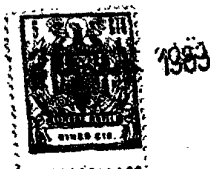


289226



PATENTE  
DE  
INVENCION

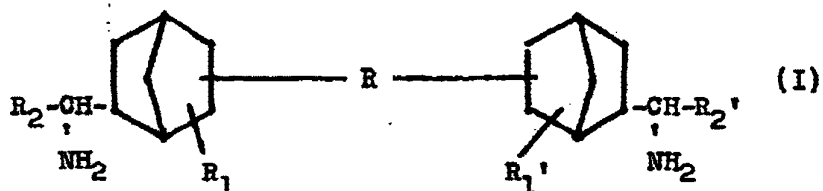
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS DIAMINAS",  
a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada  
en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevas dia-  
minas de la fórmula general

5.



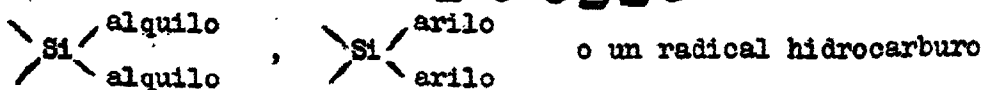
en la que

10.

R significa un radical bivalente, como en especial



289226



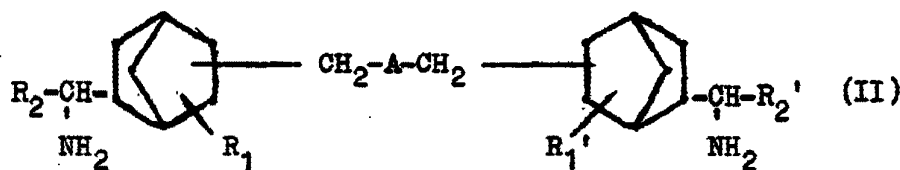
bivalente, alifático, cicloalifático o aralifático, que pueden interrumpirse mediante oxígeno, o sustituirse mediante grupos hidroxilo o átomos de halógeno,

5. y en donde,

$R_1, R_1', R_2$  y  $R_2'$  significan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo.

Entre estos compuestos se caracterizan por propiedades técnicas especialmente ventajosas los de las fórmulas

10. general



15.

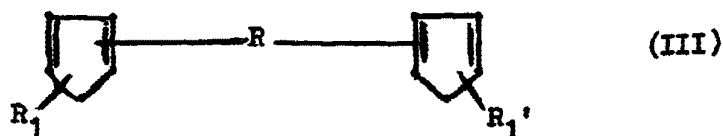
en la que

20. A significa un radical hidrocarburo bivalente, aromático, no sustituido o sustituido mediante uno o varios grupos alquilo, y

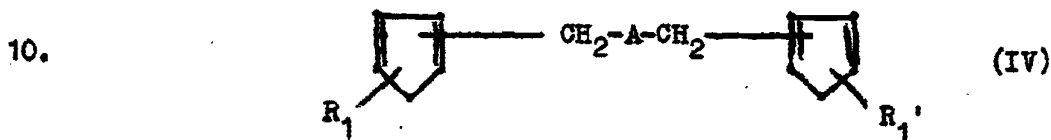
$R_1, R_1', R_2$  y  $R_2'$  tienen la misma significación que en la fórmula (I).

25. Las diaminas de las fórmulas (I) o bien (II) se preparan, de acuerdo con la invención, al hacer reaccionar con acrilonitrilo, acroleína o metiletilcetona, un compuesto bis(ciclopentadienil) de la fórmula

289226



o bien de la fórmula



en las que

15. R, R<sub>1</sub> y R<sub>1</sub>' y A tienen la misma significación que en las fórmulas (I) o bien (II),

y el producto de adición Diels-Alder obtenido se hidrogena en forma de por sí conocida, en presencia de amoníaco.

20. Como compuestos di(ciclopentadienil) de las fórmulas (III) o bien (IV), que se utilizan como materiales de partida para la preparación de las poliaminas de la fórmula (I), se citan las siguientes:

- 25.
- bis(ciclopentadienil)metano,
  - bis(ciclopentadienil)fenilmetano,
  - 1,5-bis(ciclopentadienil)pentano,
  - 1,6-bis(ciclopentadienil)hexano,
  - 1,9-bis(ciclopentadienil)nonano,
  - 1,4-bis(ciclopentadienil)buten-2,



289226

- 1,4-bis(ciclopentadienil)-butin-2,  
2,2'-bis(ciclopentadienil)diisopropiléter,  
1,4-bis(ciclopentadienil)ciclopenten-2,  
2,2'-bis(ciclopentadienil-metil)espiro-bi-m-dioxano,  
5. di-ciclopentadienildimetilsilano,  
bis(metil-ciclopentadienil)-dimetil-silano,  
di-ciclopentadienil-difenil-silano, así como en especial  
alfa,alfa'-bis(ciclopentadienil)-p-xilol,  
4,6-bis(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno y  
10. 1,3-bis-(ciclopentadienil-metil)-2,4,6-trimetilbenceno.

Las nuevas diaminas de la fórmula general (I) son agentes de endurecimiento en frío para resinas epóxicas, como en especial las resinas de éter poliglicérico obtenibles, por ejemplo mediante condensación de polifenoles con epiclorhidrina o diclorhidrina glicérica en presencia de álcalis.

Las poliaminas alifáticas usuales hasta ahora, como agentes de endurecimiento en frío para resinas epóxicas, como dietilentriamina o trietilentetramina reaccionan muy fuertemente con éteres poliglicéricos, y las mezclas resina/ endurecedor ya gelatinizan algunos minutos después de la preparación. Durante el endurecimiento se liberan grandes dosis de calor. Por esta razón, pueden fundirse, de acuerdo con el procedimiento, cuerpos de colada poco o fuertemente cargados. Si se preparan cuerpos de colada muy grandes se carbonizan frecuentemente o ya se presentan frecuentemente fisuras durante el endurecimiento. Además, los éteres poliglicéricos endurecidos, de acuerdo con el procedimiento, con poliaminas alifáticas son quebradizos.

30. Asimismo, se han propuesto diaminas cicloalifáticas,



222226

como endurecedores para resinas epóxicas, sin embargo, éstas son generalmente inadecuadas como endurecedores. De tal modo, no se realizan fuertes endurecimientos, incluso después de 24 horas de calentado a 40°C, a partir de una mezcla de 4,4'-diaminodieciclohexildimetilmetano y una resina de éter poliglicérico preparada mediante condensación de epíclorhidrina y bis(p-hidroxifenil)dimetilmetano en presencia de álcali.

5.

Las diaminas aromáticas, como por ejemplo 4,4'-diaminodifenilmetano se llaman endurecedores en caliente para resinas epóxicas.

10.

Frente a estas, las nuevas diaminas de la fórmula (I) de acuerdo con la invención, dan a temperatura ambiente no solo un fuerte endurecimiento exento de dificultades, de los éteres poliglicéricos, sino que además muestran una serie de ventajas técnicas importantes frente a las poliaminas alifáticas. Las ventajas importantes de estas son:

15.

a) duración de empleo más larga ("tiempo en el tarro") de las mezclas resina/endurecedor;

20.

b) temperaturas de reacción máximas, más bajas durante el endurecimiento que transcurre exotérmicamente, lo que permite la preparación de cuerpos moldeados endurecidos de mayores dimensiones;

25.

c) tenacidad al choque más elevada de los cuerpos moldeados, sin disminución simultánea de la estabilidad mecánica de forma en caliente;

d) menor olor y tensión de vapor de los nuevos endurecedores de amina.

30.

Además, las diaminas mejoradas de acuerdo con la invención, de la fórmula (II), como por ejemplo el compuesto



280226,2

- bis-(2'-aminometilbicyclo(2.2.1)heptil-metil)-xilol-1,3, poseen la ventaja técnica importante de que pueden alcanzar en las coladas endurecidas en frío, estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens de por ejemplo 140%. Hasta
5. ahora, tales valores Martens para resinas epóxicas endurecidas solo podían lograrse en el endurecido en caliente, por ejemplo con anhídridos de ácido dicarboxílico, mientras que todas las poliaminas propuestas hasta ahora para el endurecimiento en frío de resinas epóxicas daban valores Martens
10. significativamente bajos. En muchos casos es, sin embargo ventajoso sustituir en la mezcla endurecible, una pequeña parte (25%) de las diaminas de acuerdo con la invención, mediante poliaminas de baja viscosidad ya conocidas, como trietileno-
15. tetramina, dietilaminopropilamina o alfa, alfa'-diamino-m-xilol, para reducir la viscosidad de la mezcla endurecible.
- Por consiguiente, son asimismo objeto de la presente invención mezclas endurecibles, que constan de (1) un compuesto epóxido con una equivalencia epóxida mayor de 1 y (2) una poliamina de la fórmula (1).
20. Los compuestos epóxidos contenidos en las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención contienen con  $x$  grupos epóxidos, en los que  $x$  es un número entero o fraccionario mayor de 1, una equivalencia epóxida mayor de 1, calculada sobre el peso molecular medio.
25. En los métodos usuales para la preparación de compuestos poliepóxidos se obtienen en general mezclas técnicas de compuestos con pesos moleculares que difieren entre sí, en los que, las mezclas contienen además una parte de compuestos, cuyos grupos epóxidos en posición extremas se hidrolizaron
30. parcialmente. El valor analítico fijado para la equivalen-

289226



cia epóxida de tales mezclas técnicas no necesita ser un número entero en valor 2 por lo menos, sin embargo debe ser en todo caso superior a 1,0.

Como compuestos epóxidos de la clase arriba definida pueden entrar en consideración, por ejemplo:

5. Poliepóxidos alicíclicos, como bióxido de vinilciclohexeno, bióxido de limoneno, bióxido de dicitlopentadieno, bis(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-11)éter de etilenglicol, (3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-11)-glicidil-éter, polibutadienos epóxidados o copolimerizados de butadieno con compuestos etilénicos insaturados, como estírol o acetato de vinilo; compuestos con dos radicales epoxiciclohexilo, como bis-(3,4-epoxiciclohexancarboxilato) de dietilenglicol, bis-3,4-epoxiciclohexilmetil-succinato, 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexancarboxilato y 3,4-epoxihexahidrobencal-3,4-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol.
- 10.
- 15.

- Además pueden entrar en consideración éteres poliglicéricos, que con accesibles mediante reacción de un ácido dicarboxílico con epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Tales poliésteres pueden derivarse de ácidos dicarboxílicos alifáticos, como ácido succínico, o ácido adipínico y en especial de ácidos dicarboxílicos aromáticos, como ácido ftálico o ácido tereftálico. Se citan por ejemplo adipato de ftalato diglicidílico.
- 20.

- Además pueden entrar en consideración compuestos poliepóxidos básicos, que se obtienen mediante reacción de diaminas alifáticas o aromáticas, primarias o secundarias, como anilina, toluidina, 4,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-di(mono-metilamina)-difenilmetano o 4,4'-diaminodifenilsulfona con epiclorhidrina en presencia de álcali.
- 25.
- 30.



289226

Se utilizan con ventaja, éteres poliglicéricos, que son accesibles mediante esterificación con un alcohol, difenol o bien polifenol bivalente o bien polivalente con epíclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Estos compuestos pueden derivarse de glicoles, como

etilenglicol,

dietilenglicol,

trietilenglicol,

1,3-propilenglicol,

1,4-butilenglicol,

1,5-pentandiol,

1,6-hexandiol,

2,4,6-hexantriol,

glicerina,

y en especial de difenoles o bien polifenoles, como

resorcina,

pirocatequina,

hidroquinona,

1,4-dihidroxinaftalina,

productos de condensación de fenolformaldehído del tipo de

los resoles o novolacas,

bis/p-hidroxifenil/metano,

bis/p-hidroxifenil/metilfenilmetano,

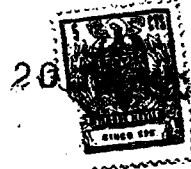
bis/p-hidroxifenil/tolilmetano,

4,4'-di-hidroxidifenilo,

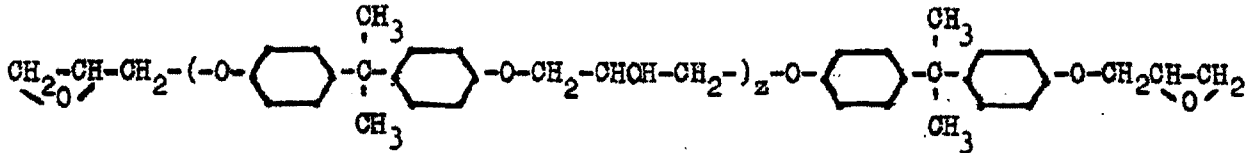
bis/p-hidroxifenil/sulfona, y en especial de

bis/p-hidroxifenil/dimetilmetano.

En especial, son adecuadas resinas epóxicas flúidas a temperatura ambiente, por ejemplo las de bis/p-hidroxifenil/dimetilmetano (Bisfenol A), que posee un contenido epóxico de unos 3,8-5,8 equivalentes epóxidos por kg. Tales resinas epóxicas corresponden, por ejemplo a la fórmula media



283226



5.

en la que

z significa un número pequeño, entero o fraccio-  
nario, de valor desde 0 a 2.

10.

Además se pueden utilizar mezclas de dos o más de  
las resinas epóxidas arriba elegidas.

Las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención,  
puede además contener plastificantes adecuados, como ftalato  
dibutílico, ftalato dioctílico, o fosfato tricresílico, di-  
luentes inertes o diluentes llamados activos, como en espe-  
cial monoepóxidos, por ejemplo butiloglicérido o cresilogli-  
cérdo.

15.

Además se pueden agregar antes del endurecimiento  
y en cualquier fase, a las mezclas endurecibles de acuerdo  
con la invención, otros aditivos usuales, como cuerpos de  
relleno, colorantes, pigmentos, materias inhibidoras del  
fuego, desmoldeadores, etc. Como cuerpos de dilatación y  
relleno se pueden utilizar, por ejemplo asfalto, bitumen,  
fibras de vidrio, mica, polvo de cuarzo, celulosa, caolina,  
dolomita molida, anhídrido silícico coloidal con gran super-  
ficie específica (AEROSIL) o polvo de metal, como polvo de  
aluminio.

20.

25.

Las mezclas endurecibles de acuerdo con la invención  
pueden utilizarse en estado relleno o no, eventualmente en

289226



forma de soluciones o emulsiones, como resinas para laminar, agentes para pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de colada, masas para prensar, masas de impermeabilización y para espatular, masas cubridoras de pisos, masas para inclusión y aislamiento para la electroténia, aglutinantes y similares.

5.

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 volúmen es la misma que la del kilogramo al litro; las temperaturas se indican en grados Celsius.

10.

E J E M P L O 1.

145 partes de sodio se funden y dispersan en 600 partes de xilol. El xilol se separa mediante decantación y lavado con tetrahidrofurano de sodio, luego se añaden 1200 partes de tetrahidrofurano, 30 partes de tercibutanol y 0,3 partes de fenil-beta-naftilamina. Junto con esto se eleva la temperatura a unos 40°. Entonces se instilan gota a gota en el curso de 1 hora, 436 partes de ciclopentadieno monómero recién destilado. Mediante refrigeración con baño de xilol se mantiene la temperatura entre 40° y 45°. Se deja luego reaccionar a 35°-40°, durante dos horas, la solución se calienta a temperatura de reflujo, y se instilan gota a gota, en el curso de 1 1/2 horas, 429 partes de beta,beta-diclorodietiléter. Luego se deja reaccionar a 60°-65° durante 1 hora, se refriera rápidamente a temperatura ambiente, se trata con 20 partes de ácido acético glacial y se filtra de la sal que precipita.

15.

20.

25.



289226

5. A 530 partes de acrilonitrilo, que es calentado a 60, se deja instilar gota a gota, bajo agitación y en el curso de 1/4 horas, una solución helada de 606 partes de beta, beta'-diciclopentadienildietiléter en 1200 partes de tetrahidrofurano, cuya preparación está descrita anteriormente, Se deja reaccionar durante 1 hora a 70° y luego se destila el disolvente en vacío. Se obtienen 843 partes de beta, beta' bis[2-cianobiciclo(2.2.1)-hepten-5'-il]diétiléter, como aceite pardo rojizo, de baja viscosidad.
10. Análisis:
- |            |          |         |        |
|------------|----------|---------|--------|
| calculado: | C 77,9%; | H 7,9%; | N 9,1% |
| hallado:   | C 77,5%; | H 8,0%; | N 8,3% |
15. 308 partes del dinitrilo arriba descrito se disuelven en 1400 partes de metanol. La solución se satura a 0° con 630 partes de amoníaco. Tras adición de 31 partes de níquel Raney se hidrogenan en un autoclave, durante 4 horas a 110°-120° y 125 atm. de presión de hidrógeno. Después de filtrar el catalizador y destilar el disolvente se obtienen 292
20. partes de beta, beta'-bis-(2'-aminometil-biciclo[2,2,1]heptil)-diétiléter, con una viscosidad a 25°C, de 1740 centipoeses. El contenido de amina de este producto asciende al 85% del valor teórico.
25. Se mezclan 49,5 partes de la diamina arriba descrita con 100 partes de una <sup>resina</sup> epóxida flúida a temperatura ambiente (preparada mediante concentración de un mol de 4,4'-dihidroxi-difenildimetilmetano con por lo menos dos moles de epíclorhidrina en presencia de lejía de sosa acuosa), que posee un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos

289226



epóxidos por kg., y se vierte en moldes. Se obtienen coladas con las siguientes propiedades:

	Resistencia a la flexión	11,9	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	>26,65	cmkg/cm <sup>2</sup>
5.	Módulo de elasticidad	387	kg/mm <sup>2</sup>
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN):	81	%
	Absorción de agua (1 hora/100%)	0,39	%.

10. Si se mezclan comparativamente 100 partes de la resina epóxida arriba citada, con 12,8 partes de trietilentetramina, se obtienen coladas con las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión	13,0	kg/mm <sup>2</sup>
15.	Resistencia a la flexión por choque	13,5	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de elasticidad	483	kg/mm <sup>2</sup>
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	80	%

15. En un nuevo ensayo se calientan a 40° y mezclan 49,5 partes de beta,beta'-bis(2-aminometil-biciclo[2,2,1]-heptil)diéter y 100 partes de la resina epóxida arriba descrita. Se vierten 100 partes de la mezcla en un molde en el que se halla un termómetro. Después de 28 minutos se asciende la temperatura a 74° y se realiza la gelatización.

25. Tras otros 6 minutos se alcanza la temperatura reaccional exotérmica máxima de 168°, y seguidamente se realiza cuidadosamente la refrigeración. El cuerpo de colada conserva su color claro y no muestra fisuras.

289226



Se mide comparativamente el curso de la temperatura

en el endurecimiento de 100 partes de una mezcla de 12,8 partes de trietilentetramina y 100 partes de la resina epóxida arriba descrita. 10 minutos después del mezclado de la resina y endurecedor se aumenta la temperatura a 71° y se realiza la gelatinización. Después de otros 4 minutos se alcanza la temperatura reaccional exotérmica máxima de 232°. El cuerpo de colada se ha teñido con ello de color oscuro y está fisurado.

5.

10.

EJEMPLO 2.

145 partes de metal de sodio se funden y dispersan en 1050 partes de xilol. Se agregan 25 partes de tercibutanol y 0,3 partes de fenil-beta-naftilamina, se refrigera a unos 40° y se añaden gota a gota, en el curso de 1 3/4 horas, 455 partes de ciclopentadieno recién destilado, con lo que se mantiene la temperatura entre 35° y 45°. Seguidamente se deja reaccionar durante 2 horas bajo lenta refrigeración a temperatura ambiente. Luego se instilan gota a gota en el curso de dos horas 375 partes de 1,4-diclorobuten-2 en la suspensión caliente a 10° de ciclopentadieno sódico en xilol. Con esto se mantiene la temperatura a 10-15° mediante refrigeración, y seguidamente se hace reaccionar bajo agitación y a temperatura ambiente hasta la reacción total del ciclopentadieno sódico.

15.

20.

25.

La solución se neutraliza con ácido acético glacial y se filtra de la sal que precipita.

A 477 partes de acrilonitrilo, que está calentado a 75°, se añade gota a gota bajo agitación y durante 1 1/2 horas, una solución helada de 552 partes de 1,4-diciclop-

30.



289226

- tadienilbuten-2 en 1050 partes de xilol, cuya preparación se ha descrito anteriormente. La mezcla se mantiene todavía durante una hora a 85-90°. Tras destilación del acrilonitrilo excedente y del disolvente, se obtienen 640 partes de
5. 1,4-bis-(2'-diano-biciclo[2.2.1]hepten-5'-il)buten-2.

Análisis:

Calculado: C 82,72% H 7,64% N 9,65%

Hallado: C 82,87% H 7,75% N 9,18%

10. Se disuelven en 1400 partes de metanol, 290 partes del dinitrilo arriba descrito, y la solución se satura a 0° con 606 partes de amoníaco. Tras adición de 29 partes de níquel Raney se hidrogenan en una autoclave, durante 11 horas a 110°-120° y 125 atmósferas de presión de hidrógeno.
15. Tras la filtración del catalizador y destilación del metanol, se obtienen 287 partes de 1,4-bis(2'-aminometil-biciclo[2.2.1]heptil)butano, como aceite de baja viscosidad y color pardo. El contenido de amina de este producto asciende al 86,2% del valor teórico.
20. Se mezclan 38 partes de la diamina arriba descrita y 82 partes de la resina epóxida, flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos epóxidos por kg., Se vierte en moldes y endurece a temperatura ambiente.
25. Se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes



289226

	Resistencia a la flexión	12,0	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	> 21,9	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de elasticidad	427	kg/mm <sup>2</sup>
5.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (IHN)	78	°C
	Absorción de agua (1 hora/100°)	0,42	%.

10. El tiempo de gelatinización, a la temperatura inicial de 40°, es de 26 minutos. Después de 30 minutos se alcanza la temperatura reaccional exotérmica máxima de 157°.

E J E M P L O 3.

15. Se calientan, bajo agitación a 75-80°, 315 partes de metilvinilcetona. Se instila gota a gota, en el curso de una hora bajo mantenimiento de la temperatura, una solución helada de 276 partes de 1,4-diciclo-pentadienil-buten-2 en 525 partes de xilol, cuya preparación está descrita en el ejemplo 2. Luego se agita durante una hora a 80° y se destila a continuación el disolvente bajo vacío. Se obtienen 334 partes de 1,4-bis-(2'-acetil-biciclo[2.2.1]hepten-5'-il)buten-2, de baja viscosidad y de color pardo rojizo.

Análisis:

25.	Calculado:	C 81,44%	H 8,70%
	Hallado:	C 81,36%	H 8,55%

324 partes de la dicetona arriba descrita se disuelven a 1400 partes de metanol. En la solución se hacen pasar a 0°, 700 partes de amoníaco, se añaden 32,5

289226



partes de níquel Raney y se hidrogena en autoclave durante cuatro horas y media a 110-120° y 125 atmósferas de presión de hidrógeno. Se obtienen 322 partes de 1,4-bis(2'-  
 5. -alfa-aminoetil-biciclo[2.2.1]heptil)butano, de color pardo y baja viscosidad. El contenido amínico de este producto asciende al 91,5% del valor teórico.

Se mezclan 47 partes de la diamina arriba descrita con 100 partes de la resina epóxida flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido  
 10. epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos epóxidos por kg. La mezcla se vierte en moldes y con objeto de alcanzar propiedades óptimas de los cuerpos de colada, se calienta durante dos horas a 120°. Los cuerpos de colada tienen las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión	12,8	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	10,3	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de elasticidad	480	kg/mm <sup>2</sup>
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	93	°C
20.	Absorción de agua (1 hora/100°)	0,28	%.

E J E M P L O 4.

Se prepara una solución de beta,beta'-di-metilciclopentadienil-di-etiléter en tetrahidrofurano, en la forma  
 25. descrita en el ejemplo 1, a partir de 151,8 partes de sodio dispersado, 576 partes de metilciclopentadieno técnico recién destilado y 429 partes de beta,beta'-dicloro-di-etiléter, que se hace reaccionar, según el ejemplo 1,  
 30. con 606 partes de acrilonitrilo.



289226

Así se obtiene en 81% de rendimiento el beta,beta'-bis-(2-cianobiciclo[2.2.1]metilhepten-5-il)diéter, como aceite de color coñac y baja viscosidad.

Análisis:

5.	Calculado:	C 78,5%	H 8,4%	N 8,3%
	Hallado:	C 79,4%	H 8,5%	N 7,0%

10. Se hidrogenan 300 partes del nitrilo anterior en 1400 partes de metanol saturado con amoníaco en presencia de níquel Raney, a 150°C y 150 atmósferas. Se obtienen 220 partes de beta,beta'-bis(2-aminometil-biciclo[2.2.1]metilheptil)diéter con un contenido amínico del 83,5% del valor teórico.

15. Se mezclan 52,5 partes de la diamina arriba descrita y 100 partes de la resina epóxida, flúido a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos epóxidos por kg, se vierte en moldes y endurece a temperatura ambiente. Se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión	13	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	19	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de elasticidad	511	kg/mm <sup>2</sup>
25.	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	64	°C
	Absorción de agua (1 horas/100°)	0,5	%.

30. El tiempo, de gelatinización, a temperatura de partida de 40°, asciende a 25 minutos. Después de 5 minutos se alcanza una temperatura reaccional exotérmica máxima de 162°.

289226



EJEMPLO 5.

5. Se prepara ciclopentadieno sódico, como se describe en el ejemplo 2, a partir de 145 partes de sodio y 436 partes de ciclopentadieno en xilol. La suspensión de ciclopentadieno sódico se refrigera a 15° y se deja instilar bajo refrigeración hasta 0°, y en el curso de una hora, 388 partes de diclorodimetilsilano. Luego se deja reaccionar durante dos horas y media a 0°, y se neutraliza y filtra de la sal que precipita.
10. La solución obtenida de dicitlopentadienildimetilsilano se hace reaccionar ulteriormente, como se describe en el ejemplo 2, con acrilonitrilo para formar el bis(2-ciano-biciclo[2.2.1]heptenil-5-)dimetilsilano.
15. El rendimiento asciende al 53% y el contenido en nitrógeno al 84% del valor teórico.
20. Se disuelven 65 partes del nitrilo arriba descrito en 400 partes de metanol frío saturado con amoníaco y se hidrogena durante 8 horas a 150° y 150 atmósferas, en presencia de 10 partes de níquel Raney. Tras filtración del catalizador y eliminación del disolvente se obtienen 60 partes de bis(2-amino-metil-biciclo[2.2.1]heptil)dimetilsilano, teñido de color verde y de baja viscosidad. El contenido amínico asciende al 84% del valor teórico.
25. Se mezclan 47,5 partes de la diamina arriba descrita y 100 partes de la resina epóxida, flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido, de 5,2 de equivalentes gramo de grupos epóxido por kg., se vierte en moldes y endurece a temperatura ambiente. Se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:
- 30.



289226

20

	Resistencia a la flexión	11,9	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	11,9	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Módulo de elasticidad	528	kg/mm <sup>2</sup>
	Estabilidad mecánica de forma en caliente		
5.	según Martens (DIN)	64	ºC
	Absorción de agua (1 horas/100º)	0,51	%.

E J E M P L O 6.

10. Se dispersan en xilol 25,3 partes de sodio y el xilol se libera mediante una decantación de la dosis principal. Se añaden 250 partes de tetrahidrofurano, 5 partes de tercibutanol y 0,1 parte de fenil-beta-naftilamina y se dejan instilar 79,2 partes de ciclopentadieno. Luego se deja reaccionar durante una hora a 40º, se calienta a 60-65º y se instilan en el curso de 1 y 1/4 horas 224 partes de 1,4-dibromociclopenten-2. La mezcla se mantiene todavía durante una hora a 60-65º, se enfría, neutraliza con ácido acético glacial y se filtra de la sal que precipita.

20. La solución arriba descrita de 196 partes de 1,4-bis(ciclopentadienil)ciclopenten-2 en 500 partes de tetrahidrofurano/xilol se instila en el curso de 20 minutos a 159 partes de acrilonitrilo calentado a 70º. Luego se deja reaccionar durante 1 hora a 70º y se elimina el disolvente bajo vacío. Se obtiene 222 partes de 1,4-bis(2'-cianobiciclo[2.2.1]hepten-5'-il)ciclopentan-2 de color pardo oscuro, muy viscoso.

Análisis:

20.	Calculado:	C 83.40%	H 7.33%	N 9.26%
	Hallado:	C 82.37%	H 7.07%	N 8.35%.

285226



5. El nitrilo arriba descrito se hidrogena bajo las condiciones indicadas en el ejemplo 5. Se obtiene el 1,4-bis(2'-aminometil-biciclo[2.2.1]heptil)ciclopentano, como aceite altamente viscoso y de color amarillo oscuro, con un contenido amínico del 83,7% del valor teórico.

10. Se prepara, como se describe en el ejemplo 1, una solución de 193,6 partes de ciclopentadieno sódico en 450 partes de tetrahidrofurano. La solución se calienta a temperatura de reflujo, luego se instila gota a gota en el curso de una hora y cuarto, una solución de 203 partes de bis(clorometil)xilol-1,3 en 200 partes de tetrahidrofurano. Luego se deja reaccionar bajo agitación, a 50° y durante una hora, se refrigera a unos 10°

15. se neutraliza con 15 partes de ácido acético glacial y se filtra la sal que precipita.

20. La solución de 262 partes de bis(ciclopentadienil metil)xilol-1,3 en 650 partes de tetrahidrofurano se instila gota a gota en el curso de 75 minutos en 212 partes de acrilonitrilo previamente calentado a 60°. Posteriormente se deja reaccionar a 65-70° durante 30 minutos y se destila el disolvente y acrilonitrilo excedente. Se obtienen 299 partes de 4,6-bis(2'-ciano-biciclo[2.2.1]hepten-5'-il-metil)xilol-1,3, altamente viscoso y de

25. color amarillo oscuro.

Análisis:

Calculado:	C	84,74%	H	7,66%	N	7,60%
Hallado:	C	84,80%	H	7,76%	N	6,72%

= 21 = 289226

25226



- 300 partes del dinitrilo arriba descrito, 1400 partes de metanol y 40 partes de níquel Raney se sitúan en una autoclave de 5 litros. Se prensan 600 partes de amoniaco e hidrógeno hasta 150 atmósferas. Luego se hidrogena el nitrilo durante 10 horas a 150°. Tras filtración del catalizador y eliminación del disolvente se obtienen 240 partes de 4,6-bis(2'-aminometil-biciclo $\sqrt{2}$ . 2.1/heptimetil)xilol-1,3 de alta viscosidad y ténido de color amarillo verdoso. El contenido de amina asciende al 90% del valor teórico.

- Se mezclan 55 partes de la diamina arriba descrita y 100 partes de la resina epóxida flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupos epóxidos por kg., se vierte en moldes y endurece a temperatura ambiente. Se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión	13,2	kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	14,2	cmkg/cm <sup>2</sup>
20. Módulo de elasticidad	345	kg/mm <sup>2</sup>
Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	141	°C
Absorción de agua (1 hora/100°)	0,39	%.

#### EJEMPLO 8.

25. Se prepara, como se describe en el ejemplo 1, una solución de 195,8 partes de ciclopentadieno sódico en 510 partes de tetrahidrofurano. La solución se calienta a



289226

40°, luego se añade gota a gota en el curso de una hora una solución de 217 partes de bis-(clorometil)-mesitileno en 200 partes de tetrahidrofurano. Se deja reaccionar posteriormente a 40° hasta la reacción total, se refrigera a temperatura ambiente, neutralizada con 10 partes de ácido acético glacial y se filtra la sal que precipita.

La solución de 276 partes de bis-(ciclopentadienilmetil)-mesitileno en 700 partes de tetrahidrofurano se adiciona gota a gota en el curso de 1 y 1/4 horas en 212 partes de acrilonitrilo calentado a 60°. Luego se deja reaccionar durante una hora y se destila el disolvente y acrilonitrilo excedente. Se obtienen 281 partes de 2,4-bis-(2'-cianobicyclo[2.2.1]hepten-5'-il-metil)mesitileno sólido y de color pardo claro.

Análisis

Calculado:	C	84,77%	H	7,91%	N	7,32%
Hallado:	C	84,65%	H	7,75%	N	6,54%

Se sitúan en un autoclave de dos litros, 80 partes del dinitrilo arriba descrito, 550 partes de etanol y 15 partes de níquel Raney. Se sujetan a presión 400 partes de amoníaco e hidrógeno hasta 150 atmósferas. Luego se hidrogena el nitrilo durante 12 horas y a 150°. Tras la filtración del catalizador y eliminación del disolvente se obtienen 80 partes de 2,4-bis-(2'-aminometil-bicyclo[2.2.1]heptilmetil)mesitileno, semisólido y de color pardo. El contenido de amina asciende al 89% del valor teórico.

40 partes de la diamina arriba descrita y 70 partes de la resina epóxida flúida a temperatura ambiente,



233226

20

utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,2 equivalentes gramo de grupo epóxido por kg se mezclan a unos 50º, se vierte en moldes y se endurece sin aparte ulterior de calor. Se obtienen cuerpos de colada con las propiedades siguientes:

5.	Resistencia a la flexión	4,5	kg/mm <sup>2</sup>
	Resistencia a la flexión por choque	3,1	cmkg/cm <sup>2</sup>
	Estabilidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	97	ºC
10.	Absorción de agua (1 hora/100º)	0,33	%.

EJEMPLO 9.

Se prepara, como se describe en el ejemplo 1, una solución de 147 partes de ciclopentadieno sódico en 380 partes de tetrahidrofurano. En el curso de una hora y tres cuartos, se añade a la solución calentada a 20-25º una suspensión de 175 partes de bis-clorometil-dureno en 70 partes de tetrahidrofurano, y se deja reaccionar durante una hora a temperatura ambiente. La solución enfriada a 0º se neutraliza con 22 partes de ácido acético glacial y se filtra de la sal que precipita.

La solución de 218 partes de bis-(ciclopentadienilmetil)dureno en 450 partes de tetrahidrofurano se instila gota a gota en el curso de una hora y media en 161 partes de acrilonitrilo calentado previamente a 60º. Se deja reaccionar durante una hora a 70º y se destila el disolvente y acrilonitrilo excedente. Se obtienen 220



289226

partes de bis-(2'-ciano-biciclo/2.2.1/hepten-5'-il-metil)dureno, sólido y de color pardo oscuro.

Análisis:

Calculado:	C	84,80%	H	8,13%	N	7,06%
Hallado:	C	83,17%	H	7,89%	N	6,16%.

5.

Se sitúan en un autoclave de 5 litros, 200 partes del dinitrilo arriba descrito, 1500 partes de etanol y 37,5 partes de níquel Raney. Se sujetan a presión 900 partes de amoniaco y 150 atmósferas de hidrógeno y se hidrogena durante 15 horas a 150°.

10.

Tras filtración del catalizador y eliminación del disolvente se obtienen 150 partes de bis-(2'-amino-metil-biciclo/2.2.1/heptil-metil)dureno, sólido y de color pardo oscuro. El contenido de amina asciende al 84% del valor teórico.

15.

Se mezclan a 55-60°, 69 partes de la diamina arriba descrita y 100 partes de la resina epóxida flúida a temperatura ambiente, utilizada en el ejemplo 1, con un contenido epóxido de 5,2 equivalente gramo de grupo epóxido por kg, se vierte en moldes y se endurece sin aportación ulterior de calor. Se obtienen cuerpos de colada con las siguientes propiedades:

20.

Resistencia a la flexión	4,6	kg/mm <sup>2</sup>
Resistencia a la flexión por choque	3,1	cmkg/cm <sup>2</sup>
Módulo de elasticidad	360	kg/mm <sup>2</sup>
Elasticidad mecánica de forma en caliente según Martens (DIN)	94	%
Absorción de agua (1 hora/100°)	0,38	%.

25.

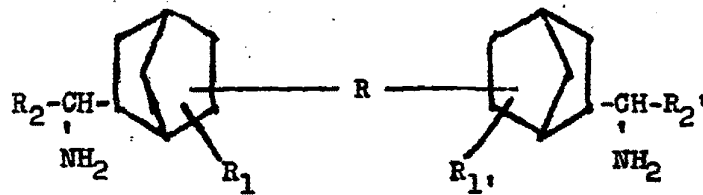
= . =



N O T A

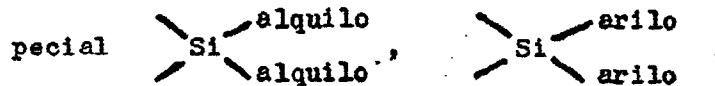
Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas Nº 7464/62 del 21 de junio de 1962, Nº 14491/62 del 11 de diciembre de 1962 y Nº del 27 de mayo de 1963, existiendo en todas ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevas diaminas de la fórmula general



en la que

R significa un radical bivalente, como en es-



o un radical hidrocarburo bivalente, alifático, cicloalifático o aralifático que puede interrumpirse mediante átomos de oxígeno, o puede

289226



sustituirse mediante grupos hidroxilo o átomos de halógeno,

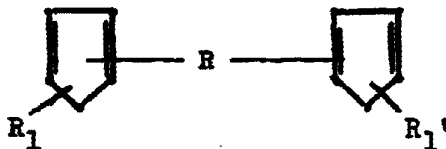
y en donde

$R_1, R_1', R_2$  y  $R_2'$  significan cada una un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo,

5.

caracterizado, porque se hace reaccionar con acrilonitrilo, acroleína, o metilvinilcetona, un compuesto bis(ciclopentadienil) de la fórmula

10.



15.

en la que

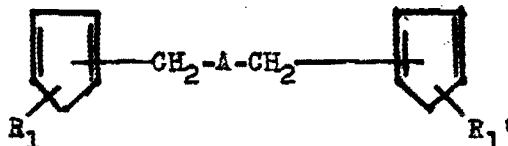
$R, R_1$  y  $R_1'$  tienen la significación arriba indicada,

y el producto de adición Diels-Alder obtenido, se hidrogena en forma de por sí conocida, en presencia de amoniaco.

20.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como material de partida, un compuesto bis(ciclopentadienil) de la fórmula

25.



30.



289226

en la que

- A significa un radical hidrocarburo bivalente aromático, no sustituido o sustituido mediante uno o varios radicales alquilo, y
5.  $R_1$  y  $R_1'$  tienen la misma significación que en la reivindicación primera.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como material de partida se utiliza el
10. bis(ciclopentadienil-metil)-1,3-dimetilbenceno.
4. Procedimiento para la preparación de nuevas diaminas.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria
15. que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 de junio de 1963.

p. a.

JAME ISEPN MIRALLES

P.P.