

285600



FEB. 1963

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, de Basilea
(Suiza).

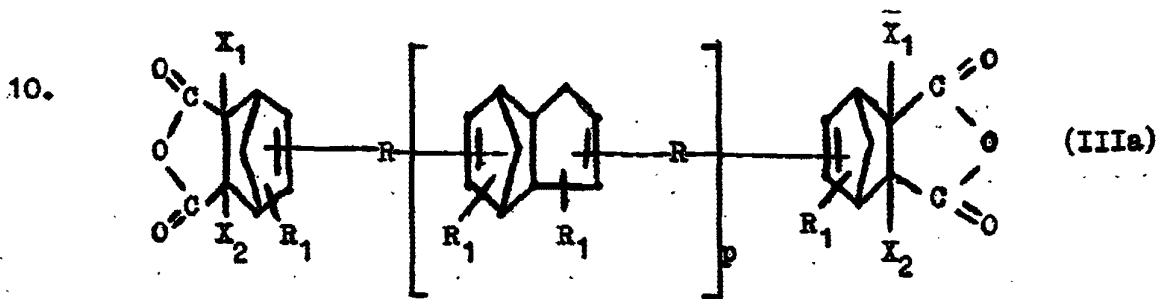
= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

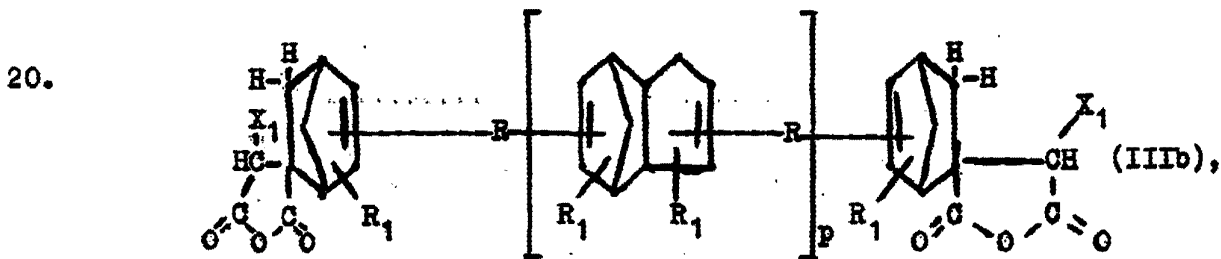
El objeto de la presente invención son mezclas endu-
recibles en caliente, que se caracterizan, porque contienen
(1) compuestos 1,2-epóxidos y (2) polianhídridos como endu-
recedores, que se obtienen mediante reacción de n moles a lo
5. sumo de un anhídrido de ácido dicarboxílico insaturado de las
fórmulas



Se utilizan ventajosamente como endurecedores, los productos de reacción de 2 moles a lo sumo de un anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula (Ia) o (Ib) y 1 mol de un compuesto dicitropentadienil de la fórmula (II), en la que $n=2$, o sus productos de hidrólisis. Por lo general tales productos de reacción constan principalmente de aductos Diels-Alder de la fórmula



15.
o de la fórmula



25.
en las que los símbolos X_1 , X_2 , R_1 y R tienen la misma significación que en las fórmulas (I), (IIa) y (IIb) y en las que p significa un número entero pequeño, de preferencia 0, 1 o 2.

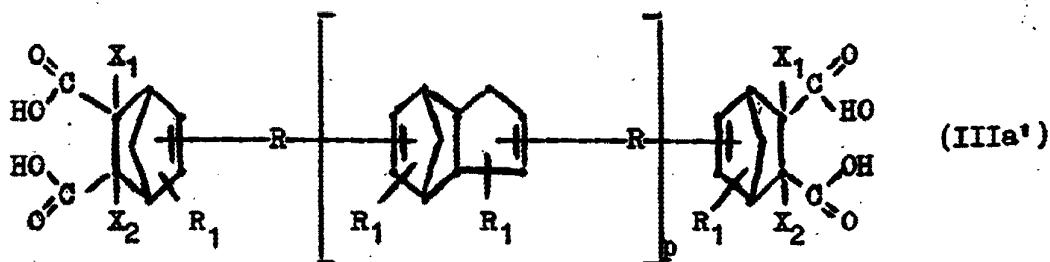
30.



28 FEB 1935

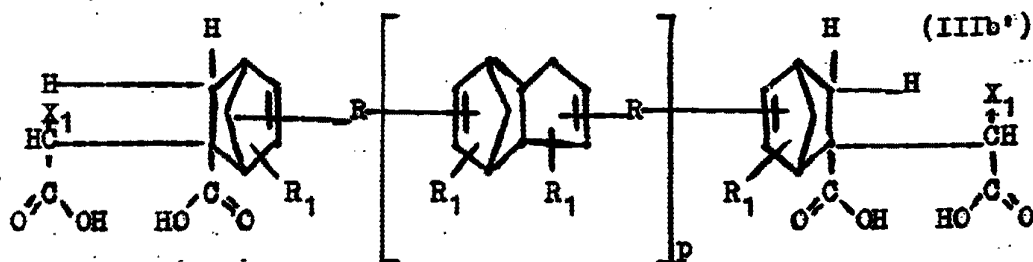
Los productos de hidrólisis correspondientes constan principalmente de ácidos tetracarboxílicos de las fórmulas

5.



10.

15.



en las que

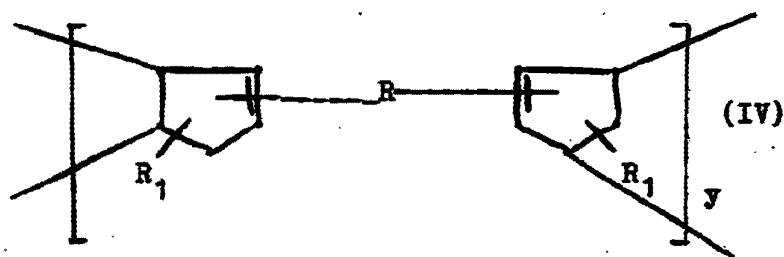
20.

los símbolos X_1 , X_2 , R_1 , R_2 y p , tienen la misma significación anterior.

25.

En caso deseado los aductos Diels-Alder pueden contener además una parte en compuestos dicitlopentadienil dimerizados o polimerizados, que corresponden a la fórmula general

30.



285600



en la que

R_1 y R tienen la misma significación que en la fórmula (II), e

Y significa un número entero de valor 2 por lo menos.

5.

Los aductos Diels-Alder utilizables en las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención poseen frente a los di-

y polianhidridos polibásicos actuales, utilizados para este objeto, de ácidos carboxílicos como por ejemplo dianhídrido

10.

de ácido piromelítico o copolimerizados oligómeros de estírol y anhídrido maleico, que muestran por lo general un punto de

fusión elevado y mala miscibilidad con las resinas epóxicas

usuales, la sorprendente ventaja, de que o bien son fluidos

o poseen un punto de reblandecimiento relativamente bajo y que

15.

son mezclables generalmente con resinas epóxicas usuales. Las

mezclas de resinas epóxicas y de los aductos Diels-Alder muestran

por lo general una mayor duración de uso que las mezclas de resi-

na epóxida y de los di- o polianhidridos conocidos como endurece-

dores. Las resinas epóxicas endurecidas con los aductos Diels-

20.

Alder son absolutamente equivalentes en sus propiedades mecáni-

cas y en especial con respecto a su elevada estabilidad de forma

en caliente. a las resinas epóxicas endurecidas con los di- o

polianhidridos, conocidos como endurecedores.

De acuerdo con una forma preferida de realización

25.

de la invención, las mezclas endurecibles en caliente contie-

nen, (1) compuestos 1,2-epóxidos con una equivalencia de 1,2-

epóxida mayor de 1, (2) polianhidridos como endurecedor, que

se obtienen mediante reacción de menos de 2 moles de un an-

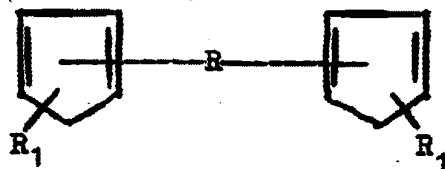
hídrido insaturado de ácido dicarboxílico de la fórmula (Ia)

30.

o (Ib) y 1 mol del compuesto dicitlopentadienil de la fórmula

la

285600



(V)

5.

en la que

10.

R_1 y R tienen la misma significación que en la fórmula (II)

15.

y/o los productos de hidrólisis de tales polianhídridos, y (3) un compuesto filodieno insaturado con una equivalencia conjunta de dobles enlaces C-C y/o triples enlaces C-C no aromáticos mayor de 2, por ejemplo, especialmente un poliéster insaturado.

20.

Los productos de reacción de menos de 2 moles de anhídridos dicarboxílicos insaturados y 1 mol del compuesto di(ciclopentadienil) poseen estructura olefínica en potencia y por consiguiente son capaces para la reacción no solo con el compuesto epóxido, sino también para la humectación con el compuesto dieno-fileno.

25.

Estas mezclas preferidas, que además contienen resina epóxida como poliéster insaturado, dan en la utilización, como adhesivo, una resistencia al corte en especial sorprendentemente elevada, que ni se obtiene con la resina epóxida sola, ni con el poliéster insaturado solo. Por otra parte el poliéster insaturado utilizado conjuntamente determina una flexibilidad en el producto endurecido. Una ventaja ulterior de tales mezclas consiste en que se pueden sustituir desde ínfimas partes de peso hasta el 80% de los com-

30.

285600

28 FEB



ponentes de resina epoxi más cara, mediante poliéster insaturado más barato, sin que por ello los valores de las propiedades mecánicas de los productos endurecidos sea esencialmente más bajo que al utilizar resina epoxi sola. Al utilizar poliésteres insaturados conteniendo halógeno, se puede lograr además, propiedades de incombustibilidad en el producto endurecido.

La invención se refiere asimismo, a un procedimiento para la preparación de resinas endurecidas, que se caracteriza porque se hacen reaccionar entre sí en caliente una mezcla de (1) un compuesto 1,2-epóxido, (2) un polianhídrido, que se obtiene mediante reacción de n moles a lo sumo de un anhídrido dicarboxílico de la fórmula (Ia) o (Ib) y 1 mol de un compuesto poli(ciclopentadienil) de la fórmula (II), y/o el producto de hidrólisis de uno de tales polianhídridos, así como eventualmente (3) un compuesto filodieno insaturado con una equivalencia de dobles enlaces C-C y/o triples enlaces C-C no aromáticos, conjunta mayor de 2, en particular como un poliéster insaturado.

Entre los compuestos 1,2-epóxidos utilizados de acuerdo con la invención entran en consideración monoepóxidos como:

- anhídrido glicérico de butilo,
- anhídrido glicérico de fenilo,
- anhídrido glicérico de cresilo,
- 3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadienol-8,
- 3,4-epoxihexahidrobenzallicerina, o
- 3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol-acroleinacetal.

Se utilizan ventajosamente compuestos 1,2-epóxidos con una equivalencia epóxida mayor de 1; son de comprender los com-

= 8 =

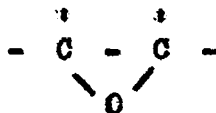
285600



20 FEB 1963
08 FF

puestos que contienen calculado sobre el valor promedio del peso molecular, x grupos de la fórmula

5.



en la que

10.

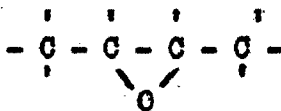
x es un número entero o fraccionario mayor que 1.

También se pueden utilizar grupos 1,2-epóxidos terminales o internos. Entran en consideración como tales grupos 1,2-epóxidos terminales, en especial grupos 1,2-epoxidietilo o 1,2-epóxido-propilo. Se utilizan, de preferencia grupos

15.

de 1,2-epoxidopropilo, que están enlazados a un átomo de oxígeno, es decir, grupos de éter o éster glicidílico. Compuestos con grupos epóxidos internos contienen por lo menos un grupo 1,2-epóxido en un núcleo alifático

20.



o en un anillo cicloalifático.

25.

Son adecuados, como éteres poliglicidílicos, los compuestos conocidos, obtenibles mediante condensación alcalina de epiclorohidrina con polioles. Entran en consideración como polioles, polialcoholes, como etilenoglicol, propilenoglicol, N-fenil-dietanolamina, 1,4-butandiol, o hexan-

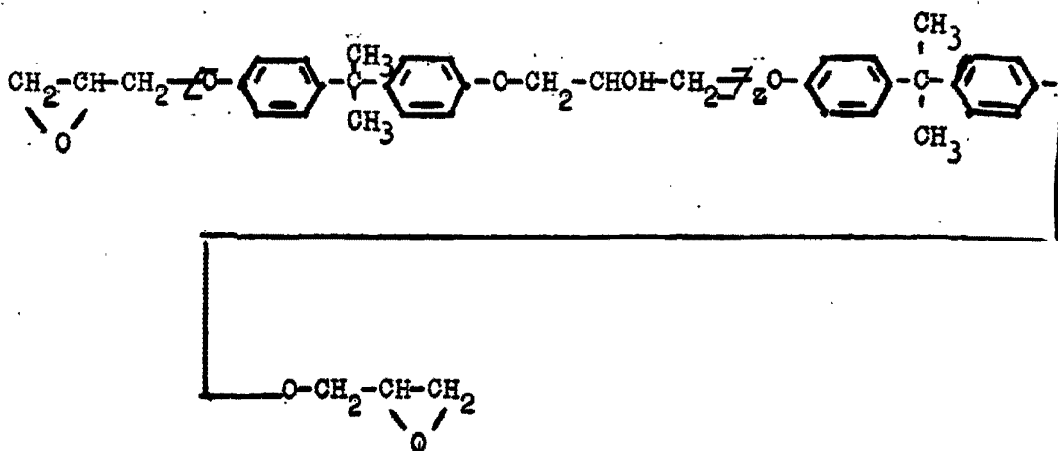
30.

triol, así como en especial polifenoles, como novolacas de fenol, o novolacas de cresol, resorcina, pirocatequina, hidroquinona,



1,4-dihidroxi-naftaleno, bis-(4-hidroxi-fenil)-metilfenilmetano, bis-(4-hidroxi-fenil)-tolilmetano, 4,4'-dihidroxi-difenil, bis-(4-hidroxi-fenil)-sulfona y en especial bis-(4-hidroxi-fenil)-dimetilmetano (bisfenol A).

5. Eteres poliglicídlicos especialmente adecuados para la presente invención, corresponden a la fórmula intermedia



en la que

20. z significa un número entero o fraccionario desde 0 a 6.

25. Si z se halla entre 0 y 0,2 aproximadamente, se obtiene a temperatura ambiente el éter diglicídlico líquido del "Bisfenol A" con unos 4,8 a 5,6 equivalentes epóxidos por kg. Los éteres poliglicídlicos de elevado peso molecular con un 0,5 a 3,5 de equivalentes epóxidos por kg., son por ejemplo, aquellos en que z, vale 2, 3, 4, 5 o 6, y que por lo general son sólidos a temperatura ambiente.

30. Son demás de considerar éteres poliglicídlicos,

285600



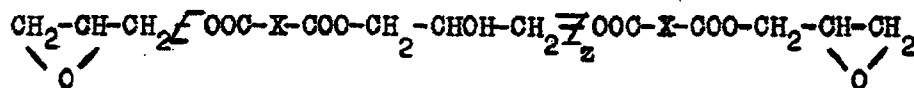
que son accesibles mediante reacción en presencia de alcali, de un ácido dicarboxílico con epíclorhidrina o diclorhidrina. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como

- 5. ácido oxálico,
- ácido succínico,
- ácido glutárico,
- ácido adipínico,
- ácido pimélico,
- 10. ácido suberínico,
- ácido acelaico,
- ácido sebácico,

y en especial de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como

- 15. ácido ftálico,
- ácido isoftálico,
- ácido difenil-o,o'-dicarboxílico,
- bis-(p-carboxi-fenil)-éter de etilenglicol y similares.

20. Son de citar, por ejemplo el adipinato diglicídílico y ftalato diglicídílico, así como ésteres diglicídílicos que corresponden a la fórmula



25. en la que

X significa un radical fenilo, y
z significa un número pequeño entero o fraccionario.

30.



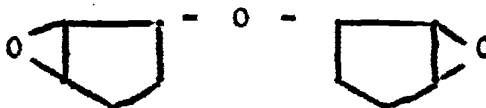
5. Entran además en consideración, compuestos poliepóxidos básicos, que se obtienen en presencia de álcali, por reacción de diaminas primarias o secundarias, alifáticas o aromáticas, como anilina, toluidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-di-(monometilamino)-difenilmetano o 4,4'-diaminodifenilsulfona con epiclorohidrina.

10. Son de considerar como compuestos epóxidos con grupo 1,2-epóxido interior, diolefinas epoxidadas, dieno o dienocíclicos, como

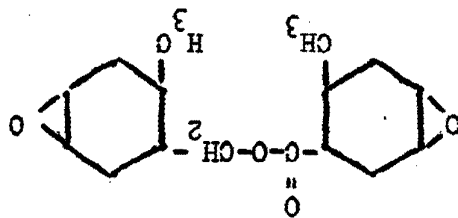
- 1,2,5,6-diepoxihexano,
- 1,2,4,5-diepoxiciclohexano,
- diepóxido de dicitlopentadieno,
- diepóxido de dipenteno, y en especial
- 15. diepóxido de vinilciclohexano;

20. ésteres de ácidos carboxílicos diolefinicos, insaturados y epoxidados, como metil-9,10,12,13-diepoxiestearato, el dimetiléster del ácido 6,7,10,11-diepoxidohexadecan-1,16-dicarboxílico. Además con de citar mono-, di- o poliésteres, mono-, di- o poliésteres, y mono-, di- o poliacetales epoxidados, que contienen por lo menos un anillo pentagonal o hexagonal cicloalifático, en el que está enlazado por lo menos un grupo 1,2-epóxido, Son de considerar, como tales compuestos, los de las fórmulas siguientes:

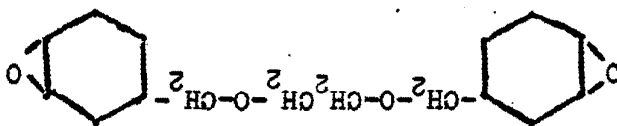
25.



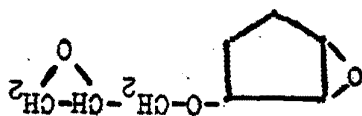
30.



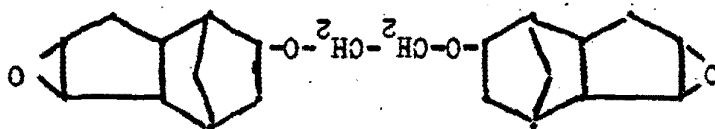
25.



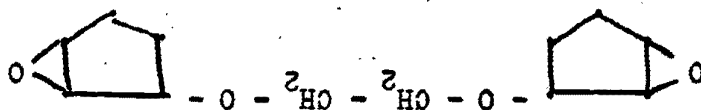
20.



15.



10.



5.

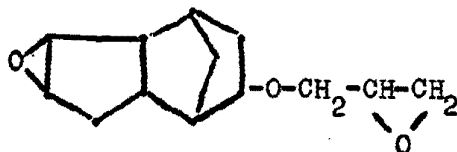


285600

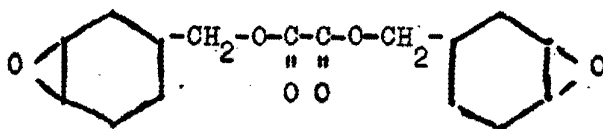
285600



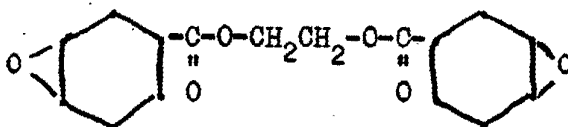
5.



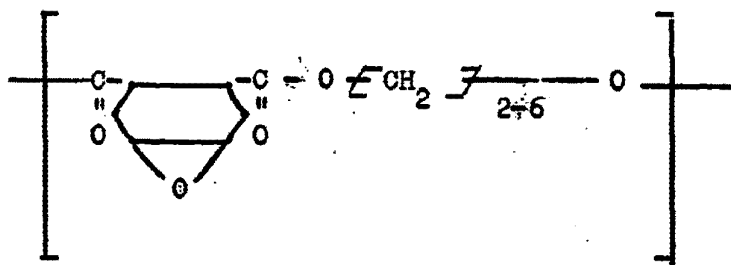
10.



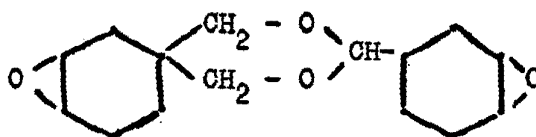
15.



20.



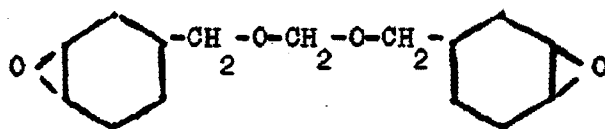
25.



30.



285600

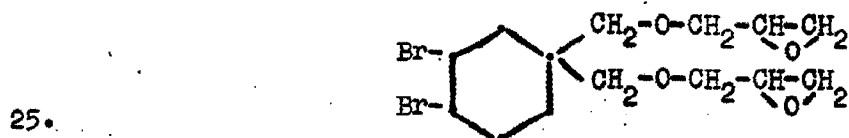


5. Son de considerar, además como compuestos con grupo 1,2-epóxido interior, polímeros diolefinicos epoxidados, en especial polímeros de butadieno o ciclopentadieno y aceites grasos y ésteres grasos epoxidados.

10. Se cita ventajosamente entre los polímeros de butadieno los copolimerizados epoxidados o bien productos de adición con estírol, acrilonitrilo, toluol o xilol.

15. Se obtienen propiedades de incombustibilidad en las resinas endurecidas, si se utilizan compuestos 1,2-epóxidos, que además contienen halógeno, en especial cloro o bromo. Se citan como compuestos epóxidos conteniendo halógeno, por ejemplo:

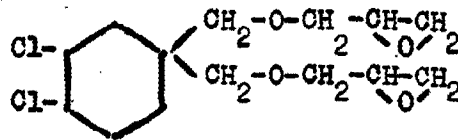
20. éteres diglicidílicos de bisfenoles clorados,
 éter diglicidílico de 2,3-dicloro-1,4-butandiol,
 éter diglicidílico de 2,3-dibromo-1,4-butandiol,
 éter diglicidílico de 2,2,3,3,-tetracloro-1,4-butandiol; a
 demás los compuestos de las fórmulas siguientes:



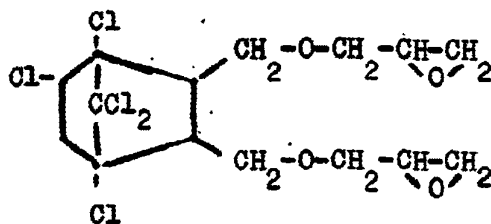
285600



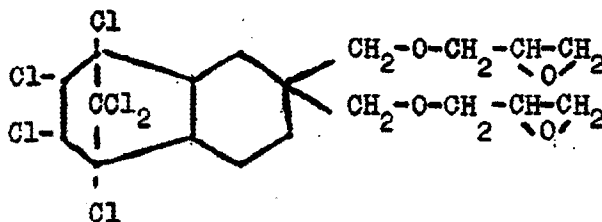
5.



10.



15.



20.

Son de considerar, por último, los telomerizados que contienen grupos epóxidos, los cuales se obtienen en presencia de peróxidos orgánicos, mediante telomerización de monoepóxidos etilénicos insaturados de la serie alifática o cicloalifática, como alil-glicidiléter, alilfenilglicidiléter,

25.

3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadienil-8-aliléter o

3-vinil-2,4-dioxospiro(5,5)-9,10-epoxi-undecano con telógenos, como tetracloruro de carbono, fosfito dimetilico o ciclohexanona. Estos telomerizados poseen propiedades de incombustibilidad, si se derivan de telógenos conteniendo haló-

30.

geno o fósforo.

285600



1963

La preparación de los aductos Diels-Alder de los anhídridos de ácido dicarboxílico insaturados y de los compuestos poli(ciclopentadienil), propuestos, como endurecedores, de acuerdo con la invención para los compuestos 1,2-epóxidos, se realiza adecuadamente en forma de por sí conocida mediante reacción de los componentes de partida o bien a temperatura ambiente o a temperatura elevada, para lo cual se trabaja de preferencia en presencia de un disolvente orgánico, inerte.

5.

Se citan como anhídridos de ácido dicarboxílico de las fórmulas (Ia) o (Ib), que sirven como materias de partida para la preparación de los aductos Diels-Alder utilizados como endurecedores, el anhídrido del ácido citracónico, el anhídrido del ácido itakónico y el anhídrido del ácido maleico.

10.

Como compuestos de poli(ciclopentadienil) de la fórmula (II), que sirven para la preparación de los aductos Diels-Alder utilizados como endurecedores, se citan los siguientes:

15.

bis(ciclopentadienil)-metano,
bis(ciclopentadienil)-fenilmetano,
1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano,
1,6-bis(ciclopentadienil)-hexano,
1,9-bis(ciclopentadienil)-nonano,

20.

1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-2,
1,4-bis(ciclopentadienil)-butil-2,
alfa,alfa'-bis(ciclopentadienil)-p-xilol,
4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbenceno,

25.

1,3-bis(ciclopentadienilmetil)-2,4,6-trimetilbenceno,

30.



5. 2,2'-bis(ciclopentadienil)diisopropiléter,
bis(ciclopentadienil)-penteniléter,
1,4-bis(ciclopentadienil)ciclopenten-2,
2,2'-bis(ciclopentadienilmetil)-espiro-bi-m-dioxano,
di-ciclopentadienil-dimetilsilano,
bis-(metilciclopentadienil)-dimetilsilano,
di-ciclopentadienil-difenilsilano,
tris-(ciclopentadienil)metilsilano,
tetraquis(ciclopentadienil)silano,
10. tetraquis(ciclopentadienil) de estaño.

15. Los compuestos filodienos insaturados, eventualmente utilizados conjuntamente, poseen una equivalencia conjunta de dobles enlaces C-C o triples enlaces C-C no aromáticos mayor de 2, es decir contienen calculado en conjunto sobre el peso molecular de promedio y dobles enlaces C-C o triples enlaces C-C no aromáticos, en los que y es un número entero o fraccionario mayor que 2.

20. Si estos compuestos (3) 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 o 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 dobles enlace que difieren entre sí, 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 insa-
- 25.
- 30.

285600



FEB. 1963

turados 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.

Como tales compuestos (3) filodienos insaturados con una equivalencia de doble y/o triple enlace olefínico mayor que 2, entran particularmente en consideración las siguientes clases de compuestos:

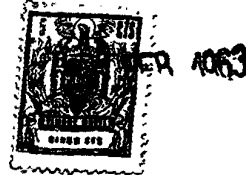
a. Poliésteres insaturados de ácidos di o policarboxílicos insaturados y dioles o polioles, que pueden ser modificados eventualmente con ácidos di o policarboxílicos saturados. Como ácidos policarboxílicos insaturados, de los cuales se derivan tales poliésteres, merecen mencionarse:

ácido maleico,
ácido fumárico,
ácido masacónico,
ácido citráconico,
ácido itacónico,
ácido tetrahidróftálico,
ácido aconítico.

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

etilenglicol,
dietilenglicol,
trietilenglicol,
propilenglicol-1,2,
propilenglicol-1,3,
butandiol-1,4,
2-metil-pentandiol-2,4,

285600



pentanodiol-1,5,

hexanodiol-1,6;

bis-beta-oxietiléter de Bisfenol A [2,2'-bis(p-oxifenil)propano], o

5. de tetracloro bisfenol A;

glicerina,

diglicerina,

trimetiloletano,

trimetilolpropano,

10. butantriol-(1,2,4)

hexantriol,

pentaeritrilo,

pentaclorofenilglicerinéter.

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

ácido succínico,

20. ácido glutárico,

ácido adipínico,

ácido pimélico,

ácido suberínico,

ácido acelaico,

ácido sebacínico,

25. ácido hexahidroftálico,

ácido tricarbálico, además

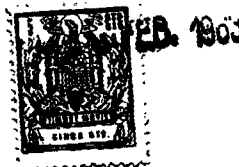
ácido ftálico,

ácido isoftálico,

ácido tereftálico,

30. ácido 2,6-naftalin-dicarboxílico,

ácido difenil-o,o'-dicarboxílico,



285600

bis-(p-carboxifenil)-éter de etilenoglicol,
ácido tetracloroftálico,
ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico,
ácido tetraclorosuccínico.

5. b. Poliésteres insaturados de diopoliálcoholes insaturados y ácidos di o policarboxílicos insaturados que pueden modificarse eventualmente por di- o polialcoholes saturados y/o ácidos di o policarboxílicos saturados. Como polioles insaturados de los que se derivan los poliésteres, merecen mencionarse:

1,6-bis(hidroximetil)2,5-endometilen-ciclohexen-3,
1,1-bis(hidroximetil)-ciclohexen-3 y
1,1-bis(hidroximetil)-6-metil-ciclohexen-3-.

15. Como ácidos policarboxílicos insaturados, así como ácidos 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 insaturados señalados bajo el apartado a).

20. c. Esteres de ácidos monocarboxílicos insaturados monovalentes, como el ácido acrílico,
ácido metacrílico,
25. ácido crotonico,
ácido cinámico,
ácido furfurilacrílico,
ácido oleico,
ácido linoleico,
ácido ricinoleico,
30. ácido de aceite de soja,
ácidos de aceite de resina,
con alcoholes tri- y polivalentes, como



285600

glicerina,
trimetilol-propano,
pentaeritrito,
novolacas oxietiladas u oxipropiladas.

5. Eteres poliglicéricos de fenoles polivalentes. Merecen mencionarse por ejemplo:

triacrilato de glicerina,

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

d. Esteres de ácidos di- o policarboxílicos insaturados, como ácido maleico,

ácido fumárico, o

15. ácido itacónico,

y alcoholes monovalentes insaturados, como alcohol alílico o alcohol crotilico. Merecen mencionarse, por ejemplo maleato dialílico y maleato dicrotilico.

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

25. 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 hexametiléter de hexametilolmelamina y monoaliléter de etilenoglicol o cianurato trialílico.

30.

f. Polimerizados y copolimerizados de dieno, como buta-



285600

- dieno o isopropeno, que en promedio contienen en la molécula más de 2 dobles enlaces C-C. Como copolimerizados entran especialmente en consideración los del butadieno o isopropeno con etileno, propileno, estírol, acrilonitrilo o ésteres de ácido acrílico, como acrilato de etilo o acrilato de butilo.
5. Representantes de esta clase de compuestos son, por ejemplo, polimerizados en solución del 80% en peso de butadieno y 20% en peso de estírol o metilestírol, que son obtenibles en el mercado bajo la marca "BUTON-HARZE".
10. 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 alcoholes 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 acetilenodicarboxílicos 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).
- 15.
- 20.
25. Las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención pueden además contener otros endurecedores conocidos para las resinas epoxi, por ejemplo poliaminas aromáticas, como:
30. bis(p-aminofenil)metano, o
bis(p-aminofenilsulfona),
amidas, como
diciandiamida

285600



ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, como por ejemplo:

- 5. ácido ftálico,
anhídrido del ácido ftálico,
anhídrido del ácido metilendometilentetrahidroftálico,
anhídrido del ácido succínico,
anhídrido del ácido dodecenilsuccínico,
anhídrido del ácido maleico,
- 10. anhídrido del ácido hexahidroftálico,
anhídrido del ácido hexacloroendometilentetrahidroftálico
anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico, o sus mezclas.

- 15. Asimismo, en algunos casos se pueden utilizar conjuntamente acelerantes de endurecimiento; acelerantes adecuados son las aminas terciarias, como benciltrimetilamina, o tris(dimetilaminometil)fenol, compuestos de amonio cuaternarios, como fenato de benciltrimetilamonio, bases Lewis fuertes, por ejemplo alcoholatos alcalinos, y además compuestos polihidroxílicos, como hexantriol o glicerina.
- 20.

- 25. Las mezclas endurecibles también pueden contener flexibilizadores para resinas epoxi, como poliéster saturado, por ejemplo las de polialcoholes, como etilenoglicol o glicerina, y de ácidos dicarboxílicos saturados, como ácido adipínico o sebacínico, o bien polialkilenoglicoles, como polietilenoglicoles o polipropilenoglicoles.

- 30. Las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención pueden tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con cuerpos de relleno plastificantes, pigmentos, colorantes, materias incombustibles, agentes de desmoldeo, etc., Como agentes de dilatación y cuerpo de relleno pueden utilizarse, por

285600

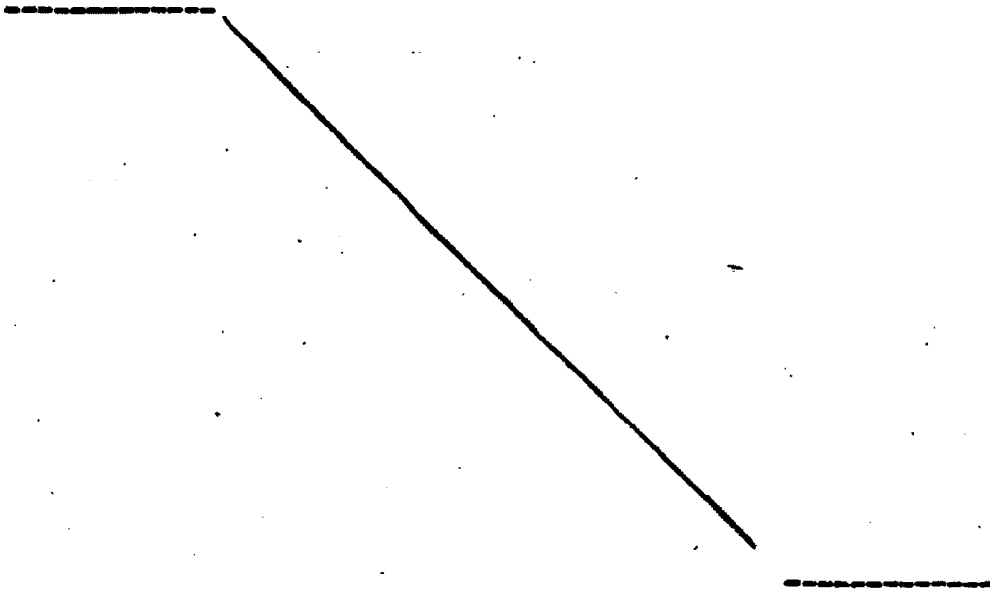


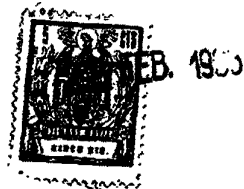
1923

ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolín, dolomita molida, sílice coloidal con superficie específicamente grande ("AEROSIL"), o bien polvo metálico, como polvo de aluminio.

5. Las mezclas endurecibles se pueden utilizar en estado pastoso o no; eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como resina de láminas, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de colada, masas de prensado, masas para pintar y espatular, masas para recubrimiento de suelos, masas de incrustación y de aislamiento para la industria eléctrica, adhesivos y similares, así como para la preparación de tales productos.
- 10.

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

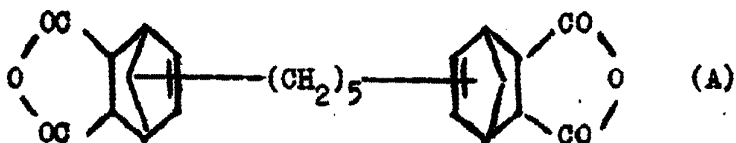




E J E M P L O 1.

Endurecimiento de una resina epóxida con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estructural

5.



10.

100 partes de una resina epóxida flúida a temperatura ambiente con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epoxidados por kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epíclorhidrina en presencia de álcali, se mezclan con 94 partes de un aducto Diels-Alder de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano y anhídrido maleico de la fórmula (A) y se vierte en moldes de aluminio (140x40x10 mm).

15.

La colada endurecida, tiene las propiedades siguientes:

20.

	Condiciones de endurecimiento	
	24 h./140º	12 h./140º + 24 h./200º
Resistencia a la flexión kg/mm ²	6,9	5,5
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	2,8	2,9
Módulo de elasticidad kg/mm ²	428	415
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) ºC	111	154

25.

285600



La mezcla de resina de colada anterior, puede utilizarse asimismo para pegar, por ejemplo metales:

Chapas de aluminio que son adquiridas en el mercado bajo la marca "ANTICORODAL B" (170 x 25 x 1,5 mm; 10 mm de superposición) se untan a 100° con la mezcla de resina, se sujetan y se endurecen a 180° durante 5 horas. La medida a temperatura ambiente de la resistencia al corte de el pegado obtenido da el valor siguiente: 1,72 kg/mm².

El dianhídrido utilizado en este ejemplo, de la fórmula (A) se prepara de la forma siguiente:

92 partes de sodio se mezclan y dispersan finamente en 500 partes de xilol. Se deja sedimentar y se decanta el xilol excedente. Luego se añaden 875 partes de tetrahidrofurano exento de agua, 20 partes de alcohol tercibutílico y 1,5 partes de butilcatecol terciario y se agregan 277 partes de ciclopentadieno bajo agitación y refrigeración exterior a 20-25°. Después de terminar el desarrollo de hidrógeno, se agregan 450 partes de 1,4 dibromopentano, bajo agitación y refrigeración exterior a 0-5°. Se filtra el bromuro sódico formado y se lava con 250 partes de tetrahidrofurano. Lo filtrado se adiciona a 20-25° en una solución intermedia de 366 partes de anhídrido del ácido maleico en 366 partes de tetrahidrofurano y se agira todavía 16 horas a temperatura ambiente. La solución se concentra a 15 torr y se mantiene por último todavía una hora a 150° y 15 torr. Se obtienen 699 partes (94,5% del teórico) de una resina viscosa teñida de color pardo.

= 27 =

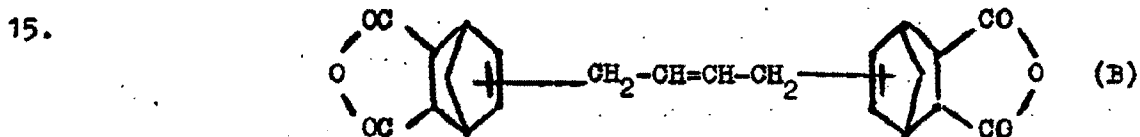
285600



<u>Análisis:</u>	$C_{23}H_{24}O_6$	Calculado:	Hallado
	% C	69,68	69,22
	% H	6,10	6,11
5.	Equivalente de grupos anhídrido/kg	5,05	4,80
	Peso molecular	396	409

E J E M P L O 2.

10. Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un dianhídrido del ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estructural



20. Una resina epóxida fluida a temperatura ambiente con un contenido epóxido de 5,3 de equivalentes epóxidos/kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epíclorhidrina en presencia de álcali, se funde a 120° en una primera prueba con 0,85 equivalentes por equivalente epóxido del anhídrido de la fórmula (B) con un contenido

25. anhídrido de 4,91 equivalentes anhídrido/kg y en una segunda prueba con 0,85 equivalentes por equivalente epóxido del anhídrido del ácido metilendimetilentetrahidroftálico conocido como endurecedor.

30. Las pruebas de colada así obtenidas se vierten a 120° en moldes de aluminio (140 x 40 x 10 mm) y se endurece durante 24 horas a 200 o bien 240°.



285600

Prueba	Estabilidad de forma en caliente según Martens (DIN) en 20°C según un endurecimiento de	
	24 horas/140g +	24 horas/140g +
5.	24 horas/200g	24 horas/240g
10.	1	240
	2	162

15. La mezcla de resina de colada arriba utilizada es todavía fundible según un ensayo de envejecimiento acelerado, esto es almacenando durante 17 días a 60°. La temperatura de colada asciende a 110-120°.

20. El dianhídrido del ácido tetracarboxílico utilizado en este ejemplo de la fórmula (B) se prepara mediante reacción de un mol de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) con dos moles de anhídrido del ácido maleico de la forma siguiente:

25. 276 partes de sodio se mezclan y dispersan finamente en 2080 partes de xilol. La mezcla enfriada se añade a 35,5 partes de alcohol tercibutílico. Bajo agitación y refrigeración exterior se adicionan a 45° 872 partes de ciclopentadieno monómero. Tras finalizar el desarrollo de hidrógeno, se añaden bajo agitación y refrigeración exterior a 30-35°, 738 partes de 1,4-diclorobuten-(2). Una titulación de la

285600



alcalinidad muestra una descomposición cuantitativa. El cloruro sódico formado se filtra y se lava cinco veces con 400 partes cada vez de xilol. Lo filtrado contiene el producto intermedio 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buten-(2).

- 5. 1640 partes de anhídrido del ácido maleico se adicionan bajo agitación y refrigeración exterior y en forma de porciones en lo filtrado. Luego se calienta a 80-90° durante 2 horas. El disolvente se evapora en vacío y el residuo se mantiene durante 2 horas a 0,3 torr y a 130-140°. Se obtienen 1831 partes (81,7% del teórico, calculado sobre 1,4-diclorobenceno) de una resina viscosa, pardo clara.

<u>Análisis:</u>	$C_{22}H_{20}O_6$	Calculado:	Hallado:
15.	% C	69,46	69,48
	% H	5,30	5,30
	Equivalente de grupos anhídrido/kg	5,25	4,91

20. E J E M P L O 3.

Endurecimiento de una resina epóxida cicloalifática fluída con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la fórmula (B) en el ejemplo 2.

- 25. Una resina epóxida fluída a temperatura ambiente con un contenido epóxido de 6,23 equivalentes epóxidos/kg, preparada mediante diepoxidación de un acetal de delta³-tetrahydrobenzaldehido y 3-ciclohexen-1,1-dimetanol (preparado según el ejemplo 1 de la patente Francesa nº 1.233.231), se funde a 120° en una primera prueba con 0,40 equivalentes por
- 30. equivalente epóxido del dianhídrido de la fórmula (B) con

285600



un contenido dianhídrido de 4,91 de equivalentes anhídrido/kg y en una segunda prueba con 0,40 equivalentes por equivalente epóxido del anhídrido del ácido metilendometilente-trahidroftálico conocido como endurecedor. De las mezclas de resina de colada obtenidas se preparan coladas como en el ejemplo 1.

5.

Prueba	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Marten (DIN) en °C mediante un endurecimiento de 24 horas/140° y seguidamente 24 horas/200°
1	203
2	155

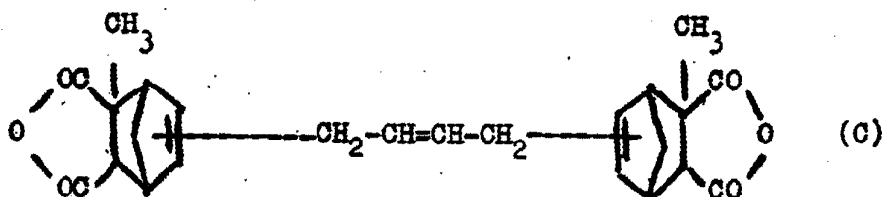
10.

15.

E J E M P L O 4.

Endurecimiento de una resina epóxida flúida con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estructural

20.



25.

100 partes de la resina epóxida flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 de equivalentes epóxido/kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorhidrina en presencia de álcali, se funde a 120° con 96,2 partes

30.

285600

28 FEB



de dianhídrido de la fórmula (C) y con una parte de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. De la mezcla de resina de colada obtenida se preparan coladas como en el ejemplo 1.

5. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 90° y seguidamente durante 24 horas a 180° tienen las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión kg/mm ²	5,7
10.	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	2,0
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN(2C	138

El dianhídrido de la fórmula (C) se prepara de la forma siguiente:

15. Una solución de 184 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) en 600 partes de xilol se adicionan a 20-50° en 224 partes de anhídrido del ácido citracónico. La solución amarillo clara y limpia se calienta a 100° y se mantiene a esta temperatura durante 1 hora. El disolvente se evapora a 14 torr y el residuo se mantiene todavía durante 20. media hora a 0,1 torr y a 100°. Se obtienen 383 partes (94% del teórico) de un aceite viscoso, pardo amarillento.

	<u>Análisis:</u> C ₂₄ H ₂₄ O ₆	Calculado:	Hallado
25.	% C	70,57	70,48
	% H	5,92	5,96
	equivalente en grupos anhídrido/ /kg	4,90	4,66

E J E M P L O 5.

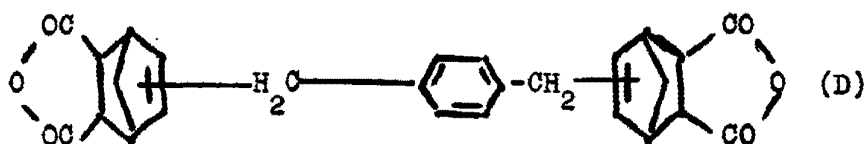
30. Endurecimiento de una resina epóxida con un anhídri-

285600



do de ácido tetracarboxílico de la estructura siguiente:

5.



10.

100 partes de una resina epóxida flúida a temperatura ambiente con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epóxidos/kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorhidrina en presencia de álcali, se funden con 101,5 partes de un aducto Diels-Alder de p-xililen-bis (ciclopentadieno) y anhídrido de ácido maleico y se vierte a

15.

140° en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas bajo las condiciones indicadas anteriormente, tienen las propiedades siguientes:

20.

	Condiciones de endurecimiento	
	24 h./140° + 24 h./180°	24 h./140° + 24 h./200°
Resistencia a la flexión kg/mm ²	6,2	6,9
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	5,0	3,5
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	102	113

30.

285600



El aducto Diels-Alder utilizado en este ejemplo, de la fórmula (D) se prepara de la forma siguiente:

5. 42,8 partes de potasio se funden en 610 partes de benceno y se reparten finamente mediante agitación mecánica, y luego se adicionan 78 partes de ciclopentadieno en 283 partes de benceno bajo agitación y refrigeración exterior a 18°. La suspensión se diluye con 568 partes de benceno. Luego se adicionan bajo agitación y refrigeración exterior a 12-17°, 132 partes de dibromuro de p-xilileno, disuelto en 465 partes de benceno y 680 partes de dietiléter de etilenoglicol. El bromuro potásico formado se filtra y se lava 3 veces con 300 partes cada vez de benceno. Se adicionan en lo filtrado a 20° en porciones pequeñas 79,4 partes de anhídrido del ácido maleico y 0,26 partes de fenil-beta-naftilamina. La solución primero algo turbia, se clarifica, si se calienta a 80°. Se mantiene durante una hora a esta temperatura y luego se vaporiza el disolvente en vacío. Por último se mantiene todavía durante una hora a 0,5 torr y a 90°. Se obtienen 185,5 partes (86% del teórico, calculado sobre dibromuro de p-xilileno) de una resina sólida y oscura de punto de reblandecimiento 48° (banco de Kofler).
- 10.
- 15.
- 20.

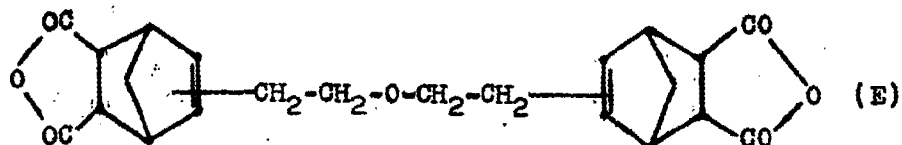
<u>Análisis:</u>		$C_{26}H_{22}O_6$	Calculado	Hallado
	% C		72,54	71,71
25.	% H		5,15	5,28
	Equivalente de grupos anhídrido/kg		4,65	4,43

E J E M P L O 6.



EJEMPLO 6.

Endurecimiento de una resina epóxida con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estructural:



10.

100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epóxido por kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorhidrina en presencia de alcalí, se mezcla a 100° con 97 partes de un aducto Diels-Alder de 2,2'-bis(ciclopentadienil)-dietiléter y anhídrido del ácido maleico de la fórmula (E) y se vierte en moles de aluminio. Las coladas endurecidas durante 24

15.

20.

las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión kg/mm ²	4,7
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	2,6
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) 2C.	201

25.

El aducto Diels-Alder utilizado en este ejemplo de la fórmula (E) se prepara de la forma siguiente:

285600



18,4 partes de sodio se funden y dispersan finamente en 50 partes de xilol. Se adicionan 140 partes de tetrahydrofurano, 2,4 partes de alcohol tercibutílico y 0,1 parte de fenil-beta-naftilamina y se agregan bajo agitación y refrigeración exterior a 46-49°, 55,5 partes de ciclopentadieno. Luego se instilan gota a gota a 25° bajo agitación y refrigeración exterior, 56 partes de bis(2-cloroetil)éter. Se agita todavía durante 3 horas a 25°, se neutraliza con 7,2 partes de ácido acético glacial y se evapora el disolvente en vacío. La mezcla se trata con 200 partes de agua helada y se extrae con 300 partes de éter. La solución de éter se seca con 100 partes de sulfato sódico, se filtra y se concentra en vacío hasta la mitad. La solución se introduce a reflujo débil en una mezcla de 70,5 partes de anhídrido del ácido maleico y 45 partes de éter. El disolvente se evapora en vacío. Por último se mantiene todavía durante una hora a 90° y a 0,5 torr. Se obtienen 119 partes (75% del teórico) de una resina viscosa.

20.	<u>Análisis:</u> C ₂₂ H ₂₂ O ₇	Calculado:	Hallado:
	equivalencia de grupos anhídridos/kg	5,03	4,66

EJEMPLO 7.

Endurecimiento de una resina epóxida con un aducto Diels-Alder de bis(ciclopentadienilpentenil)éteres y anhídrido del ácido maleico.

285600



100 partes de la resina epóxida descrita en el ejemplo 1, se mezclan a 120° con 117 partes de un aducto Diels-Alder de bis(ciclopentadienilpentenil)éteres y anhídrido del ácido maleico y se vierte como en el ejemplo 1 en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas bajo las condiciones alegadas anteriormente tienen las propiedades siguientes:

	Condiciones de endurecimiento	
	24 horas/140° + 24 horas/180°	24 horas/140° + 24 horas/200°
Resistencia a la flexión kg/mm ²	5,9	4,9
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	2,8	4,0
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	111	117

El aducto Diels-Alder utilizado en este ejemplo se prepara de la forma siguiente:

23 partes de sodio se funden y dispersan finamente en 70 partes de xilol. Tras el sedimentado del sodio se decanta el xilol que queda y se trata mediante 160 partes de tetrahidrofurano exento de agua. Se adicionan 3 partes de alcohol tercibutílico y 0,1 partes de fenil-beta-naftilamina. Se agregan bajo agitación y refrigeración exterior a 40-45°

285600



5. 72,6 partes de ciclopentano. Después de finalizar el desarrollo de hidrógeno, se instilan gota a gota a 0^o, 96 partes de una mezcla isómera de bis(cloropentenil)éteres (Kp_{0,15} 79-88^o). Se agita todavía durante 16 horas a 5-10^o y luego se neutraliza con 13,3 partes de ácido acético glacial. El disolvente se evapora en vacío. El residuo se trata con 300 partes de agua helada y se extrae 3 veces con 300 partes cada vez de éter. Los extractos de éter se reúnen, se secan con 120 partes de sulfato sódico y se filtran. Lo filtrado se concentra en vacío a 300 partes y se adiciona a 15-25^o en una mezcla de 72,3 partes de anhídrido del ácido maleico en 50 partes de éter. Se calienta durante dos horas a 37-41^o y se evapora el disolvente en vacío. Por último se mantiene todavía durante 3 horas a 90^o y a 0,6 torr. Se obtienen 149 partes de una resina pardo oscura, viscosa.

10.	<u>Análisis:</u> C ₂₈ H ₃₀ O ₆	Calculado:	Hallado:
15.	Equivalencia de grupos anhídrido/kg	4,33	3,86

20. La mezcla de isómeros del bis(cloropentenil)éter puede prepararse según los datos de la patente alemana N^o 862.154 de 1 mol de diclorodimetiléter simétrico y 2 moles de butadieno.

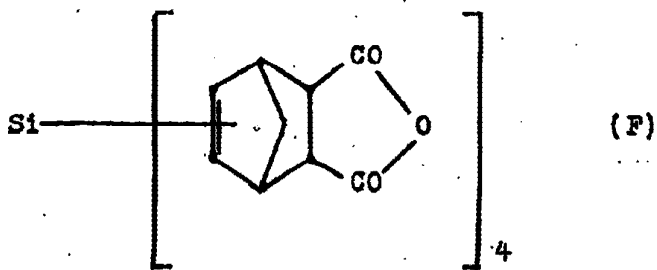
25. EJEMPLO 8.

Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un tetraanhídrido del ácido octacarboxílico de la siguiente fórmula estructural:

285600



1960



100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epóxidos por kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epíclorhidrina en presencia de alcali, se funden a 120° con 72,7 partes de tetraanhidrido de la fórmula (F) y con 1,7 partes de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol. De la mezcla de resinas de colada obtenidas, se preparan coladas como en el ejemplo 1.

Las coladas endurecidas durante 15 horas a 100° y seguidamente durante 24 horas a 200°, tienen las siguientes propiedades:

Resistencia a la flexión kg/mm ²	3,0
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	1,8
Estabilidad mecánica de forma en caliente según	
25° Martens (DIN) °C	153
Absorción de agua (1 hora/100°) %	0,22
Módulo de elasticidad kg/mm ²	518

El tetraanhidrido utilizado en este ejemplo de la fórmula (F) se prepara de la forma siguiente:

285600



5. En una suspensión de ciclopentadienil sódico (pre-
 prado como en el ejemplo 2 de 1050 partes de xilol, 145
 partes de sodio, 25 partes de alcohol terci-butílico y 446
 partes de ciclopentadieno) se introducen bajo agitación y
 refrigeración exterior, en el término de 40 minutos y a
 10-20°, 267 partes de tetracloruro de silicio. La mezcla
 de reacción se mantiene todavía durante 2 horas a 17°,
 luego se neutraliza con 80 partes de ácido acético glacial
 y se filtra del cloruro sódico formado y se lava con xilol.
 10. Lo filtrado (que contiene el producto intermedio tetraquis
 (ciclopentadienil)-silano) se introduce a 60° bajo agita-
 ción y refrigeración exterior, en 606 partes de anhídrido
 del ácido maleico fundido, con lo cual se separa por lo ge-
 neral un precipitado. Se calienta a 100-110° y se mantiene
 15. esta temperatura durante 2 horas. El precipitado resinoso
 se separa y se extrae en caliente (125°) con 900 partes
 de xilol. El extracto se cede al producto principal y se
 elimina el disolvente a 15 torr y a 100°. Se obtienen 686
 partes (64% del teórico) de una resina sólida de color
 20. pardo.

<u>Análisis</u>	Calculado:	Hallado:
Equivalencia de grupos anhídrido/kg.	5,88	6,17

EJEMPLO 9.

25. Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un
 tetraanhídrido de la fórmula (F) de acuerdo con el ejemplo
 8.

30. 100 partes de la resina epóxida fluida a temperatu-
 ra ambiente, utilizada en el ejemplo 3, se mezclan a 125°

285600



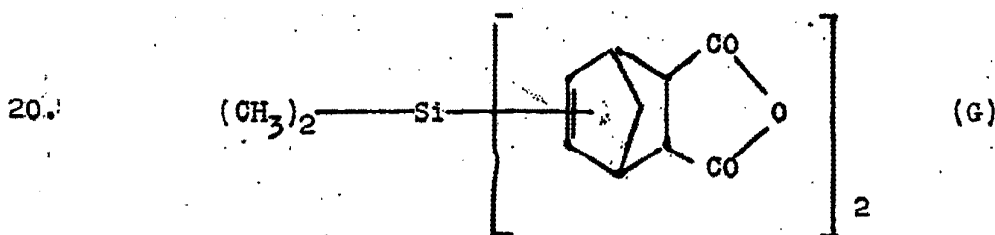
con 45,2 partes del tetraanhídrido de la fórmula (F), cuya preparación se describe en el ejemplo 8, y se vierte en moldes de aluminio.

5. Las coladas endurecidas sucesivamente durante 12 horas a 100°, 6 horas a 150° y 24 horas a 200° tienen una estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) de 212°.

10. Si se utiliza la mezcla de resina de colada anterior para el pegado de láminas de aluminio y se endurece durante 5 horas a 180° en forma análoga al ejemplo 1, asciende la resistencia al corte del pegamento a 0-88 kg/mm².

EJEMPLO 10.

15. Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la siguiente estructura



25. 100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 equivalentes epóxidos/kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epíclorhidrina en presencia de alcali, se funden a 120° con 90 partes del dianhídrido de la fórmula (G) y con 1,9 partes de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol. De la mezcla de resina de co-

30.

285600²⁸



lada obtenida se preparan coladas como en el ejemplo 1.

Las coladas endurecidas durante 15 horas a 100° y durante 24 horas a 200° tienen las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	5,4
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	2,6
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	140
	Módulo de elasticidad kg/mm ²	407
10.	Absorción de agua (1 hora/100°) %	0,21

El dianhídrido utilizado en este ejemplo de la fórmula (G) se prepara de la forma siguiente.

En una suspensión de ciclopentadienil-sódico, (preparada como en el ejemplo 2, de 1050 partes de xilol, 138 de sodio, 24 partes de alcohol tercibutílico y 436 partes de ciclopentadieno), se introducen a 0° bajo agitación y refrigeración exterior y en el término de 100 minutos, 387 partes de dimetildiclorosilano y luego se mantiene todavía durante 3 horas a esta temperatura.

Bajo fuerte refrigeración exterior se hacen caer en 1250 partes de agua helada y en un embudo separador se segrega la capa acuosa. La capa orgánica se seca con 150 partes de cloruro de cal, y luego se filtra del cloruro cálcico, lo filtrado se trata a 20-30° en porciones pequeñas con 588 partes de anhídrido del ácido maleico. Y además debe enfriarse ligeramente por fuera. La solución limpia se calienta a 100° y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Tras evaporar el disolvente a 15 torr y a 100°, se obtienen 964 partes

285600



(83,6% del teórico) de una resina altamente viscosa, de color pardo.

Análisis: $C_{20}H_{20}O_6Si$	Calculado:	Hallado:
% Si	7,3	6,5
equivalente anhídrido/kg	5,21	4,60

EJEMPLO 11.

Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un dianhídrido de la fórmula (G) de acuerdo con el ejemplo 10.

10. 100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 3, se mezclan a 80° con 60,7 partes del dianhídrido de la fórmula (G) cuya preparación se describe en el ejemplo 10, y se vierten en un molde de aluminio. Las coladas endurecidas sucesivamente durante 15. te 12 horas a 100°, durante 6 horas a 150° y durante 24 horas a 200°, tienen las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión kg/mm^2	3,5
Resistencia a la flexión por choque	
20. $cmkg/cm^2$	2,4
Módulo de elasticidad kg/mm^2	659
Estabilidad mecánica de forma en	
caliente según Martens (DIN) °C	182

25. Si se utiliza la mezcla de resina de colada anterior para el pegado de placas de aluminio, como en el ejemplo 1, y se endurece durante 5 horas a 180°, la resistencia al corte de los pegamentos asciende a 0,85 kg/mm^2 .

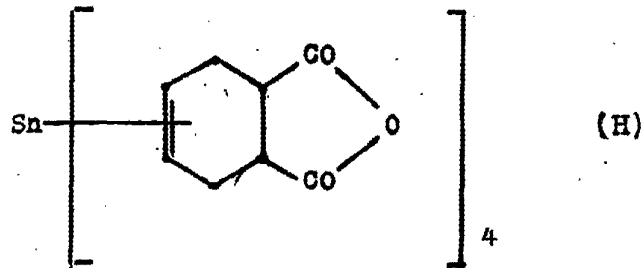


285600

EJEMPLO 12.

Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un tetraanhídrido del ácido octacarboxílico de la siguiente fórmula estructural

5.



10.

15.

100 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 de equivalentes epóxidos/kg., preparado mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclohidrina en presencia de alcali, se funde a 160° con 64,3 partes del tetraanhídrido de la fórmula (H) y 19,7 de anhídrido del ácido metil-endometilentetrahidroftálico y se vierte en moldes de aluminio.

20.

Las coladas endurecidas sucesivamente durante 12 horas a 100°, durante 21 horas a 150° y durante 24 horas a 200°, tienen las propiedades siguientes:

25.

Resistencia a la flexión kg/mm ²	2,2
Resistencia a la flexión por choque	
cmkg/cm ²	1,4
Módulo de elasticidad kg/mm ²	555

30.

285600



Estabilidad mecánica de forma en caliente

según Martens (DIN) 2C

132

Absorción de agua (4 días/20°) %.

0,41

5. Si se utiliza la mezcla de resina de colada anterior para el pegado de placas de aluminio, como en el ejemplo 1, y se endurece durante 5 horas a 180°, la resistencia al corte de los pegamentos asciende a 0,92 kg/mm².

10. El tetraanhídrido de la fórmula (H), utilizado en este ejemplo se prepara de la forma siguiente:

En una suspensión de ciclopentadienil-sódico (preparada como en el ejemplo 2, de 875 partes de xilol, 115 partes de sodio, 20 partes de alcohol tercibutílico, 1,5 partes de catecol tercibutílico y 396 partes de ciclopentadieno), se introduce en el término de 50 minutos, bajo agitación y refrigeración exterior a 0-5°, 260 partes de tetracloruro de estaño en 260 partes de xilol. Luego se mantiene todavía durante una hora a 0°. La mezcla de reacción se trata con 80 partes de metanol y luego se vierte bajo agitación en 1000 partes de agua helada. La mezcla se lleva a un pH de 6 con 16,8 partes de ácido acético glacial. La capa orgánica se separa y se seca con 100 partes de sulfato sódico exento de agua. 392 partes de anhídrido del ácido maleico se introducen en pequeñas porciones bajo refrigeración exterior a temperaturas de 25-40°. Se calienta a 125° y se mantiene esta temperatura durante una hora y media. El tetraanhídrido formado de la fórmula (H) se filtra y se lava con 150 partes de éter de petróleo y se secan en una estufa de secaje por vacío a 60° hasta peso constante. Se obtienen

285600



634 partes (82,7% del teórico) de un polvo ligeramente blanco, que se descompone a unos 310°.

5.	<u>Análisis:</u> C ₃₆ H ₂₈ O ₁₂ S _n	Calculado:	Hallado:
	% C	56,10	56,57
	% H	3,56	3,76

EJEMPLO 13.

10. Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico.

15. 80,9 partes del poliéster insaturado descrito a continuación, 19,1 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1, y 36,6 partes del aducto Diels-Alder descrito a continuación de 1,4-bis-(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico se mezclan a 100° y se vierten como en el ejemplo 1 en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

20.

25.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	16,2
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	10,5
	Módulo de elasticidad kg/mm ²	622
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C.	91

30. La mezcla de resina de colada anterior puede utilizarse asimismo para el pegado de placas de aluminio, como en

285600



el ejemplo 1. Los pegamentos endurecidos durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen una resistencia al corte de 1,40 kg/mm².

5. El poliéster insaturado, utilizado en este ejemplo, se obtiene de la forma siguiente:

10. 1245 partes de ácido isoftálico, 222 partes de anhídrido del ácido ftálico y 1435 partes de 1,2-propilenoglicol se esterifican a 180-210° bajo atmósfera de nitrógeno y bajo destilación del agua de reacción en un aparato con columna y refrigerador descendente hasta que el índice de acidez es menor de 5. Luego se añaden 881 partes de anhídrido del ácido maleico y se esterifica a 200-220° hasta un índice de acidez =25. Se obtienen 3300 partes de resina sólida de punto de reblandecimiento =65° (banco de Koflar); presenta un contenido de doble enlace de 2,74 equivalentes de doble enlace por kg y un peso molecular promedio de 1930.

15. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico, se prepara de la forma siguiente:

20. 40 partes de anhídrido del ácido maleico en pequeñas porciones se introducen a 30-50° en una solución de xilol de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) [preparado como en el ejemplo 2 para el producto de la fórmula (B) de 46 partes de sodio, 345 partes de xilol, 5,9 partes de alcohol tercibutílico y 0,1 parte de fenil-beta-naftilamina, 145 partes de ciclopentadieno y 119 partes de 1,4-diclorobuten-(2)]. La temperatura se eleva y se mantiene durante 3 horas a 100-120°. El disolvente se destila en vacío y el residuo se mantiene todavía durante una hora a 100° y a 0,1 torr.

30.



Se obtienen 157 partes de un aceite viscoso de color pardo.

Análisis: 2,35 equivalentes de grupos anhídrido/kg.

EJEMPLO 14.

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico.

72,5 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 27,5 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 3, y 32,8 partes del aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 13, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 100° y se vierten, como en el ejemplo 1, en moldes de aluminio.

Las coladas endurecidas, durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	11,7
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	12,2
	Módulo de elasticidad kg/mm ²	652
25.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) 20.	116

La mezcla de resina de colada anterior puede utilizarse asimismo para el pegado de placas de aluminio, como en el ejemplo 1. Los pegamentos endurecidos durante 24 horas

285600



a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen una resistencia al corte de 1,10 kg/mm².

EJEMPLO 15.

5. Endurecimiento del di(epoxitriciclododecenil)éster del ácido maleico con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico.

10. 100 partes de di(epoxitriciclododecenil)éster del ácido maleico, con un contenido epóxido de 4,57 equivalentes epóxidos/kg y un contenido en doble enlace de 2,43 equivalentes de doble enlace/kg (preparado según el ejemplo 2 de la patente belga Nº 602.175) y 131 partes del aducto Diels-Alder, descrito en el ejemplo 13, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) con anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 80° y se vierten en moldes de aluminio, como en el ejemplo 1. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180° tienen una estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) de 170°.

20. EJEMPLO 16.

Endurecimiento de un xililpolibutenepóxido con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico.

25. 100 partes de 1 xililpolibutenepóxido con un contenido epóxido de 5,5 equivalentes epóxidos/kg, cuya preparación se describe más abajo, se mezclan a 80° con 160 partes del aducto Diels-Alder, descrito en el ejemplo 13 de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico y se vierten en moldes de aluminio como en el ejemplo 1.

285600



Las coladas endurecidas durante 24 horas a 150° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la flexión kg/mm^2	4,0
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm^2	2,5
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) 20	104

10.

El xilil-buten-epóxido se prepara de la forma siguiente:

15. 318 partes de xilol se hacen reaccionar en presencia de 2,5 partes de sodio y 2,5 partes de potasio a presión de 5-10 mmHg y a 110-120° con un total de 692 partes de butadieno y la mezcla de reacción se neutraliza luego con algo de agua, metanol y ácido acético. Tras la separación por centrifugación de los acetatos de sodio y potasio, se obtienen 976 partes del producto de reacción bruto que se somete a destilación.

20.

El residuo que forma el producto principal (producto intermedio a) consta de 745 partes de xilolpolibutenilizado en forma de un líquido oleoso desece amarillento hasta parduzco, que posee una viscosidad de 74 centipoises y que contiene una cantidad de doble enlace de 12,0 equivalentes de doble enlace por kg. Su índice de refracción n_D a 20° asciende a 1,5184.

25.

915 partes del xilol polibutenilizado, arriba descrito, con 12,0 dobles enlaces/kg se disuelve en 2800 partes

30.

285600



5. de benceno y se introducen agitando 250 partes de ácido fórmico (85%) y 500 partes de sulfato sódico. Se instilan gota a gota en el término de 3 horas 525 partes de agua oxigenada al 85%, durante cuyo tiempo la temperatura inter-
na se mantiene mediante ligera refrigeración en el baño maria de unos 25º a 28-30º. Tras eliminación del disolvente en vacío, se obtienen 1047 partes de una resina epóxida que contiene 5,5 equivalentes epoxi/kg, 2,3 equivalentes de doble enlace/kg y 0,5 equivalentes hidroxilo/kg
10. y posee una viscosidad =1000 centipoises aproximadamente (25a).

EJEMPLO 17.

15. Endurecimiento de un acetal de 3-ciclohexen-1,1-dimetanol, epoxidado en el anillo de ciclohexeno y acroleína con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico.

20. 100 partes del acetal de 3-ciclohexen-1,1-dimetanol, epoxidado en el anillo de ciclohexeno, y acroleína con un contenido epóxido de 4,76 equivalentes epóxido/kg y un contenido en dobles enlaces de 5,05 equivalentes de doble enlace/kg se mezclan a 120º con 100 partes del aducto Diels-alder, descrito en el ejemplo 13, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico, y se vierte en moldes de aluminio como en el ejemplo 1.

25. Las coladas endurecidas, durante 24 horas a 150º y seguidamente durante 24 horas a 180º, tienen las propiedades siguientes:



	Resistencia a la flexión kg/mm^2	5,5
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm^2	2,7
5.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	101

EJEMPLO 18.

Endurecimiento de una mezcla de poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido citracónico.

62,2 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 37,8 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,3 de equivalentes epóxidos/kg, preparado mediante reacción de bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano por epiclorhidrina en presencia de alcali y 50,4 partes de un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido citracónico, se mezclan a 130° y se vierten en moldes de aluminio, como en el ejemplo 1.

Las colamas endurecidas, durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

25.	Resistencia a la flexión kg/mm^2	14,6
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm^2	8,5
30.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	96



5. Esta mezcla de resina de colada, puede utilizarse asimismo para el pegado de por ejemplo, metales. Con ella se pegan placas de aluminio, en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1, y se endurece durante 5 horas a 180°, con lo cual se obtiene una resistencia al corte de 3,17 kg/mm².

El aducto Diels-Alder utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

10. 224 partes de anhídrido del ácido citracónico, se vierten a 20° en una solución de 368 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten(2) en 1200 partes de xilol. La solución amarilla, limpia se calienta lentamente a 100° y se mantiene durante una hora a 100-110°. El disolvente se evapora a 15 Torr y el residuo se mantiene todavía durante una hora a 0,2 torr y a 100°. Se obtienen 498 partes de un líquido viscoso, de color amarillo claro.

15.

Análisis: 3,88 equivalentes de grupos anhídrido/kg.

EJEMPLO 19.

20. Endurecimiento de una mezcla que consta de poliéster insaturado, resina epóxida y un aducto Diels-Alder de 4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbenceno y anhídrido del ácido maleico.

25. Se pegan placas de aluminio, como en el ejemplo 1, con una mezcla que consta de 76,6 partes de poliéster insaturado preparado de acuerdo con el ejemplo 13, 23,4 partes de la resina epóxida utilizada en el ejemplo 1, 0,23 partes de 2,4,6-tris(dimetilaminometil)-fenol y 37,2 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, de 4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbenceno y anhídrido

30.



del ácido maleico. Lo pegado endurecido durante 5 horas a 180°, tiene una resistencia al corte de 3,03 kg/mm². La mezcla anterior puede utilizarse asimismo como resina de colada. El endurecimiento se realiza durante 24-10 horas a 140-5. -200° para cuerpos de colada no fundibles e insolubles.

El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

Una solución de 193 partes de 4,6-diclorometil-1,3-dimetilbenceno en 350 partes de xilol y 50 partes de dietiléter de etilenoglicol se introduce bajo agitación y refrigeración exterior a 15-25° en una suspensión de ciclopentadienilsódico (preparada como en el ejemplo 2, de 345 partes de xilol, 46 partes de sodio, 5,9 partes de alcohol terciobutílico, 0,2 partes de fenil-beta-naftilamina y 145 partes de ciclopentadieno), diluida con 100 partes de dietiléter de etilenoglicol. El cloruro sódico formado se filtra y se lava tres veces con 200 partes cada vez de xilol. Lo filtrado se instila gota a gota, bajo agitación en 146 partes de anhídrido del ácido maleico fundido. La temperatura se mantiene todavía durante 2 horas a 80-90°. El disolvente se evapora a 12 torr. Se obtiene 283 partes de una resina sólida, de color pardo.

Análisis: 3,4 equivalentes de grupos anhídrido/kg.

25.

285600



EJEMPLO 20

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbenceno y anhídrido del ácido maleico.

5.

76,6 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 23,4 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1 y 30,9 partes de un aducto Diels-Alder de 4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetilbenceno y anhídrido maleico se mezclan a 120°, se gasean en vacío y se vierten en un molde de aluminio como en el ejemplo 1.

10.

La colada endurecida durante 7 horas a 150° y seguidamente durante 10 horas a 180°, tiene las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión kg/mm^2	13,4
15.	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm^2	9,6
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	59

Si se utiliza la mezcla de resina de colada anterior para el pegado de placas de aluminio como en el ejemplo 1, y se endurece durante 10 horas a 180°, la resistencia al corte de lo pegado asciende a $3,0 \text{ kg/mm}^2$. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se obtiene en forma análoga a la descrita en el ejemplo 19, solamente que en lugar de 146 partes de anhídrido maleico, se utilizan 76 partes. Se obtienen 254 partes de una resina sólida, de color pardo.

20.

25.

Punto de reblandecimiento: 73° (Banco de Kofler)

Análisis: 2,8 equivalentes de grupos anhídridos/kg .



EJEMPLO 21

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida con un aducto Diels-Alder de bis(ciclopentadienil)-dimetilsilado y anhídrido del ácido maleico.

5. 39,7 partes del poliéster insaturado, descrito a continuación, con un contenido en doble enlace de 6,8 de equivalentes de doble enlace/kg, 60,3 partes de la resina epóxida fluida a temperatura ambiente, descrita en el ejemplo 1 con un contenido epóxido de 5,3 de equivalentes epóxido por

10. k/g, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorhidrina en presencia de alcali, se mezclan a 60° con 100 partes del a_ducto Diels-Alder, descrito a continuación, de bis(ciclopentadienil)-dimetilsilano y anhídrido del ácido maleico y se vierte en moldes de aluminio. Los cuerpos de colada endurecidos sucesivamente durante 12 horas a 100°, durante 6 horas a 150° y durante 24 horas a 200°, tienen las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	6,2
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	3,4
20.	Módulo de elasticidad kg/mm ²	550
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) 20	113
	Absorción de agua (4 días /20°) %	0,27

25. Si se utiliza la mezcla de resina de colada anterior para el pegado de placas de aluminio, conforme al ejemplo 1, y se endurece durante 5 horas a 180°, la resistencia al corte de lo pegado asciende a 2,32 kg/mm².

El poliéster utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

30. 1,160 partes de ácido fumárico, 682 partes de eti-

285600



lenoglicol y 0,3 partes de hidroquinona se esterifican bajo atmósfera de nitrógeno a 180-205° y bajo destilación del agua de reacción formada en un aparato con columna y refrigerador descendente. Durante los 20 últimos minutos de la esterificación, se realiza la reacción bajo presión disminuida (100-18 torr). Se obtienen 1475 partes (99,3% del teórico) de resina sólida con un índice de acidez =23, un contenido en doble enlace de 6,8 equivalentes/kg y un punto de reblandecimiento de 70° (Banco de Kofler).

10. El aducto Diels-Alder; utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

387 partes de dimetildiclorosilano se introducen bajo agitación y refrigeración exterior, a 0-10°, en el término de 90 minutos en una suspensión de ciclopentadienil sodico, preparada como en el ejemplo 2, de 1050 partes de xilol; 152 partes de sodio, 25 partes de alcohol tercibutílico, 1,8 partes de catecol tercibutílico, y 455 partes de ciclopentadieno. La temperatura se mantiene todavía durante 6 horas a 3-5°, luego se vierte en 1200 partes de agua helada y 50

20. partes de ácido acético glacial. La capa acuosa se separa y la capa orgánica se seca con 150 partes de cloruro cálcico exento de agua. En la solución filtrada se introducen a 8-28° en pequeñas porciones 247 partes de anhídrido del ácido maleico. La solución se concentra a un tercio en vacío a 80°.

25. El precipitado constituido de un producto secundario que no se llega a analizar de punto de reblandecimiento 134°, se filtra (peso seco: 100 partes). Lo filtrado se concentra totalmente a 15 torr y a 100-150° y se mantiene todavía durante una hora a 150° y a 15 torr. Se obtienen 775 partes (90,3% del teórico) de una resina viscosa, teñida de color pardo.

30. Análisis: 2,72 equivalentes de grupos anhídrido/kg.

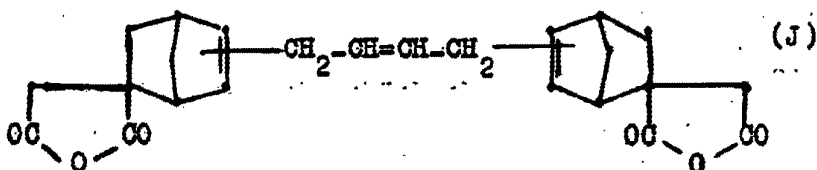
285600



EJEMPLO 22

Endurecimiento de una resina epóxida con un anhídri-
do del ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estruc-
tural:

5.



10.

100 partes de la resina epóxida utilizada en el ejemplo 1 y
93 partes del dianhídrido descrito a continuación de la fór-
mula (J), se mezclan a 75° y se vierten en moldes de alu-
minio. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y
seguidamente durante 24 horas a 200° tienen una estabilidad
mecánica de forma en caliente según Martens(DIN) de 138°.

15.

Se pegan placas de aluminio, con la mezcla de resina de co-
lada, como en el ejemplo 1, y tienen tras un endurecimiento
de 5 horas a 180° una resistencia al corte de 2,6 kg/mm².

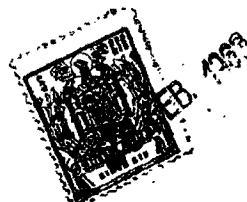
20.

El dianhídrido, utilizado en este ejemplo, de la
fórmula (J), se prepara mediante reacción de un mol de 1,4-
-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) con 2 moles de anhídrido
del ácido itacónico, de la forma siguiente:

25.

112 partes de anhídrido del ácido itacónico (pun-
to de fusión 68°), se introducen a 20° en una solución de
92 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) (prepara-
da como en el ejemplo 2) en 250 partes de xilol. La solu-
ción amarilla, turbia, se calienta a 90° y se mantiene a
está temperatura durante dos horas y media. Tras el enfria-

285600



do a 20^o se filtra el residuo en forma de polvo, blanco, no identificado (3,0 partes) y el disolvente se evapora a presión reducida. Se obtienen 195 partes (95,5% del teórico) de una resina viscosa, de color amarillo clara.

5.	Análisis: $C_{24}H_{24}O_6$	Calculado:	Hallado:
	% C	70,6	69,6
	% H	5,9	5,8

Equivalentes de grupos anhídri

10.	dro/kg	4,91	4,91 .
-----	--------	------	--------

EJEMPLO 23

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un a_uducto Diels-Alder de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano y anhídrido del ácido maleico.

15.

100 partes del poliéster insaturado, descrito a continuación, 31 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1, y 44 partes del a_uducto Diels-Alder, descrito a continuación, de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano y anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 120^o. Con esta mezcla se pegan placas de aluminio (170 x 25 x 2 mm, 10 mm de superposición) como en el ejemplo 1 y se endurecen durante 5 horas a 180^o. La conglutinación tiene una resistencia al corte de 4,45 kg/mm².

20.

25.

El poliéster insaturado, utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

- 129,1 partes de etilenoglicol
- 339,5 partes de dietilenoglicol
- 156,9 partes de anhídrido del ácido maleico



355,5 partes de anhídrido del ácido ftálico

116,9 partes del ácido adipínico

0,1 parte de hidroquinona.

5. se disuelven mediante calentado. Se calienta a 200° y se esterifica bajo destilación del agua de reacción y bajo paso de nitrógeno durante 3 horas a presión atmosférica. Luego se esterifica de nuevo a esta temperatura durante 5 horas bajo presión reducida, hasta que el políester alcanza un índice de acidez de 17.

10. Se obtienen 989 partes de un líquido viscoso con un contenido en dobles enlaces de 1,62 equivalentes de dobles enlaces por kg y un peso molecular de promedio de 3010.

15. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano y anhídrido del ácido maleico, se prepara en forma análoga a la descrita para el aducto Diels-Alder en el ejemplo 1, pero se utilizan en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico solamente 165 partes. Se obtienen 419 partes (75,6% del teórico) de una resina sólida.

20. Análisis: 3,20 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

EJEMPLO 24

25. Endurecimiento de una mezcla de un políester insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,3-bis(ciclopentadienil)-propano y anhídrido del ácido maleico.

100 partes del políester insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 30 partes de la resina epóxida fluida, uti-

285600



lizada en el ejemplo 1, y 39 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación de 1,3-bis(ciclopentadienil)-propano y anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 100%. Con esta mezcla se pegan placas de aluminio, como se describe en el ejemplo 1 y se endurece durante 5 horas a 180°. Las conglutinaciones tienen una resistencia al corte de 3,5 kg/mm².

5. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, de 1,3-bis(ciclopentadienil)-propano y anhídrido del ácido maleico, se prepara en forma análoga a la descrita en el ejemplo 1 para el aducto Diels-Alder, pero se utiliza en lugar de 430 partes de 1,5-dibromopentano, 378 partes de 1,3-dibromopropano y en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico se utilizan 169 partes. Se obtienen 396 partes (79% del teórico) de una resina viscosa.

Análisis:	C ₃₄ H ₃₆ O ₆	Calculado:	Hallado:
% C		75,5	74,6
% H		6,7	7,1
Equivalente en grupos anhídrido por kg.		3,7	3,5

EJEMPLO 25

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado, una resina epóxida y un aducto Diels-Alder parcialmente hidrolizado, de 1,5-bis(ciclopentadienil)-pentano y anhídrido del ácido maleico.

100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 23 partes de la resina epóxida, utilizada en el

285600



ejemplo 1, y 26 partes del aducto Diels-Alder, parcialmente hidrolizado, descrito a continuación, se mezclan a 100° y se utilizan para pegar placas de aluminio como en el ejemplo 1. Los pegamentos endurecidos durante 5 horas a 180°, tienen una resistencia al corte de 3,2 kg/mm².

5. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, es el aducto Diels-Alder, de acuerdo con el ejemplo 1 que se ha hidrolizado parcialmente. Se obtiene al añadir 50 partes de agua, en el ejemplo 1 tras la adición del anhídrido del ácido maleico en la mezcla de reacción antes de la elaboración y se deja durante una hora. Luego se seca con sulfato sódico y el disolvente se elimina bajo presión reducida. El producto de reacción, así originado, contiene 2,85 equivalentes de grupos ácidos libres por kg.

15. EJEMPLO 26

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y de una resina epóxida fluida con ^{un}aducto Diels-Alder de 1,8-bis(ciclopentadienil)-octano y anhídrido del ácido maleico.

20. 100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 27 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1, y 46 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación de 1,8-bis(ciclopentadienil)-octano y anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 100°. Con esta

25. mezcla se pegan como en el ejemplo 1, láminas de aluminio (170 x 25 x 2 mm, 10 mm de superposición) y se endurece durante 5 horas a 180°. Los pegamentos tienen una resistencia al corte de 4,1 kg/mm².

285600



5. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, de 1,8-bis(ciclopentadienil)-octano y anhídrido del ácido maleico, se prepara como el aducto Diels-Alder, descrito en el ejemplo 1; pero se utiliza en lugar de 430 partes de 1,5-dibromopentano, 508 partes de 1,8-dibromooctano y en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico se utilizan 165 partes. Se obtienen 561 partes (88% del teórico de una resina muy viscosa de color pardo. Análisis: 2,62 equivalentes de grupos anhídridos/kg.

10. EJEMPLO 27

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,10-bis(ciclopentadienil)-decano y anhídrido del ácido maleico.

15. 100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 31 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1 y 54 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación de 1,10-bis(ciclopentadienil)-decano y anhídrido del ácido maleico, se mezclan a 80°. Con esta mezcla se pegan placas de aluminio como en el ejemplo 20. 1 y se endurece durante 5 horas a 180°. Los pegamentos tienen una resistencia al corte de 3,45 kg/mm².

25. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, de 1,10-bis(ciclopentadienil)-decano y anhídrido del ácido maleico, se prepara analogamente al aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 1; pero se utilizan en lugar de 430 partes de 1,5-dibromo pentano, 561 partes del,10-dibromodecano y en

285600



lugar de 366 partes de anhídrido de ácido maleico, se utilizan 165 partes. Se obtienen 650 partes (95% del teórico) de un líquido viscoso de color pardo.

Análisis: 2,1 equivalentes anhídridos por kg.

5. EJEMPLO 28

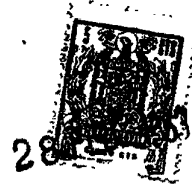
Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten(2) y anhídrido del ácido maleico.

10. 100 partes de poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 61 partes de la resina epóxida, utilizada en el ejemplo 1, y 77 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido maleico se mezclan a 140° y se vierten en moldes de aluminio como en el ejemplo 1. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión kg/mm ²	7,0
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	7,1
20. Módulo de elasticidad kg/mm ²	608
Absorción de agua en % (1 hora a 100°)	0,28
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	120

25. La mezcla de resina de colada anterior, puede utilizarse asimismo para el pegado de placas de aluminio, como en el ejemplo 1. Las conglutinaciones endurecidas durante 5 horas a 180° tienen una resistencia al corte de 2,9 kg/mm².

389600



El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara como el aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 13; pero en lugar de 40 partes de anhídrido del ácido maleico, se utilizan 69 partes. Se obtienen 192 partes de una resina altamente viscosa.

5. Análisis: 3,55 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

EJEMPLO 29

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido itáconico.

10. 100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 145 partes de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1 y 157 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del ácido itáconico, se mezclan a 80° y se vierten en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión kg/mm ²	8,8
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	5,7
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)°C	121

25. Se pegan placas de aluminio con la mezcla de resina de colada anterior en la misma forma que en el ejemplo 1 y se endurece durante 5 horas a 180°, y tienen una resistencia al corte de 1,06 kg/mm²

285600



El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido del ácido itacónico se prepara de la forma siguiente:

5. 84 partes de anhídrido de ácido itacónico (punto de fusión 68°) se hacen reaccionar como en el ejemplo 22 con 138 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2). Se obtienen 179 partes de una resina viscosa, limpia, de color amarillo:

Análisis: 4,12 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

10. EJEMPLO 30

Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado y una resina epóxida fluida con un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-ciclopentén-(2) y anhídrido del ácido maleico.

15. 100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 21 parte de la resina epóxida fluida, utilizada en el ejemplo 1, y 46 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, de 1,4-bis(ciclopentadienil)-ciclopentén-(2) y anhídrido del ácido maleico, se disuelven en
20. 100 partes de cloroformo y se utilizan para el pegado de placas de aluminio como en el ejemplo 1. Las conglomeraciones endurecidas durante 5 horas a 180° tienen una resistencia al corte de 2,4 kg/mm².

25. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

537 partes de 1,4-dibromociclopentén-(2) se introducen a 16,22° bajo agitación y refrigeración exterior en una solución de ciclopentadienil sódico en tetrahidrofurano,

285600



- preparada como en el ejemplo 1 de 500 partes de xilol, 650 partes de tetrahidrofurano, 115 partes de sodio, 14,8 partes de alcohol terciobutílico, 0,1 partes de fenil-beta-naftilamina y 363 partes de ciclopentadieno). Se neutraliza con
5. 22 partes de ácido acético glacial y se filtra del bromuro sódico formado. La torta del filtro se lava varias veces con xilol, a lo filtrado se cede a 20° y de nuevo bajo agitación y refrigeración exterior 107 partes de anhídrido del ácido maleico. Se calienta a 80° y se mantiene a esta temperatura durante 2 horas. Tras evaporación del disolvente
10. bajo presión reducida se obtienen 497 partes de una resina quebradiza de color negro.
- Análisis: 2,1 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

E J E M P L O 31

15. Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado, una resina epóxida fluida y un aducto Diels-Alder de 4,6-bis(ciclopentadienilmetil)-1,3-dimetil-benceno y anhídrido del ácido maleico.
20. 100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 19 partes de la resina epóxida, utilizada en el ejemplo 1, y 34 partes del aducto Diels-Alder descrito a continuación, se mezclan a 120° y se utilizan como en el ejemplo 1 para pegar placas de aluminio (170 x 25 x 2 mm; 10 mm de superposición). Las conglutinaciones endurecidas
25. durante 5 horas a 180° tienen una resistencia al corte de 4,46 kg/mm².

El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara en forma análoga al aducto Diels-Alder, utilizado en el ejemplo 19. Sin embargo, como disolvente se utili-

285600



za análogamente al ejemplo 1, tetrahidrofurano en lugar de la mezcla de xilol y dietiléter de etilenoglicol y en lugar de 146 partes de anhídrido del ácido maleico se utilizan 97 partes. Se obtienen 358 partes de una resina sólida.

5.

Análisis: 2,55 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

E J E M P L O 32

Endurecimiento de una mezcla, que consta de un poliéster insaturado, una resina epóxida y un aducto Diels-Alder de 1,3-bis(ciclopentadienilmetil)-2,4,6-trimetilbenceno y anhídrido del ácido maleico.

10.

100 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 23, 25 partes de la resina epóxida utilizada en el ejemplo 1 y 48 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, se mezclan a 100° y se utilizan para pegar placas de aluminio como en el ejemplo 1. Las conglomeraciones endurecidas durante 5 horas a 180° tienen una resistencia al corte de 3,6 kg/mm².

15.

El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara análogamente al aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 1, pero en lugar de 430 partes de 1,5-dibromopenteno, se utilizan 406 partes de 1,3-bis(clorometil)-2,4,6-trimetilbenceno y en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico, solamente 189 partes. Se obtienen 704 partes (100% del teórico) de una resina quebradiza de color amarillo.

20.

25.

Análisis: 2,3 equivalentes de grupos anhídridos por kg.



285600

EJEMPLO 33.

Endurecimiento de una resina epóxida con un aducto Diels-Alder de bis(ciclopentadienilmetil)éter y anhídrido del ácido maleico.

5. 100 partes de la resina epóxida, utilizada en el ejemplo 1, se mezclan a 190° con 90 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación de alfa, alfa'-bis(ciclopentadienilmetil)éter y anhídrido del ácido maleico y se vierte en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas
10. durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180° tienen las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión kg/mm ²	2,7
	Resistencia a la flexión por choque	
15.	kg/cm ²	1,4
	Módulo de elasticidad kg/mm ²	537
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN) °C	218

20. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara en forma análoga al aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 1, pero en lugar de 430 partes de 1,5-dibromopentano se utilizan 215 partes de bis(clorometil)éter (este se introduce a 7-8°) y en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico se utilizan solamente 297 partes. Para la
25. elaboración se elimina el disolvente como en el ejemplo 1, bajo presión reducida, pero en lugar de elevar por último la temperatura a 150°, se procura que la temperatura no rebase por encima de 45°. Se obtienen 605 partes de una resina



285300

quebradiza, de color pardo amarillento. Punto de reblandecimiento: 95-100° (Banco de Kofler).

Análisis: 5,03 equivalentes de grupos anhídridos por kg.

5. EJEMPLO 34.

Endurecimiento de una mezcla de poliéster insaturado, de una resina epóxida y un aducto Diels-Alder de alfa,alfa'-bis(ciclopentadienilmetil)éter y anhídrido del ácido maleico.

10. 100 partes de poliéster utilizado en el ejemplo 23, 24 partes de la resina epóxida utilizada en el ejemplo 1 y 34 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, se mezclan a temperatura ambiente y se utilizan para el pegado de placas de aluminio como en el ejemplo 1. Las conglomeraciones endurecidas durante 5 horas a 180° tienen una resistencia al corte de 3,4 kg/mm².

15. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara en forma análoga al aducto Diels-Alder descrito en el ejemplo 33, pero en lugar de 297 partes de anhídrido del ácido maleico se utilizan solamente 186.

20. La resina quebradiza, de color pardo así obtenida, contiene 3,16 equivalentes de grupos anhídrido por kg.

EJEMPLO 35.

25. Endurecimiento de una mezcla de un poliéster insaturado, una resina epóxida y un aducto Diels-Alder de beta,beta'-bis(ciclopentadienil)diéter y anhídrido del ácido maleico.

30. 100 partes del poliéster insaturado utilizado en el ejemplo 13, 52 partes de la resina epóxida utilizada en el

285600



28 FEB. 1963

5. ejemplo 1, y 74 partes del aducto Diels-Alder, descrito a continuación, se mezclan a 120° y se vierten en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas durante 24 horas a 140° y seguidamente durante 24 horas a 180°, tienen las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión kg/mm^2	14,4
Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm^2	7,6
10. Módulo de elasticidad kg/mm^2	490
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN), %	66

15. Placas de aluminio, que se pegan con una mezcla de 100 partes del poliéster utilizado anteriormente, 35 partes de la resina epóxida, utilizada anteriormente y 50 partes del aducto Diels-Alder, utilizado anteriormente, se endurecen durante 5 horas a 180° y muestran una resistencia al corte de 5,3 kg/mm^2 .

20. El aducto Diels-Alder, utilizado en este ejemplo, se prepara en forma análoga al aducto Diels-Alder, descrito en el ejemplo 1, pero en lugar de 430 partes de 1,5-dibromopentano, se utilizan 267 partes de beta,beta'-bis(cloroetil)éter y en lugar de 366 partes de anhídrido del ácido maleico solamente 183 partes. Al evaporar el disolvente se produce, que la temperatura no rebase por encima de 80°. Se obtienen 558 partes de una resina viscosa.

25. Análisis: 3,15 equivalentes de grupos anhídridos por kg.



285600

EJEMPLO 36.

Endurecimiento de una mezcla, que consta de un poliester insaturado, una resina epóxida fluida, un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del ácido maleico y polvo de asbesto.

76 partes del poliester insaturado, utilizado en el ejemplo 13, 53 partes de un éter diglicidílico con un contenido epóxido de 11,6 equivalentes epóxidos por kg, preparado mediante reacción de 2-buten-1,4-diol con epiclorhidrina en presencia de alcali, 204 partes del aducto Diels-Alder, utilizado en el ejemplo 28, de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del ácido maleico y 167 partes de polvo de asbesto se mezclan entre sí a 110° interiores. La mezcla en forma de pasta a temperatura ambiente es un fijador característico, que da pegamentos metálicos estables a temperaturas elevadas: Placas de acero inoxidable que se hallan en el mercado bajo la marca "CrNiSt 18/8" (170 x 25 x 1 mm; 10 mm de superposición) se untan a 100° con la mezcla de resina, se sujetan y se endurecen durante 5 horas a 180° y seguidamente durante 10 horas a 200°. La resistencia al corte de una primera prueba endurecida se ensayó inmediatamente, mientras que una segunda prueba endurecida se pasó primero por una estufa de aire a 200° tras un almacenamiento de 30 días.

Prueba	Resistencia al corte kg/mm ²	
	medido a temperatura ambiente	Medido a 200°
1	1,4	1,0
2		1,3

285600



EJEMPLO 37.

5. Endurecimiento de una mezcla que consta de un polies-
ter insaturado, una resina epóxida fluida, un aducto Diels-
-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del
ácido maleico y polvo de asbesto.

10. 74 partes del poliester insaturado, descrito a conti-
nuación, 53 partes del éter diglicidílico fluido, utilizado
en el ejemplo 36, 206 partes de aducto Diels-Alder, utili-
zado en el ejemplo 28, de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-
- (2) y anhídrido del ácido maleico y 167 partes de polvo de
asbesto, se mezcla entre sí a una temperatura interior de
130°. El fijador en forma de pasta a temperatura ambiente,
asi obtenido, se utiliza como en el ejemplo 36 para pegar
placas de acero inoxidable. La conglutinación se endurece
15. durante 5 horas a 180° y seguidamente durante 10 horas a
200°. La resistencia al corte de una primera prueba
se ensayó inmediatamente, mientras que una segunda prueba
endurecida se pasó primero por una estufa de aire a 200°
tras un almacenamiento de 30 días.

20.

Prueba	Resistencia al corte kg/mm ²	
	Medido a temperatura ambiente	Medido a 200°
1	1,4	1,4
2		0,5

25.

El poliester insaturado, utilizado en este ejemplo,
se prepara de la forma siguiente:

30.

285600



498 partes de ácido isoftálico, 478 partes de propilenglicol y 0,1 partes de hidroquinona se esterifican a 200° bajo destilación del agua de reacción y en atmósfera de nitrógeno, hasta que se alcanza un índice de acidez de 10,3. Luego se introducen 294 partes de anhídrido del ácido maleico y la esterificación se prosigue, hasta que se alcanza un índice de acidez de 27. Se obtienen 1053 partes de una resina sólida a temperatura ambiente.

10. EJEMPLO 38.

Endurecimiento de una mezcla, que consta de un poliéster insaturado, una resina epóxida sólida, un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido de ácido maleico y polvo de asbesto.

15. 108 partes del poliéster insaturado, utilizado en el ejemplo 37, 100 partes del éter poliglicídico de novolaca, descrito a continuación, 125 partes del aducto Diels-Alder, utilizado en el ejemplo 28, de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del ácido maleico y 167 partes de polvo de asbesto, se trituran hasta formar un polvo fino a -40°. El finador sólido a temperatura ambiente puede utilizarse directamente o se puede mezclar con un disolvente para formar una lámina con objeto de hacer mas comoda su utilización. 20. O se puede prensar el polvo, por ejemplo a 100°, para constituir barras. 25.

Se usan como fijador a 150°, placas de acero inoxidable, como en el ejemplo 36, se sujetan y se endurecen durante 5 horas a 180°, y seguidamente durante 10 horas a 20°. Una primera prueba se ensayó inmediatamente, mientras que una 30. segunda prueba se pasó primero en una estufa de aire a 200°

285600



tras un almacenamiento de 30 días.

Prueba	Resistencia al corte kg/mm ²	
	Medido a temperatura ambiente	Medido a 200º
5. 1	1,66	1,2
2		1,0

10.3

El éter poliglicídico de novolaca, utilizado en este ejemplo se prepara de la forma siguiente:

15.3

Fenol (1 mol) y formaldehído (0,85 moles) en forma de solución acuosa al 30,4% se condensan bajo adición de una dosis catalítica de ácido clorhídrico concentrado. Se neutraliza con lejía de sosa y se elimina el agua bajo presión reducida. Luego se etenifica con 4 moles de epiclórhidrina en presencia de 1 mol de lejía de sosa. El éter poliglicídico de novolaca obtenido es una resina quebradiza, de color amarillo y que tienen un punto de reblandecimiento de 58º

20.3

(Banco de Köfler).

Análisis: 5,2 equivalentes de grupos epóxido por kg.

EJEMPLO 39.

25.3

11,4 partes del aducto Diels-Alder, utilizado en el ejemplo 13, de 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-(2) y anhídrido del ácido maleico, 23,3 partes del poliéster insaturado, descrito a continuación, y 8,8 partes de una resina epóxida con un punto de reblandecimiento de 50º (Banco de Kofler)

285600



5. y un contenido epóxido de 2,1 de equivalentes epóxidos por kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epíclorhidrina en presencia de alcali, se disuelven en una mezcla en el siguiente disolvente: 20 partes de monometiléter de etilenglicol, 7,4 partes de metiletilcetona y 24,3 partes de dioxano.

10. Luego se adicionan todavía 0,5 partes de una solución al 1% de aceite de silicona "SF 69" (marca de la firma General Electric) en xilol y 4,3 partes de una solución al 10% de 85% de ácido fosfórico en monometiléter de etilenoglicol, el barniz claro, así obtenido, se aplica con una pistola de rociado sobre placas de hierro y de aluminio. Después de 30 minutos de cochura a 180°, se obtiene una capa con superficie muy dura desde incolora hasta amarilló clara, 15. altamente brillante y exenta de cráteres, que dá un valor de profundidad según "Erichsen" de 8,8 mm. En ensayo de acetona es muy buena (el ensayo de acetona se distingüé mejor, si un tapón de algodón, el cual se frota en vaiven vigorosamente 10 veces sobre la superficie de barniz, no deja 20. tras sí con la acetona, ningún defecto visual).

Los recubrimientos soportan bien 4 horas de ebullición en agua; el valor de profundidad según "Erichsen" asciende todavía a 5,2 mm. Si las placas de aluminio se dejan a 98° durante 4 horas en ácido acético al 2% se deteriora 25. el valor de la profundidad según "Erichsen" solo insignifican- temente a 7,0 mm.

El poliéster insaturado, utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

30. 588 partes de anhídrido del ácido maleico, 655 partes de 2,2-dimetil-1,3-propandiol y 0,25 partes de hidroqui-

285600



nona se esterifican a 150-200° bajo atmósfera de nitrógeno y desdoblamiento de agua, hasta que se alcanza un índice de acidez de 35. Se obtienen 1136 partes de una resina viscosa.

5. EJEMPLO 40.

90 partes de una resina epóxida sólida, con un punto de reblandecimiento de 90-100° (Banco de Kofler) y un contenido epóxido de 0,54 de equivalentes epóxidos por kg, preparada mediante reacción de bis(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epiclorhidrina en presencia de alcali, 80 partes del aducto Diels-Alder, utilizado en el ejemplo 2 de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico y 10 partes de polipropilenglicol con un peso molecular de promedio de 1025 se disuelven en una mezcla de disolventes de la composición siguiente, de forma que se produce una solución clara al 25%, que es apropiada para la pintura con el pincel:

- 5 partes en volumen de alcohol bencílico
- 20 partes en volumen de xilol
- 20 partes en volumen de acetato de butilo
- 15 partes en volumen de metiletilcetona
- 30 partes en volumen de monometiléter de etilenoglicol
- 10 partes en volumen de diacetonalcohol.

25. Se pintan con este barniz, placas de aluminio y se cuecen en estufa de aire a 250°.

285600



Tiempo de doadura	+ Ensayo de acetona	++ Solidez
10 minutos	muy bueno	muy bueno
60 minutos	muy bueno	muy bueno

5.

+ Ensayo de acetona véase explicación en el ejemplo 39.

10. ++ La solidez se señala mejor, si el barniz todavía está pegado en la plancha después de dos dobleces (de la forma como se pliega una lámina de papel, y se pliega de nuevo este papel para formar una hendidura), sin mostrar perjuicio alguno en la superficie.

EJEMPLO 41.

15. Se prepara un barniz claro, de acuerdo con las indicaciones del ejemplo 40, pero en lugar de 80 partes de un aducto Diels-Alder de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) y anhídrido maleico, se utilizan 160 partes de una solución de un aducto Diels-Alder parcialmente hidrolizado, que se prepara de la forma siguiente:

20.

25. 455 partes en volumen de una solución de xilol de 112 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)-buten-(2) (preparado como en el ejemplo 2) se esterifican con 119 partes de anhídrido del ácido maleico y se calienta durante 5 horas a 120°. Luego se añaden 22 partes de agua y 110 partes de tetrahidrofurano y se calienta durante 7 horas a 70°. La solución así originada tiene un contenido de cuerpos sólidos del 50%.

285600 

Análisis de la solución: 0,38 de equivalentes de grupos anhídrido por kg.

2,89 equivalentes de grupos ácido por kg.

5.

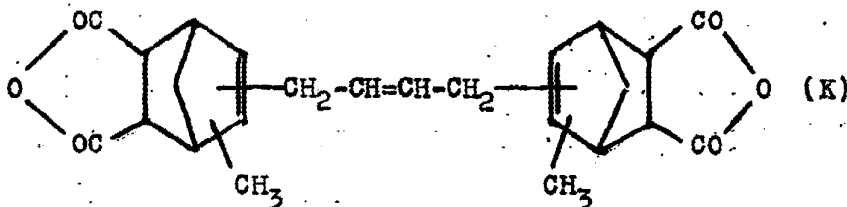
Placas de aluminio que se untan con el barniz arriba descrito, muestran una solidez muy buena a la acetona (ensayo de acetona muy bueno) y una solidez muy buena no solo tras 10 minutos de cocción a 250°, sino también tras 60 minutos.

10.

EJEMPLO 42.

Endurecimiento de una resina epóxida fluida con un dianhídrido de ácido tetracarboxílico de la siguiente fórmula estructural:

15.



20.

100 partes de la resina epóxida utilizada en el ejemplo 1, 100 partes del dianhídrido, descrito a continuación, de la fórmula (K) y 4 partes de fenolato de triamilamonio se mezclan a temperatura ambiente y se vierten en moldes de aluminio. Las coladas endurecidas sucesivamente durante 2 horas a 100°, durante 2 horas a 150° y seguidamente durante 4 horas a 190°, tienen las propiedades siguientes:

25.

30.

285600



	Resistencia a la flexión kg/mm ²	3,0
	Resistencia a la flexión por choque cmkg/cm ²	1,6
5.	Estabilidad mecánica de forma en ca- liente según Martens (DIN) 2C	137

El dianhídrico (K) utilizado en este ejemplo, se prepara de la forma siguiente:

10. 115 partes de sodio se funden en 900 partes de toluol y se dispersa finamente. A la mezcla enfriada se adicionan 15 partes de alcohol tercibutílico. Bajo refrigeración, exterior y agitación, se introducen a 45-50°, 440 partes de metilciclopentadieno monómero. Después de finalizar el desarrollo de hidrógeno, se introducen bajo agitación y refrigeración exterior, 307 partes de 1,4-diclorobuten-(2).

15. Luego se introducen 482 partes de anhídrido de ácido maleico y la solución se calienta a 90° durante 2 horas. Se filtra del cloruro sódico formado, se lava la torta del filtro con toluol y se elimina el disolvente bajo presión reducida.

20. Se obtienen 830 partes de una resina viscosa, de color pardo claro.

<u>Análisis:</u>	Calculado:	Hallado:
Equivalentes de grupos anhídridos por kg	4,9	4,5

25.

285600

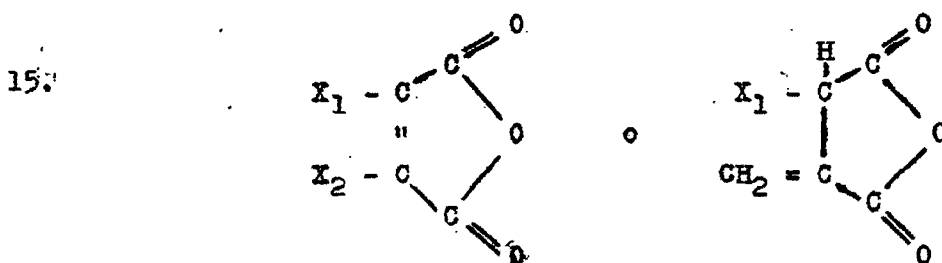
285600



N O T A

5. Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 2522/62 del 1 de marzo de 1.962 y Nº 931/63 del 25 de enero de 1.963, existiendo en ambas unidad de invención.

10. 1. Procedimiento para la preparación de resinas endurecidas, caracterizado porque se hace reaccionar en caliente y entre sí, una mezcla de (1) un compuesto 1,2-epóxido, (2) un polianhídrido, que se obtiene mediante reacción de n moles a lo sumo, de un anhídrido de ácido dicarboxílico de la fórmula



en la que

20. X_1 y X_2 significa cada una un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

= 85 =

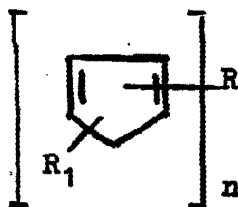
285600



y un mol de un compuesto poli(ciclopentadienil) de la fórmula

285600

5.



en la que

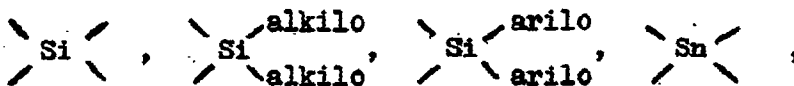
10.

R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

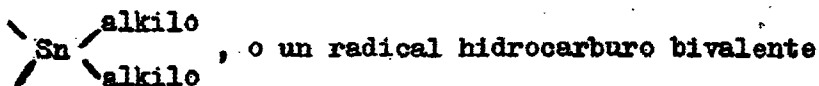
n significa un número entero de valor 2 a 4, y

R significa un radical de n valencias, especialmente

15.



20.



alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, que puede estar interrumpido mediante átomos de oxígeno o substituído mediante grupos hidroxilo o átomos de halógeno,

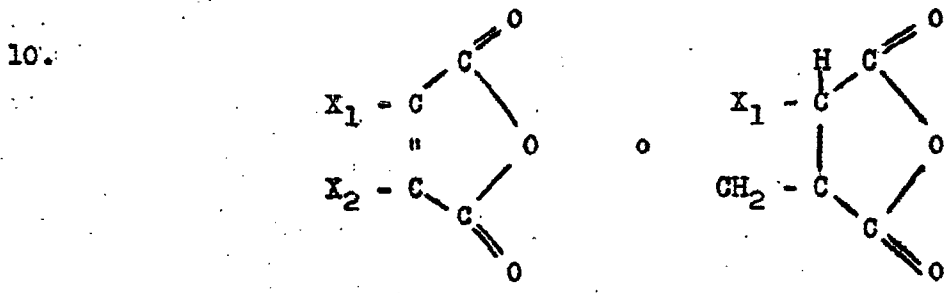
25.

y/o un ácido policarboxílico obtenible mediante hidrólisis de uno de tales polianhídridos así como eventualmente (3) un compuesto filódieno insaturado con una equivalencia en dobles enlace C-C y/o triples enlaces C-C no aromáticos, conjunta mayor de 2, en especial un poliéster insaturado.

30.



2. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 1, caracterizado porque las mezclas endurecibles en caliente, contienen (1) compuestos 1,2-epóxidos y (2) polianhídridos, como endurecedores, que se obtienen mediante reacción de n moles a lo sumo de un anhídrido insaturado de ácido dicarboxílico de la fórmula



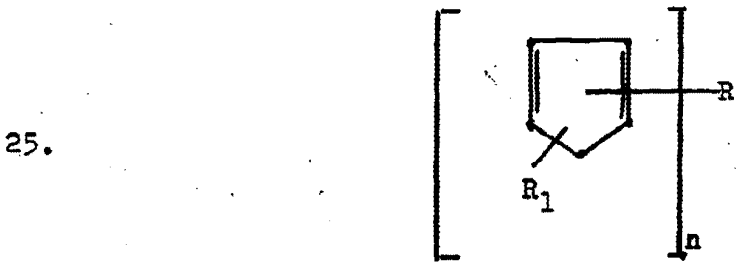
15.

en las que

X_1 y X_2 significan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

20.

y un mol de un compuesto poli(ciclopentadienil) de la fórmula



en la que

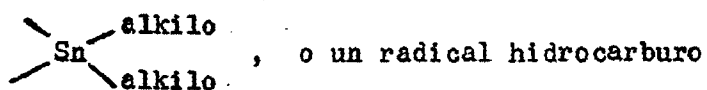
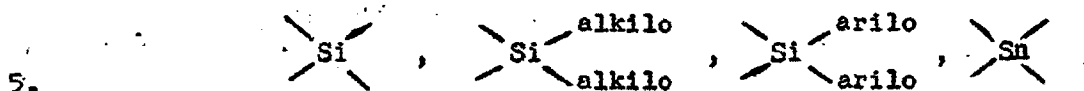
R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

30.

285600



n significa un número entero de valor 2 a 4, y
R significa un radical de n valencias, especialmen-
te



10. bivalente alifático, cicloalifático, aralifático
o aromático que puede estar interrumpido median-
te átomos de oxígeno o substituido mediante gru-
pos hidroxilo o átomos de halógeno,

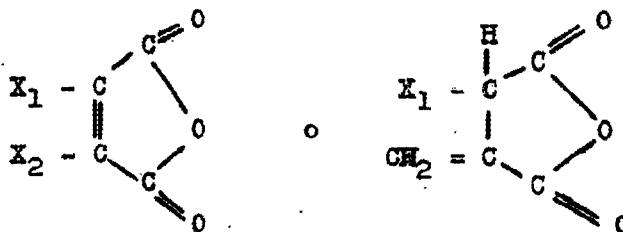
y/o los ácidos policarboxílicos obtenibles mediante hidrólisis de estos polianhídridos.

15.

3. Procedimiento conforme a lo definido en las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque las mezclas obtenidas contienen (1) compuestos 1,2-epóxidos con una equivalencia de 1,2-epóxido mayor de 1, (2) polianhídridos, como endurecedores, que se obtienen mediante reacción de menos de dos moles de un anhídrido insaturado de ácido dicarboxílico de la fórmula

20.

25.



285600

28

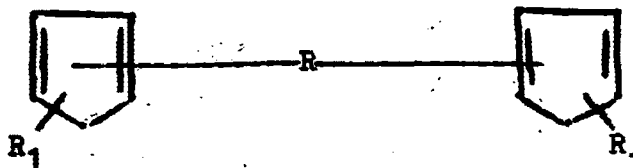


en las que

X_1 y X_2 significan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,

con compuestos di(ciclopentadienil) de la fórmula

5.



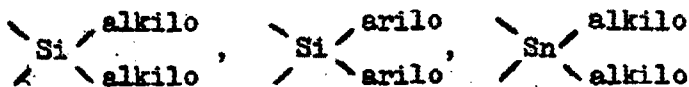
10.

en la que

R_1 significa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y

15.

R significa un radical bivalente, especialmente



20.

o un radical hidrocarburo bivalente alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, que puede estar interrumpido mediante átomos de oxígeno o sustituido mediante grupos hidroxilo o átomos de halógeno,

25.

y/o los ácidos policarboxílicos obtenibles mediante hidrólisis de tales polianhídridos, así como (3) compuestos filodienes insaturados con una equivalencia en dobles enlaces C-C y/o triples enlaces C-C, no aromáticos, conjunta mayor de dos.

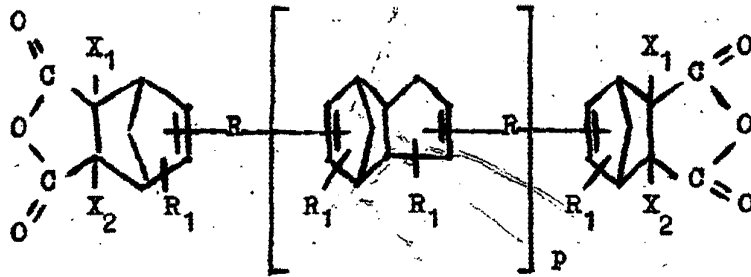
285600



4. Procedimiento conforme a lo definido en las reivin-
dicaciones 2 y 3, caracterizado porque las mezclas contienen
como endurecedor, (2) polianhidridos de la fórmula

5.

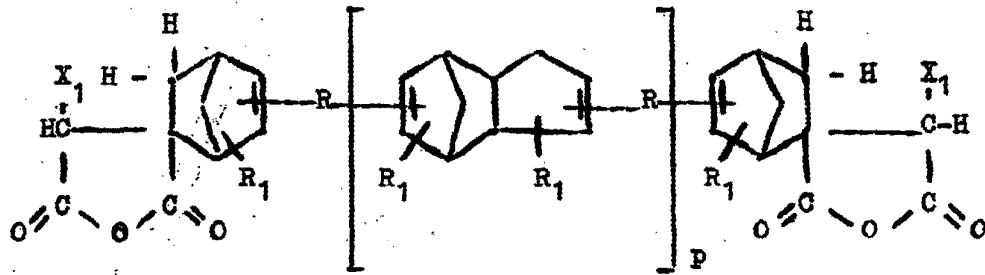
10.



o de la fórmula

15.

20.

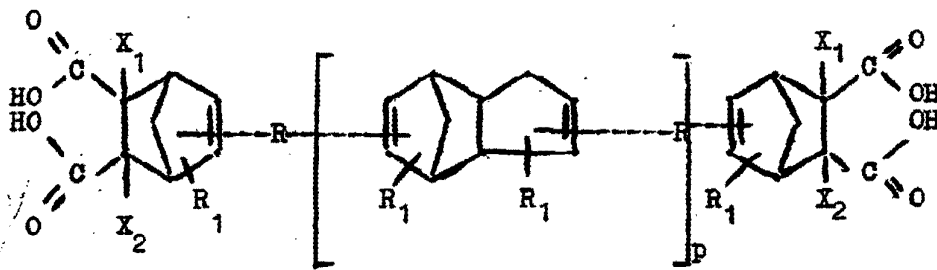


y/o ácidos policarboxílicos de la fórmula

25.

30.

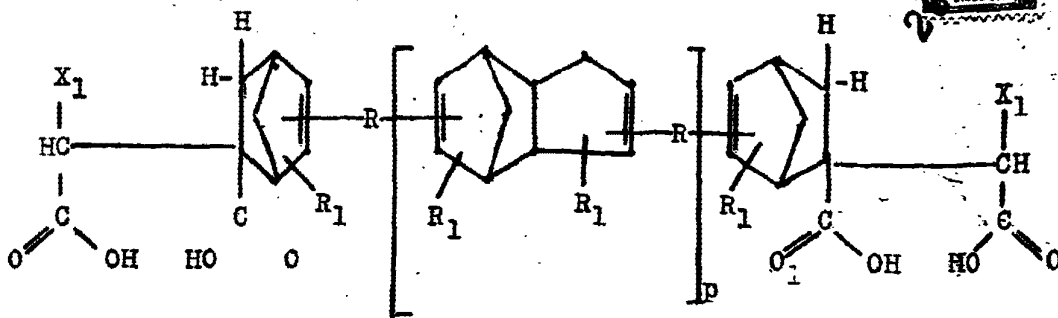
o de la fórmula



285000



5.



10.

en las que los símbolos X_1 , X_2 , R_1 y R , tienen la misma significación que en la reivindicación 1, y p significa un número entero pequeño, de preferencia 0, 1 o 2.

15.

5. Procedimiento conforme a lo definido en la reivindicación 3, caracterizado porque las mezclas contienen, como compuesto filodienos insaturados, (3) poliésteres insaturados.

20.

6. Procedimiento para la preparación de resinas endurecidas.

Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 86 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 28 de febrero de 1963.

p. a.

JAI ME ISEFN MRRALLES
P.P.