo:

10. triacrilato de glicerina, trioleato de glicerina y aceites naturales insaturados vegetales o animales, como aceite de linaza, aceite de leño o aceite de ballena.

15. d) Esteres de ácidos di o policarboxílicos insaturados, como ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, y alcoholes monovalentes insaturados, como alcohol alílico o alcohol crotilico. Merecen mencionarse, por ejemplo maleato dialílico y maleato dicrótilico.

20. e) Esteres de alcoholes monovalentes insaturados, como alcohol alílico o alcohol crotilico y compuestos con tres o más grupos hidroxílicos, como glicerina, pentaeritrito, metilolmelaminas o ácido cianúrico. Merecen mencionarse por ejemplo el pentaaliléter de hexametilolmelamina, un producto de transesterificación que en promedio contiene por molécula más que dos grupos aliloxietilo de hexametiloléter de hexametilolmelamina y monoaliléter de etilenoglicol o cianurato trialílico.

25. f) Polimerizados y copolimerizados de dieno, como butadieno o isopreno que en promedio contienen en la molécula más de 2 dobles enlaces C-C. Como copolimerizados entran especialmente en consideración los del butadieno o isopreno con 30. etileno, propileno, estírol, acrinolitrilo o ésteres de ácido



283277

acrílico, como acrilato, de etilo, o acrilato de butilo. Representantes típicos de esta clase de compuestos son por ejemplo las resinas protegidas bajo la marca "Buton", adquiribles en el mercado.

5. g). Compuestos, que se derivan de ácidos carboxílicos con un triple enlace C-C, como el ácido propargílico o ácido acetilenodicarboxílico, y que juntos en promedio contienen en la molécula más de 2 triples y dobles enlaces C-C. Como tales entran en consideración, ésteres del ácido acetilenodicarboxílico con alcohol monovalentes insaturados, por ejemplo dicarboxilato de dialilacetileno, además ésteres del ácido propargílico con por lo menos alcoholes trivalentes, por ejemplo tri-propargilato de glicerina, finalmente poliésteres insaturados que se derivan del ácido acetilenodicarboxílico y de los dioles o polioles señalados bajo el apartado a), así como eventualmente de otros ácidos di o policarboxílicos insaturados y/o saturados relacionados bajo el apartado a).
- 10.
- 15.

La reacción de endurecimiento de acuerdo con la invención entre el compuesto bis (ciclopentadienil) de la fórmula (I) y el compuesto filodieno insaturado con una equivalencia de doble o triple enlace no-aromático mayor de 2, se efectúa convenientemente en caliente, a saber preferentemente en un intervalo de temperatura entre 150°C-200°C. Probablemente esta reacción de endurecimiento se fundamenta en el mecanismo de reacción siguiente: Como es sabido, se hace pirolizar el dicitopentadieno a una temperatura mayor de 150°C a ciclopentadieno monómero; con compuestos filodienos, como por ejemplo anhídrido de ácido maleico sin embargo, el ciclopentadieno monómero reacciona a temperaturas tan elevadas bajo formación del llamado aducto Diels-Alder que es mucho más estable. En el caso de la reacción de endurecimiento, de acuerdo con la invención, en caliente tiene lugar probablemente una despolimerización de los compuestos bis-(ciclopentadie-

20.

25.

30.



5. nil) dímeros o polímeros en presencia del compuesto filodieno (2) insaturado, con lo cual siguen reaccionando seguidamente los productos de escisión bi+funcionales monómeros que se han formado in situ y que existen solamente poco tiempo bajo las condiciones de reacción. Como compuesto filodieno insaturado contiene en el medio más de 2 dobles o triples enlaces por cada mol, conduce la reacción a una humectación tridimensional.

10. A temperatura ambiente, las mezclas endurecibles del compuesto bis-(ciclopentadienil) dímero o polímero inferior y del compuesto filodieno insaturado son por lo menos tanto tiempo estables, como para permitir su manejo técnico como resinas de colada, resinas para laminar, adhesivos, etc. Por ejemplo mientras las mezclas que contienen p-xililen-bis-ciclopentadieno dímeros o bien trímero, poseen solamente una duración de vida limitada, las mezclas que contienen 1,4-bis(ciclopentadienil)-buteno-2 dímero, muestran en particular una excelente estabilidad de almacenamiento, y con una temperatura ambiente practicamente dura sin límite alguno.

20. Este hecho tiene una gran importancia técnica, porque permite la preparación de sistemas de un componente, resistentes al almacenamiento y endurecimiento en el calor, que pueden servir por ejemplo como resinas de colada, lacas, resinas de laminar, masas de prensar o adhesivos.

25. Es también posible interrumpir la reacción del compuesto bis-(ciclopentadienil) polímero con el compuesto filodieno insaturado, por ejemplo por medio de un enfriamiento brusco de la mezcla de reacción antes de la humectación completa. Pueden obtenerse así "prepolimerizados", según las llamadas fases "B" en las resinas de fenol-formaldehído, que aún en el calor pueden transformarse y endurecer, y que son particularmente adecuados para ciertos objetos, como por ejemplo para masas de prensar o laminados.

30.

233203



Al emplear catalizadores adecuados, por ejemplo secantes metálicos como naftenato de Co u octoanato de Co, y acción simultánea de oxígeno, puede asimismo realizarse el endurecimiento a temperatura ambiente. Tales sistemas que endurecen también sin la transmisión de calor desde el exterior pueden emplearse por ejemplo como lacas que endurecen en frío o bien secan al aire.

5.

La preparación de productos humectantes infusibles, se efectúa por regla general bajo conformación simultánea para constituir cuerpos de colada, cuerpos esponjosos, piezas prensadas, películas de laca, laminados, adhesivos y similares. Se procede de manera, que se prepara una mezcla endurecible de los componentes de partida (1) y (2), así como, eventualmente del catalizador que se empleará conjuntamente y entonces esta mezcla se deja endurecer convenientemente bajo adición de calor, después de haberla puesto en moldeo de colada o bien prensas, o después de haberle extendido como revestimiento, después de la introducción en juntas aglutinantes, etc. En lugar de una mezcla de los componentes (1) y (2) puede utilizarse también un condensado previo endurecible de estos dos componentes.

10.

15.

20.

La expresión "endurecer", como se utiliza aquí, significa la reacción de los componentes de partida (1) y (2) antes mencionados o bien de sus condensados previos para formar resinas insolubles e infusibles.

25.

Por este motivo, son también objeto de la presente invención las masas de resina endurecibles, que contienen (1) un compuesto bis-(ciclopentadienil) de la fórmula (I), (2), un compuesto filodieno insaturado con una equivalencia de doble enlace C-C no-aromático y/o equivalencia de triple enlace C-C mayor de 2, o un condensado previo endurecible de los componentes (1) y (2), y eventualmente (3) un catalizador, por ejemplo un secante metálico. Las masas endurecibles de

30.

283293



acuerdo con la invención pueden contener además como disolventes activos, enlaces insaturados con 1 o 2 enlaces dobles o triples C-C no-aromáticos, como el estírol, ftalato dialílico o bis-metacrilato de glicol.

5. A las masas endurecibles, de acuerdo con la invención, pueden adicionarse además resinas endurecibles, como por ejemplo fenoplastos, poliacetales o polialcoholes y aldehídos o resinas epóxicas, si es que estas son compatibles con los componentes (1) y (2) arriba mencionados y se dejan endurecer junto con éstos bajo las condiciones de endurecimiento utilizadas.
10. Además las masas endurecibles pueden hacerse reaccionar antes del endurecimiento en cualquier fase con agentes de relleno plastificantes, pigmentos, colorantes, agentes de separación de forma, materias antiinflamantes, etc. Como material de relleno pueden emplearse por ejemplo asfalto, betunes, fibras de vidrio, mica, polvo de cuerno, celulosa, caolín, sílice coloidal con una gran superficie específica ("Aerosil") o polvos metálicos.
15. Las masas endurecibles, de acuerdo con la invención pueden servirse en estado no-pastosos o pastoso, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como agentes auxiliares textiles, resinas de laminar, masas de presnar, masas para moldeos por inyección, agentes de pintura, lacas, resinas de inmersión, resinas de colada, masas para pintura, para relleno o para espatular adhesivos y similares, así como para la preparación de tales agentes. A causa de las buenas características de formación de película, así como la excelente resistencia adhesiva de los productos endurecidos sobre soportes, como vidrio, porcelana, metales, madera, mu-
- 20.
- 25.
- 30.

283293 11 DIC



ros, etc., la mezcla endurecible, de acuerdo con la inversión es particularmente valiosa para protección de superficies, así como también aglutinantes.

5. En los siguientes ejemplos las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento sobre el peso, la proporción de las partes en peso y las partes en volumen en la misma que entre el kilogramo y el litro; las temperaturas se indican en grados Celsius.

10. Para las reacciones de endurecimiento descritas en los ejemplos, se han empleado los compuestos bis-(ciclopentadienil) siguientes I-XVI y los enlaces insaturados siguientes. (Poliéster A - F y pentaaliléter de hexametilolmelamina G.)

a) Compuestos bis (ciclopentadienil)

15. I. 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano polímero

20. 110 partes de modio se funden en 875 partes de xilol, se dispersa finamente y se enfría. Se añaden 20 partes de alcohol tercibutílico y 1,5 partes de catecol tercibutílico y se instila luego gota a gota a 45° bajo agitación y refrigeración externa 370 partes de ciclopentadieno monómero. Se deja durante 14 horas a 20° bajo atmósfera de nitrógeno. Se introducen a 50-55° 460 partes de 1,5-dibromopentano y se agita ulteriormente dos horas a 80° C. La graduación de iones de bromo muestra, que se ha realizado una descomposición cuantitativa. Se refrigera a temperatura ambiente, se trata con 80 partes de metanol, 1000 partes de agua y se neutraliza con 30 partes de ácido acético. Después de mezclado se separa la capa acuosa, la solución de xilol se seca sobre sulfato sódico y se filtra.

25. Se destila el xilol a 15 torr y se conserva el produc-

283293



to de reacción bajo esta presión durante 3 horas a 100°.

Se obtienen 390 partes de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano polímero (97,5% del teórico) como resina todavía fluida a temperatura ambiente, teñida pardo clara.

5.	Análisis:	Calculado:	Encontrado:
	% C:	90,0	89,8
	% H:	10,0	10,0
	Peso molecular	-	1600

II 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) dímero

10.

En una suspensión de ciclopentadienil sódico (preparado como bajo I) en 2080 partes de xilol, 276 partes de sodio, 35,5 partes de alcohol tercibutílico, 0,5 partes de fenil-beta-naftilamina y 872 partes de cilopentadieno se introducen 712 partes de 1,4-diclorobuten-(2) bajo agitación y seguidamente se refrigera 30-35°. Seguidamente se eleva la temperatura y se mantiene durante tres horas a 105°. Una graduación del alquilato indica una descomposición cuantitativa. Se filtra a temperatura ambiente y el cloruro sódico se lava cinco veces con 400 partes cada vez de xilol. El xilol se evapora en vacío a 15 torr y el residuo se mantiene a un torr durante una hora a 100°.

15.

20.

Se obtienen 978mpartes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) dímero  $\frac{93,2\%}{7}$  del teórico, relativo a 1,4-diclorobuten-(2) como aceite viscoso teñido de pardo claro.

25.

30.	Análisis:	Calculado:	Encontrado:
	% C	91,25	90,1
	% H	8,75	9,0
	Peso Molecular	368	403

283293



III 4,6-bis-(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno  
polímero

5. En una suspensión de ciclopentadienil sódico, (preparado como en 1) en 345 partes de xilol, 46 partes de sodio, 5,9 partes de alcohol tercibutílico, 0,5 partes de catecol tercibutílico y 158 partes de cilopentadieno, que está diluido con 100 partes de dietiléter de etilenoglicol, se adiciona una solución de 193 partes de 4,6-bis-(clorometil)-1,3-dimetilbenceno en 500 partes de xilol bajo agitación y refrigeración externa a 10. 50°. La temperatura se eleva y se mantiene durante dos horas a 130°. El cloruro sódico formado se filtra a temperatura ambiente y se lava con xilol. El disolvente se evapora en vacío a 15 torr y el residuo se mantiene durante cuatro horas a 90-100° a la misma presión.

15. Se obtienen 199 partes de 4,6-bis (ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbencenopolímero  $\sqrt{80}$  partes del teórico calculado sobre el 4,6-bis(clorometil)-1,3-dimetilbenceno sustituido $\sqrt{7}$  como una resina parda y quebradiza.

	Análisis:	Calculado:	Hallado:
20.	% C	91,6	89,1
	% H	8,4	8,3
	Peso molecular		1148

IV 1,3-bis(ciclopentadienil-metil)-2,4,6-trimetilbenceno  
polímero

25. En una suspensión de ciclopentadienil sódico (preparado como en III), que está diluido con 100 partes de dietiléter de etilenoglicol, se introduce una solución de 206 partes de 1,3-bis(clorometil)-2,4,6-trimetilbenceno en 605 partes de xilol  
30.



23298

5. bajo agitación y refrigeración externa a 35-40°. Luego se eleva la temperatura lentamente a 105° y se mantiene durante 4 horas a esta altura. El cloruro sódico formado se filtra a temperatura ambiente y se lava tres veces con 173 partes cada vez de xilol. Lo filtrado se concentra en vacío a 18 torr y por último se mantiene todavía durante una hora 90° bajo la misma presión. Se obtiene en rendimiento cuantitativo una resina quebradiza pardo clara con un punto de reblandecimiento de 84° (Banco de Kofler).

10.	Análisis:	Calculado:	Hallado:
	% C	para (C <sub>21</sub> H <sub>24</sub> ) <sub>x</sub>	89,1
	% H	91,3	8,6
		8,7	
	Peso molecular	-	756

15. Mezcla isómera de bis(-ciclopentadienil-penpenil)-éteres polímeros.

20. En una suspensión de ciclopentadienil sódico (preparado como en I), en 173 partes de xilol, 24,2 partes de sodio, 2,8 partes de alcohol tercibutílico y 76 partes de ciclopentadieno) se adiciona bajo agitación y refrigeración exterior a 30-35° 103,5 partes de una mezcla isómera de bis-(cloropentenil)éter  $\left[ \text{bis}(5\text{-cloro-3-pentenil})\text{éter} + \text{bis}(3\text{-cloro-4-pentenil})\text{éter} \right]$  en 87 partes de xilol. Luego se mantiene la temperatura durante 14 horas a 50° y durante 3 horas a 80°. El cloruro sódico formado se filtra a temperatura ambiente y se lava tres veces

25. con 40 partes cada vez de xilol. El disolvente se destila en vacío a 18 torr y el residuo se mantiene durante dos horas a 0,1 torr a 90°.

30. Se obtienen 101 partes de un aceite de color rojo pardo.



283293

La mezcla isómera del bis(cloropentenil)-éter pueda prepararse, como por ejemplo según las indicaciones de la patente alemana 862.154 de un mol de diclorodimetiléter simétrico y dos moles de butadieno.

5. VI 1,3-bis(ciclopentadienil)-propanol-2 dímero

- de 875 partes de xilol
- 115 partes de sodio
- 20 partes de butanol terciario
- 1,5 partes de catecol tercibutílico y
- 363 partes de ciclopentadieno

10.

se prepara como se describe en I, una suspensión de ciclopentadienil sódico en xilol. Se introducen bajo refrigeración y agitación 231 partes de eticlorhidrina, de forma que la temperatura de la mezcla de reacción permanece a 30°. Se deja durante 15 horas a temperatura ambiente luego se trata bajo refrigeración con 247 partes de ácido clorhídrico concentrado (37%). La fase acuosa se separa, se lava luego con 250 partes de agua, se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtra y el disolvente se elimina en evaporación de paredes delgadas a 150° C./15 torr.

15.

20.

Se obtiene 248 partes de resina casi sólida, rojo oscura.

25.

Calculado:

Hallado:

Para diciticlopentadienil-propanol(2) dímero

Peso molecular	376	370
H activo	0,53 %	0,52%

11 B



283293

VIII di-cloropentadienil-dimetilsilano dímero

- 5. de 875 partes de xilol
- 115 partes de sodio
- 20 partes de butanol terciario
- 1,5 partes de catecol tercibutílico y
- 363 partes de ciclopentadieno

10. se prepararn como en I, una suspensión de ciclopentadienil sódi-  
co y se hace reaccionar a 30-35° C, con 322,5 partes de dimetil-  
dicloro-silano. Se deja reaccionar una hora a 80°, se lava,  
se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se destila en xilol y por último se ca-  
lienta a 150° durante una hora en vacío a 15 torr en un refrige-  
rador descendente. Se obtienen 353 partes de dicitlopentadie-  
nildimetilsilano dímero como líquido teñido de pardo amarillen-  
to semi-viscoso.

15. (Rendimiento: 75% del teórico)

	Calculado	Hallado
Peso molecular	376	390
% Si	14.9	14,3

20. VIII di-(x-dimetilciclopentadienil)dimetilsilano dímero

25. Se procede en forma análoga a la descrita en VII, pe-  
ro se utiliza en lugar de 373 partes de ciclopentadieno, 440  
partes de metilciclopentadieno (punto de ebullición=70°), que  
se prepara mediante pirólisis de dimetildiciclopentadieno téc-  
nico. Se obtienen 258 partes de un aceite amarillo claro de pe-  
so molecular 366.

IX bis(ciclopentadienil)metano oligómero.

- 30. de 1820 partes de xilol

283293

11 DIC



- 230 partes de sodio
- 30 partes de alcohol tercibutílico
- 1 parte de fenil-naftilamina y
- 726 partes de ciclopentadieno monómero

5. se prepara como se describe en I, una suspensión de ciclopentadienil sódico en xilol. La suspensión se calienta a 90° y se instilan bajo agitación y bajo suministro de calor en el término de cinco horas a 100-120°, 383 partes de cloruro de benceno. Luego se conserva la mezcla todavía durante tres horas a 110-120°. Se enfría a temperatura ambiente, se neutraliza con ácido acético glacial, se filtra del cloruro sódico formado y se lava la torta del filtro dos veces con xilol. El disolvente se evapora en vacío; y por último a 90° a 18 torr. Se obtienen 465 partes de bis(ciclopentadienil)metano dímero en forma de una resina plástica pardo clara, que corresponde al 72% del teórico.
- 10.
- 15.

Análisis:	Calculado:	Hallado:
% C	91,6	90,5
% H	8,4	8,5
(C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> ) <sub>3</sub>	432	462

X 1,4-bis(ciclopentadienil)butin-(2) oligómero

25. En una suspensión de ciclopentadienil sódico (preparado como bajo I) de 175 partes de xilol, 23 partes de sodio, 3 partes de alcohol tercibutílico, 0,05 partes de fenil-beta-naftilamina y 72,6 partes de ciclopentadieno monómero se adiciona en el término de 40 minutos a 30° y bajo agitación y refrigeración exterior una mezcla de 58,4 partes de 1,4 diclorobutil-(2) en 20 partes de tetrahidrofurano. Luego se calienta a 90°
- 30.

283293



y se mantiene durante dos horas a esta temperatura. Se neutraliza con ácido acético y se filtra del cloruro sódico formado, se lava dos veces con xilol y se evapora el disolvente en lo filtrado bajo presión reducida; por último durante una hora a 80-100° a 18 torr. Se obtienen 45 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)butin-(2) polímero en forma de un fluido pardo y viscoso.

5.

Peso Molecular: 257.

10.

XI bis(ciclopentadienil)fenilmetano oligómero.

23 partes de sodio se funden en 87 partes de xilol, se dispersa finamente y se enfria 56 partes de xilol se decantan y se reemplazan mediante 180 partes de tetrahidrofurano. Se añaden 3 partes de alcohol tercibutílico y 0,05 partes de fenil-beta-naftilamina, se calienta a 60-75° y se instilan gota a gota bajo agitación en el término de 35 minutos 76,5 partes de cloruro de bencilideno. Se mantiene todavía durante dos horas a reflujo la mezcla de reacción, se refrigera a temperatura ambiente, se neutraliza con ácido acético glacial y se filtra del cloruro sódico formado. La torta del filtro se lava tres veces con xilol, lo filtrado se libera bajo presión reducida del disolvente; por último durante dos horas a 950° a 18 torr. Se obtienen 82,5 partes (79% del teórico) de una resina quebradiza, rojo parda, que reblandece a 107° (Banco de Kofler).

15.

20.

25.

Peso Molecular: 633.

XIII éster 2,2'-bis(ciclopentadienil)diisopropílico oligómero.

30.

Este compuesto se prepara análogamente a XI de 54



283293

11 DIC

5. partes de xilol, 46 partes de sodio, 5,9 partes de alcohol terci-  
cibutílico y 145 partes de ciclopentadieno y 168 partes de  
éter 2,2'-dicloro-diisopropílico. El éter 2,2'-dicloro-diiso-  
propílico se introduce a 40° en la solución de ciclopentadieno  
sódico. Tras elaboración usual se obtienen 189 partes (83,6%  
del teórico) de un aceite espeso, pardo rojizo.

Peso Molecular: 366.

10. XIII 2,2'-bis(ciclopentadienil-metil)-espiro-bi-m-  
dioxano polímero.

15. 69 partes de sodio se funden en 250 partes de xilol,  
se dispersa finamente y se enfría. Mediante decantación repe-  
tida y adición de tetrahidrofurano se trata el xilol mediante  
400 partes de tetrahidrofurano. Se añaden 15 partes de alco-  
hol terci-butílico y luego 218 partes de ciclopentadieno mo-  
nómero a 35°. La solución se agita ulteriormente 16 horas a  
temperatura ambiente; luego se dejan destilar en el término  
de una hora a 65-70° 257 partes de pentaeritrid-bis(cloro-  
20. acetaldehído)acetal, disuelto con 300 partes de tetrahidro-  
furano, se mantiene la temperatura todavía dos horas a 65°  
y se enfría. Del cloruro sódico formado se filtra y se la-  
va con tetrahidrofurano. Lo filtrado se concentra a presión  
reducida; por último durante 45 minutos a 70° C y 0,8 torr.  
25. Se obtienen 275 partes (81,3% del teórico) de una resina resis-  
tente limpia pardo clara. Punto de reblandecimiento 54°  
(Banco de Kofler).

XIV di-ciclopentadienil-difenilxilano dímero.

30. En una suspensión de ciclopentadienil sódico (prepara-



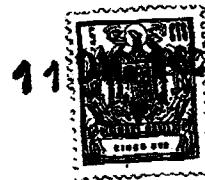
- do como bajo I) de 2100 partes de xilol, 276 partes de sodio, 48 partes de alcohol tercibutílico, 3,6 partes de catecol tercibutílico y 871 partes de ciclopentadieno, se instilan gota a gota a 30° C bajo agitación refrigeración exterior 1.518
5. partes de difenildiclorosilano, luego se mantiene la temperatura todavía tres horas a 30° C. Se neutraliza con ácido acético glacial, se filtra del cloruro sódico formado y se lava luego con xilol. El disolvente se evapora bajo presión reducida; por último durante 30 minutos a 65° y 0,5 torr. Se
10. obtienen 1440 partes (77% del teórico) de una resina sólida pardo clara. Punto de reblandecimiento 66° (Banco de Kofler).

Peso Molecular:

	Calculado para dímero	Hallado
15.	625	555

XV 1,4-bis(ciclopentadienil)ciclopenten-(2) oligómero

- En una solución de ciclopentadienil sódico, preparado como en XIII, de 80 partes de xilol, 180 partes de tetrahydrofurano, 23 partes de sodio, 3 partes de alcohol tercibutílico
20. 0,1 partes de fenil-beta-naftilamina y 72,6 partes de ciclopentadieno, se instilan gota a gota en el término de 30 minutos a 30°C, bajo agitación y refrigeración externa 107 partes de 1,4-dibromociclopenten-(2). Se agita todavía durante 16
25. horas a temperatura ambiente, y luego se neutraliza con ácido acético glacial, se filtra del bromuro sódico formado y se lava con tetrahydrofurano. Lo filtrado se mantiene durante dos horas a 80°; luego se concentra en vacío, y por último durante una hora a 40°C, y 1,5 tpr. Se obtienen 79 partes de



un aceite pardo oscuro, viscoso.

Peso molecular: 643.

283293

5. XVI Copolímeros de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-2-  
y éter 2,2'-bis(ciclopentadienil)-diétilico.

10. Este copolímero de compuesto bis(ciclopentadienil) se prepara análogamente al compuesto bis(ciclopentadienil) XIII de 320 partes de xilol, 152 partes de sodio, 1200 partes de tetra-hidrofurano, 30 de alcohol tercibutílico, 0,3 partes de fenil-beta-naftilamina, 475 partes de ciclopentadieno, 214 partes de beta-diclorodietiléter y 187,5 partes de 1,4-diclorobuteno. La resina espesa tiene un peso molecular de 784.

b) Compuestos insaturados

15. Poliéster A insaturado

1245 partes de ácido isoftálico  
222 partes de anhídrido ftálico y  
1435 partes de 1,2-propilenoglicol

20. se esterifican bajo hidrógeno a 180-210° y bajo destilación del agua de reacción en un aparato con columna rectificadora y refrigerador descendente, hasta que el índice de ácido sea menor de cinco. Luego se adicionan 881 partes de anhídrido maleico y se esterifica a 200-220°C hasta un índice ácido = 25. Se obtienen 3300 partes de resina resistente de punto de
25. reblandecimiento = 65° (Banco de Kofler); tiene un contenido de doble enlace de 2,74 equivalentes de doble enlace en/kg y un peso molecular de promedio de 1.930.



283293

Poliéster B insaturado

- 588 partes de anhídrido maleico
- 655 partes de neopentilglicol (=2,2-dimetil-propan-  
diol-1,3) y
- 5. 0,25 partes de hidroquinona

se esterifican a 160-200° bajo N<sub>2</sub> y bajo destilación del agua de reacción, hasta que se alcanza un índice ácido de 35. Se obtienen 1136 partes de una resina todavía blanda a temperatura ambiente, que posee un contenido de enlace doble de 5,8 equivalente de doble enlace por kilo y un peso molecular de promedio de 2260.

Poliéster C insaturado

- 15. 742 partes de anhídrido hexacloroendometilen-tetrahidroftálico.
- 392 partes de anhídrido maleico
- 502 partes de 1,2-propilenoglicol.
- 8,2 partes de ácido p-toluolsulfónico
- 0,5 partes de hidroquinona y
- 20. 500 partes de toluol

se esterifican durante 36 horas bajo lenta destilación azeotrópica de agua, con lo cual se separan 100 partes de agua. Tras la destilación de toluol, se obtienen 1528 partes de resina poliéster con un contenido de doble enlace de 2,62 de equivalentes de doble enlace por kg, un contenido de cloro de 27,9% y un peso molecular de promedio de 1940.

Poliéster D insaturado

- 1160 partes de ácido fumárico
- 30. 836 partes de 1,2-propilenoglicol y



283293

1 parte de hidroquinona

- se esterifican durante nueve horas a 148-226° bajo nitrógeno en un aparato con columna rectificadora y refrigerador descendente, con lo cual se separan conjuntamente 347 partes de agua. Durante los últimos noventa minutos de la esterificación se realiza la reacción bajo presión reducida (de 100 a 18 torr). Se obtienen 1621 partes de una resina poliéster sólida con un índice ácido de 27, un contenido en doble enlace de 6,17 equivalentes de doble enlace por kg y un peso molecular promedio de 2800.
- 5.
- 10.

Poliéster E insaturado

- 91,2 partes de ácido acetilendicarboxílico, 223, 3 partes de bis-(2-oxi-etil)isoftalato y 3,14 partes de ácido p-toluolsulfónico, se someten en 950 partes de benceno a destilación azeotrópica, hasta que no se separa más agua. El disolvente se evapora en vacío, por último durante tres horas a 100-125° a 0,1 torr. Se obtienen 215 partes de una resina sólida. Índice de ácido: 17,5.
- 15.
- 20.

Poliéster F insaturado

- 129,1 partes de etilenoglicol  
339,5 partes de dietilenoglicol  
156,9 partes de anhídrido maleico  
355,5 partes de anhídrido ftálico  
116,9 partes de ácido adipínico
- 25.
- 0,1 partes de hidroquinona se disuelven mediante calor. Se calienta a 200° y se esterifica bajo separación de agua y mediante el paso de nitrógeno durante tres horas a

11 D  
283293



presión atmosférica. Luego se esterifica a presión reducida durante 5 horas a la misma temperatura, hasta que el poliéster alcanza un índice ácido de 17.

5. Se obtienen 989 partes de un fluido viscoso con un contenido de doble enlace de 1,62 equivalentes de doble enlace por kg y un peso molecular de promedio de 3010.

Hexametilolmelamintaliléter G

10. 648 partes de hexametilolmelamina se agitan bien a 25° durante una hora con 2580 partes de alcohol alílico en un matraz con agitador bajo adición de unas 237 partes de un ácido clorhídrico e aproximadamente el 36%. Luego se neutraliza con sosa calcinada (unas 235 partes) hasta rojo anaranjado-amarillo brillante, después se filtra de la sal formada y esta se lava con alcohol alílico. De lo filtrado limpio se destila luego
15. bajo una presión de unos 400 torr, una mezcla de alcohol alílico y agua. Seguidamente se concentra por completo mediante calentamiento en baño de aceite a una temperatura interior de unos 105° y bajo presión reducida. El jarabe turbio se filtra
20. frío tras varias horas de reposo. Se obtienen 883 partes de un jarabe limpio de agua, que consta de casi un 100% de un éter alílico que, contiene unos 5 grupos de éter alílico por mol de melamina.

EJEMPLO 1.

25.

Se prepara una mezcla de resina de colada, en la que se mezcla íntimamente a 100-140°C un compuesto bis(ciclopentadienil)II, V o VI con un poliéster A, B, C o D insaturado, y a 2 pruebas adicionales se mezcla otro compuesto insaturado

11 DIC

2 832 93



en las relaciones de dosis indicadas en la siguiente tabla I y la mezcla se desgasifica en caso preciso. Las pruebas de resina de colada se vierten en moldes de aluminio (40x40x10 mm) y de acuerdo con las condiciones de endurecimiento indicadas en la tabla I endurece en recinto de desecación. Las propiedades mecánicas de la colada endurecida se indica asimismo en la tabla I.

283293

TABLA I

Prueba n°	Compuesto bis(ciclopentadi- nil) poliféero		Poliéster insaturado		Compuesto ultravioleta- insaturado		Condiciones de endurecimiento		Propiedades de la colada endurecida				
	Partes	Partes	Partes	Partes	Endurecimiento previo		Endurecimiento		Resistencia a la flexión KG/mm <sup>2</sup>	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm <sup>2</sup>	Módulo de elasticidad kg/mm <sup>2</sup>	Estabilidad mg. ma en caliente según Martens (DIN) 9C	
					Tiempo en horas	Temperatura °C	Tiempo en horas	Temperatura °C					
1	II	16,2	A	100	-	2	150	24	180	10,6	6,7	579	60
2	II	21,6	A	100	-	1	130	24	180	10,5	9,3	633	61
3	II	27,0	A	100	-	2	150	24	180	8,8	6,4	593	70
4	II	32,4	A	100	-	2	150	24	180	9,7	7,9	540	73
5	II	24,4	D	100	-	2	150	24	180	11,1	4,7	666	61
6	II	49	D	100	-	24	150	24	180	10,80	5,8	559	99
7	II	26,2	(A) (D)	(75) (25)	-	3	150	24	180	9,5	6,8	564	68
8	II	31,3	B	100	-	2	150	5	180	5,2	8,8	589	62
9*)	II	20,8	C	100	-	2	150	5	180	12,5	2,7	713	87
10	V	30	A	100	-	2	150	5	180	8,2	7,8	528	48
11	VI	47,2	B	100	-	2	150	5	180	6,6	5,2	-	51
12	II	50	A	100	bis-metacrilato de glicol maleato diluido	2	150	5	180	8,9	9,4	-	51
13	II	34	A	100	maleato diluido	2	150	5	180	10,2	6,9	-	55

\*) La prueba 9 endurecida es de extinción automática (combustibilidad según VDE 0303-grado I, duración combustión 2").

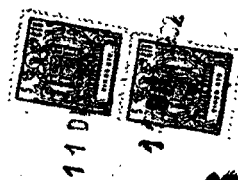


11 D

283293

EJEMPLO 2.

- Cada 100 partes de poliéster A insaturado se mezclan con las dosis indicadas en la siguientes tabla II de los compuestos bis(ciclopentadienil)polímeros II, III, IV, VII o VIII y se diluyen con cloroformo (100-120 partes de cloroformo por 100 partes de sustancia seca). Un tejido de fibras de vidrio se embebe con las soluciones así preparadas y se seca en el aire durante media a una hora. Luego se seca las pruebas de tejido en la estufa de aire a temperatura elevada en las condiciones mencionadas en la tabla II. Las pruebas de tejido se cortan luego en cuadrados (15x15 cm), 12 a 20 de estas se estradifican una sobre otra y endurecen para conseguir un laminado en una prensa con calefacción bajo las condiciones de presión indicadas en la tabla II. Las propiedades del laminado se indican asimismo en la tabla II.
- 5.
- 10.
- 15.



11 D

TABLA II

283293

Prueba n.	Compuesto bis(ciclo)pentaa di(enil)poliuretano	Condiciones de secado		Condiciones de compresión				Propiedades del laminado						
		Tiempo en min.	Tempe- ratura °C	Tiempo en mi- nutos	Presión kg/cm <sup>2</sup>	Tiempo en mi- nutos	Tempe- ratura °C	Espes- sor del lami- nado	Resistencia a la seco presión kg/mm <sup>2</sup>	Resisten- cia a la flexión a por choque cmkg/cm <sup>2</sup>	Estabili- dad mecá- nica de forma en caliente según Mar- tens (MIN) °C	Absorción de agua a h a 100°C %		
													Tiempo de cría- do en for- no al aire	Tiempo de cría- do en mi- nutos
1		30	100	60	15	40	220	35	2,6	30,6	24,0	83,7	69	0,56
2	21,6	30	100	60	15	40	220	20	3,0	32,9	23,6	84,5	72	0,55
3	36	30	125	60	35	40	220	35	3,1	33,1	26,1	88,1	80	0,61
4	38	30	100	60	45	40	220	35	2,5	30,1	22,0	69,8	47	0,76
5	25,8	10	80	60	15	40	220	35	2,8	24,6	11,3	78,7	36	0,26
6	25,8	10	80	60	35	40	220	35	2,2	26,6	14,4	61,4	40	1,33

EJEMPLO 3.

11 DIC.  
283293



- Cada 100 partes de poliéster A o bien E o bien F insaturados, se mezclan con las dosis indicadas en la siguiente Tabla III de los compuestos bis(ciclopentadienil) polímeros I, IV, V, VI, VII, VIII, X, XI, XII, XIII, XIV o bien XV y a tres pruebas de las suplementa con las dosis indicadas de otro compuesto insaturado y se diluye con cloroformo para formar mezclas pegamentosas con un 50% de contenido de cuerpo sólido.
- 5.
10. Chapas de aluminio que se venden en el comercio bajo la marca "Antikorodal B" (170x25x1,5 mm, solapa 10 mm) se untan con las pruebas de pegamento, se dejan secar en el aire, se presionan y endurecen en la estufa de aire a 180° C durante 5 horas. La resistencia al corte medida a temperatura ambiente
15. de los pegamentos preparados, se indican en la Tabla III.

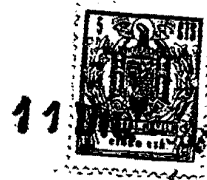


TABLA III.

283293

Prueba nº	Compuesto bis(ciclopentadienil)polímero		Poliéster insaturado		Compuesto. ulteriormente insaturado		Resistencia al corte $\frac{\text{Kg}}{\text{mm}^2}$
		Partes		Partes		Partes	
1	IV	29	A	100	-	-	2,3
2	VI	25,7	A	100	-	-	1,26
3	VII	25,7	A	100	-	-	1,52
4	VIII	29,6	A	100	-	-	1,80
5	I	27,4	A	100	-	-	2,82
6	I	55	A	100	Maleato alílico	18	3,38
7	I	55	A	100	bis-metacrilato de glicol	27	2,88
8	I	53	A	100	-	-	2,53
9	X	25	A	100	-	-	1,96
10	XI	30	A	100	-	-	1,97
11	XII	31,5	A	100	-	-	3,04
12	V	32	A	100	-	-	2,7
13	XIII	43	E	100	-	-	1,12
14	XIII	87	E	100	dipropargilister de ácido maleico	35	0,90
15	XIV	25	F	100	-	-	1,0
16	XV	32	A	100	-	-	1,5

11 DIC



EJEMPLO 4.

283293

- Mezclas de un compuesto bis(ciclopentadienil) I, II, III, VII o VIII con el poliéster A insaturados o un aceite de linaza usual en el mercado se diluyen en las dosis indicadas en la siguiente tabla IV con cloroformo para formar soluciones de laca con un 25% de contenido de cuerpo sólido. Dos de las pruebas de laca tratadas con aceite de linaza se catalizan además con cobalto (solución al 1% de octolato de cobalto en toluol). Chapas de aluminio (espesor 0,4 mm) se untan con las pruebas de laca así preparada, se deja secar en el aire durante media hora y luego endurece en estufa de aire a las condiciones indicadas en la Tabla IV.
- 5.
- 10.

Las propiedades de la película de laca endurecida se indican asimismo en la Tabla IV.



TABLA IV

283293

Prueba nº	Compuesto bis(ciclopentadienil)polimero		Compuesto filodieno insaturado		Partes de metal Co. (como actoato de Co.)	Endurecimiento en horno de aire		Propiedades de la película de barniz	
		Partes		Partes		Tiempo en minutos	Temperatura °C	Estabilidad de acetona †)	Sólidez ††)
1	II	21,6	Poliéster A	100	-	60	250	1	Buena
2	III	36	Poliéster A	100	-	60	250	1	Buena
3	VII	26	Poliéster A	100	-	60	250	1	Buena
4	VIII	29	Poliéster A	100	-	60	250	1	Buena
5	I	72	Aceite de linaza	100	-	60	160	3	Buena
6	I	72	Aceite de linaza	100	0,08	60	160	2	Buena
7	II	69	Aceite de linaza	100	-	60	160	1	Buena
8	II	69	Aceite de linaza	100	0,08	60	160	2	Buena

Aclaración: †) Un tapón de algodón impregnado con acetona se frota en ambos sentidos diez veces fuertemente sobre la superficie de la laca. Los resultados se sujetan a las notas:

Nota 1 - La superficie de la laca no muestra ningún defecto visual apreciable.

Nota 2 - La superficie queda empañada.

Nota 3 - La superficie es fuertemente atacada.

Nota 4 - La laca se desprende.

11 DIC



283293

++) La laca todavía está pegada a la lámina tras un doble plegado (tal como se pliega una cuartilla y el papel se pliega otra vez en ángulo recto para el plegado.

5. EJEMPLO 5.

Se prepararon soluciones de laca mediante dilución del compuesto bis(ciclopentadienil)fenilo con un copolímero de estírol-butadieno exente de disolvente obtenido en el mercado bajo la marca "Buton 100" de peso molecular medio 8000-10.000 y un índice de yodo de 300 aproximadamente, y dilución con benceno en las proporciones de dosis indicadas en la siguiente Tabla V. Las soluciones de laca así preparadas se aplicaron sobre chapa de aluminio y se secaron a la estufa bajo las condiciones de endurecimiento indicadas en la Tabla V. Las propiedades de la película de laca endurecida se indican asimismo en la Tabla V.



283293

TABLA V.

Prueba nº	Partes de compuesto IIBis (ciclopentadienil polímero)	Partes "Buton 100"	Partes benceno	Endurecimiento de horno de aire		Propiedades de la película de barniz	
				Tiempo en minutos	Temperatura °C	Estabilidad de acetona	Sólidez
1	96	85	543	10	180	2 - 3	Buena
2	96	85	543	20	180	2	Buena
3	96	85	543	60	180	1	Buena
4	48	85	399	10	180	2	Buena
5	48	85	399	20	188	2	Buena
6	48	85	399	60	180	1	Buena

Compárese la explicación de la Tabla IV en ejemplo 4.



11 DIO

283293

EJEMPLO 6.

- Mezclas de un compuesto I bis(ciclopentadienil), XIII o XIV con el poliéster A o bien E insaturado o hexametilolmelaminapentaaliléter G en las dosis indicadas en la siguiente
5. Tabla VI se diluyen con el disolvente en las dosis indicadas en la Tabla para formar soluciones de laca. Planchas de aluminio (de espesor 0,4 mm) se pintan con las pruebas de laca así preparadas se dejan secar en el aire durante media hora y luego se endurece en la estufa de aire a las condiciones indicadas en la Tabla VI. Las propiedades de la película de laca endurecida son las indicadas asimismo en la Tabla VI.
- 10.



283293

TABLE IV.

Prueba nº	Compuestos bis (ciclo-pentadienil)polímero	Compuesto filodieno insaturado		Otras adiciones		disolventes		Endurecimiento en horno de aire		Propiedades de la película de barniz		
		Partes	Partes		Partes	xilol partes	Isobutilca partes	Tiempo en minutos	Temperatura °C	Estabilidad de acetona	Sólido	
1	I	52	Eter hexametilolmelaminpentaalílico	100	-	-	75	25	60	150	I	muy buena
2	XIII	43,4	Poliéster E	100	-	-	162	54	10	180	I	buena
3	XIII	87	Poliéster E	100	"Buton 100" +)	35	250	82	10	180	I	muy buena
4	XIV	43	Poliéster R	100	-	-	71	24	30	180	I	buena
5	XIV	66	Eter hexametilolmelaminpentaalílico	100	-	-	133	33	30	180	I	buena

+) Véase Ejemplo 5.



11 DIC

283293

EJEMPLO 7.

- 5. 912 partes de poliéster A insaturado, disueltas en
- 304 partes de cloruro de etileno
- 171 partes de compuesto II bis(ciclopentadienil) (1, 4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) dímero)
- 95 partes de perbenzoato tercibutilo al 50% en ftalato dibutílico
- 50 partes de estearato de cinc
- 600 partes de caolin
- 10. 150 partes de anhídrido titánico
- 750 partes de fibra de vidrio longitud de la fibra 6 mm.

15. se amasan durante 20 minutos en una amasadora Werner-Pfleiderer y seguidamente se seca a 60° durante 8 horas en una cámara de vacío. El material seco se muele en un molino de cuchillas mediante una criba de cinco milímetros para constituir un granulado. El granulado se prensa bajo una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> para constituir cuerpos moderados.

Condiciones de presión		Propiedades	
Tiempo en minutos	Temperatura °C		
6	165	Resistencia a la flexión	407 kg/cm <sup>2</sup>
6	165	Resistencia a la flexión por choque	5,5 cmkg/cm <sup>2</sup>
6	165	Tenacidad de resiliencia	6,4 cmkg/cm <sup>2</sup>
25. 6	165	Estabilidad de forma en caliente según Martens (DIN)	45°C
3,25	165	Estabilidad al calor VDE	
3	165	Factor de pérdida dieléctrica tangente delta (50 Hz a 1000 vls) VDE	0,022



Condiciones de presión

Propiedades

283293

Tiempo en minutos      Temperatura °C

	3	165	Constante dieléctrica epsilon (50Hz a 1000 vls)VDE	6,4
5.	3	165	Resistencia específica VDE	7,3 10 <sup>13</sup> $\frac{\Omega}{cm}$
	3	165	Resistencia superficial VDE	10 <sup>12</sup> $\frac{\Omega}{cm}$
			Tensión de penetración VDE:	
			Espesor de las pruebas	
10.	3	165	2,05 mm      Valor al instante	34,5 kV
	3	165	2,09 mm      Valor después de 1 minuto	32 kV
	3	165	Resistencia a corrientes parásitas VDE, escala, T2, corto circuito.	

15.

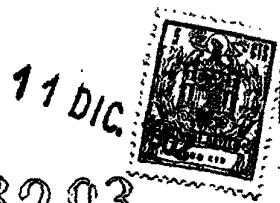
EJEMPLO 8.

20.

131 partes de poliéster A insaturado, disuelto en  
 42,7 partes de cloruro de etileno  
 39,5 partes del compuesto XI bis(ciclopentadienil) (bis-  
 (ciclopentadienil)fenil-metano oligómero) disuelto  
 en

25.

13,2 partes de cloruro de etileno,  
 19 partes de perbenzoato tercibutílico al 50% en ita-  
 lato dibutílico,  
 10 partes de estearato de cinc,  
 120 partes de ceolin,



283293

30 partes de anhídrido titánico  
150 partes de fibras de cristal, longitud de la fibra 6 mm.,

se amasan durante 20 minutos en una amasadora Werner-Pfleiderer

5. y seguidamente se seca a 60° durante 8 horas en una cámara de vacío. El material seco se muele en un molino de cuchillas mediante una criba de 5 mm para formar un granulado. El granulado se prensa a una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> para constituir cuerpos moldeados.

10.

	Condiciones de prensado		Propiedades
	Tiempo en minutos	Temperatura- °C	

	15.	8	170	Resistencia a la flexión	662 kg/cm <sup>2</sup>
		8	170	Resistencia a la flexión por choques	4,6 cmkg/cm <sup>2</sup>
		3	170	Módulo de elasticidad	1917 kg/mm <sup>2</sup>
		3	170	Absorción de agua fría 24 horas/20°	0,17 %
		3	170	Absorción de agua hirviente 10 minutos	0,19 %
	20.	3,5	170	Factor de pérdida dieléctrica tangente δ (50 Hz a 1000 vls) VDE	0,0325
		3,5	170	Constante dieléctrica ε (50 Hz a 1000 vls) VDE	5,0
		3,5	170	Resistencia específica a VDE	4,8 10 <sup>15</sup> Ω·cm
		3,5	170	Resistencia a la superficie VDE	10 <sup>12</sup> Ω/cm
	25.	3,5	170	Resistencia a corrientes parásitas VDE, escala T5, profundidad de la coadura	0,1 mm



EJEMPLO 9.

- 138 partes de poliéster A insaturado, disuelto en
- 46 partes de cloruro de etileno
- 32,7 partes de compuesto XVI bis(ciclopentadienil) copo-  
límico disuelto en li
- 5. 11,0 partes de cloruro de etileno
- 19 partes de perbenzoato tercibutílico al 50% en fta-  
lato de dibutilo
- 10 partes de estearato de cinc
- 10. 120 partes de caolin
- 30 partes de anhídrido titánico
- 150 partes de fibras de vidrio, longitud de la fibra  
6 mm

15. se amasan durante 20 minutos en una amasadora Werner-Pfleiderer y seguidamente se secan a 60°C durante 8 horas en una cámara de vacío. El material seco se muele en un molino de cuchillas mediante una criba de 5 mm para constituir un granulado. El granulado se prensa bajo una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> para formar cuerpos moldeados.

20.

Condiciones de presión		Propiedades	
Tiempo en minutos	Temperatura °C		
8	170	Estabilidad a la flexión	680 kg/cm <sup>2</sup>
25. 8	170	Estabilidad a la flexión por choque	4,9 cmkg/cm <sup>2</sup>
3	170	Módulo de elasticidad	2060 kg/mm <sup>2</sup>
3	170	Absorción de agua fría 24 horas/20°	0,15 %
3	170	Absorción de agua hirviendo 10 minutos	0,18 %
30. 3,5	170	Factor de pérdida dieléctrica tangente delta (50 Hz a 1000 voltios)	0,0425

11 DIC



Condiciones de presión

Propiedades

Tiempo en minutos      Temperatura °C

283293

5.	3,5	170	Constante dieléctrica ε (50 Hz a 1000 voltios) VDE	4,4
	3,5	170	Resistencia específica VDE	3,2 10 <sup>15</sup> Ω cm
	3,5	170	Resistencia a la super- ficie VDE	10 <sup>12</sup> Ω / cm
10.	3,5	170	Resistencia a corrien- tes parásitas VDE, escala T5,	Profundi- dad de la cochura 0,1 mm

15. EJEMPLO 10.

119,4 partes de poliéster A insaturado disuelto en

39,8 partes de cloruro de etileno

51,6 partes de compuesto XIII bis(ciclopentadienil)  
(=2,2'-bis(ciclopentadienil-metil)-espiro-bi-m-  
-dioxano polímero) disuelto en

20.

17,2 partes de cloruro de etileno

19 partes de perbenzoato tercibutílico al 50% en  
ftalato de dibutilo

120 partes de caolin

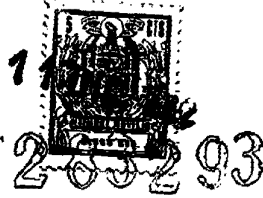
10 partes de estearato de cinc

25.

30 partes de anhídrido titánico

150 partes de fibras de vidrio, longitud de la fibra

6 mm



se amasan durante 20 minutos en una amasadora Werner-Pfleiderer y seguidamente se seca a 60° C en una cámara de vacío. El material seco se muele en un molino de cuchillas mediante una criba de cinco mm para formar un granulado. El granulado se prensa bajo una presión de 200 kg/cm<sup>2</sup> para constituir cuerpos moldeados.

5.

Condiciones de presión

Propiedades

Tiempos en minutos      Temperatura °C

10.

8	170	Resistencia a la flexión	862 kg/cm <sup>2</sup>
8	170	Resistencia a la flexión por choque	7,2 cmkg/cm <sup>2</sup>
3	170	Módulo de elasticidad	1966 kg/mm <sup>2</sup>
3	170	Absorción de agua fría 24 horas/20°	0,20 %
3	170	Absorción de agua hirviendo 10 minutos	0,23 %
3,5	170	Factor de pérdida dieléctrica tangente delta (50 Hz a 1000 voltios) VDE	0,039
3,5	170	Constante dieléctrica ε (50 Hz a 1000 voltios) VDE	4,4
3,5	170	Resistencia específica	2,8e 10 <sup>15</sup> Ω cm
3,5	170	Resistencia de la superficie VDE	10 <sup>12</sup> Ω / cm
3,5	170	Resistencia a corrientes parásitas VDE, escala	T5, Profundidad de la cohu ra 0,1 mm

20.



283293

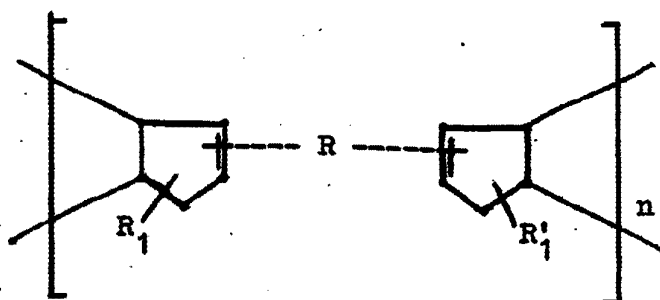
NOTA

Descrito el presente invento, se delcaran nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núm. 14369/61, del 12 de Diciembre de 1.961 y núm. del 13 de Noviembre de

5. 1.962, existiendo en ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de resinas endurecidas, caracterizado porque se hace reaccionar juntos preferentemente en caliente (1) compuestos bis(ciclopentadienil)-dímeros o polímeros inferiores de la fórmula general

10.



15.

en la que

R significa un radical bivalente, como especialmente

20.



o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático bivalente, que puede ser interrumpido median-

25.

283293



- te átomos de oxígeno o sustituirse por átomos de halógeno o grupos hidroxilo, en donde n se halla para un número entero con un valor de 2 a 20, y  $R_1$  y  $R_1'$  significa cada una un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y (2) compuestos filodienos insaturados con una equivalencia de doble enlace C-C y/o equivalencia de triple enlace C-C no aromáticos juntas mayor de 2.
5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como compuesto bis(ciclopentadienil)polímero, 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano, o 1,4-bis(ciclopentadienil)-buteno-2 dímeros o bien polímeros.
10. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como compuesto bis(ciclopentadienil)polímero, 4,6-bis(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno del 1,3-bis-(ciclopentadienil-metil)2,4,6-trimetilbenceno dímero o bien polímero.
15. Procedimiento, conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado, porque se utiliza como compuesto bis(ciclopentadienil)polímero, díciclopentadienil-dimetil-silano dímero o bien polímero.
20. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza, como compuesto filadieno insaturado, un poliéster insaturado.
25. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza, como compuesto filodieno insaturado, un triglicérido de un ácido graso insaturado.
30. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se utiliza, como compuesto filodieno insaturado, un polimerizado o copolimerizado de butadieno o isopreno.

203293

11



8. Procedimiento, conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de catalizadores, como secantes metálicos y en presencia de oxígeno.

5. 9. Procedimiento para la preparaciones de resinas endurecidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 48 hojas, foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10. Madrid, a 11 de Diciembre de 1.962  
CIBA, Societé Anonyme  
p. a.

JAI ME ISE RN MIR ALLES  
P. P.