

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 16443

(54)

Diépoxyde cycloaliphatique, procédé pour le préparer et mélange durcissable qui en contient.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.³). C 07 D 303/04; C 08 K 5/15; C 08 L 63/00.

(22)

Date de dépôt..... 30 septembre 1982.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : CH, 1^{re} octobre 1981, n° 6352/81-7.

(41)

**Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 14 du 8-4-1983.**

(71)

Déposant : Société dite : CIBA-GEIGY AG, société par actions de droit suisse. — CH.

(72)

Invention de : Charles E. Monnier et Friedrich Lohse.

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

**Mandataire : Cabinet Armengaud Jeune, Casanova et Lepeudry,
23, bd de Strasbourg, 75010 Paris.**

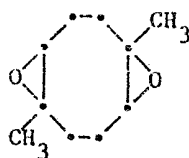
La présente invention concerne un diépoxyde cyclo-aliphatique, en l'espèce le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane, un procédé pour le préparer et son application.

Par le brevet GB 793 150 on sait qu'il est possible d'époxyder avec de bons rendements le cyclo-octadiène-1,5 au moyen d'acide peracétique anhydre, dans un solvant organique. Mais si l'on utilise, au lieu du cyclo-octadiène-1,5, le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 et qu'on essaie de l'époxyder par le procédé décrit dans ce brevet GB on n'obtient le composé diépoxydique correspondant qu'avec un rendement d'environ 60% et le composé voulu est souillé par plusieurs produits secondaires, principalement par l'époxyde en 5,6 du diméthyl-1,5 hydroxyacétyl-cyclo-octane.

Cela étant, les présents inventeurs ont trouvé que le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane peut être préparé par époxydation du diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 avec de meilleurs rendements si l'on effectue l'époxydation avec de l'acide peracétique ou perpropionique aqueux et dans un intervalle de pH bien déterminé.

En comparaison du diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane connu, qui est un composé à haut point de fusion et qui est relativement réactif à l'égard de durcisseurs de résines époxydiques, le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane conforme à l'invention est peu visqueux et moins réactif. Non seulement il se conserve mieux mais encore il a l'avantage de constituer, pour des résines époxydiques, un excellent diluant réactif latent. Comme on le sait on peut ajouter aux résines époxydiques, pour abaisser leur viscosité, des plastifiants non réactifs ou des diluants réactifs, tels que des mono-époxydes, mais alors on porte généralement atteinte aux propriétés mécaniques des résines époxydiques durcies.

La présente invention a donc pour objet le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane, corps qui répond à la formule suivante :



ainsi qu'un procédé pour le préparer, lequel est caractérisé en ce qu'on époxyde le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 avec de l'acide peracétique ou de l'acide perpropionique aqueux, à une température d'au plus 50°C, de préférence dans un interval-
5 le de température allant de 0 à 40°C, et dans un intervalle de pH allant de 1,5 à 5,5, de préférence de 2 à 4.

Pour époxyder le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 on utilise de préférence une solution aqueuse d'acide peracétique ou d'acide perpropionique d'une concentration comprise
10 entre 20 et 50%.

L'acide peracétique ou l'acide perpropionique n'a pas besoin d'être utilisé en excès pour époxyder le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5. Pour maintenir à un niveau aussi faible que possible la formation de produits secondaires il est
15 conseillé de mettre en jeu le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 et l'acide percarboxylique correspondant dans un rapport molaire de 1:2.

Le réglage du pH de la solution réactionnelle se fait au moyen d'une base, de préférence d'une solution d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium.
20

Dans un autre mode d'exécution, très apprécié, on place d'abord dans le récipient réactionnel le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène dissous dans un solvant aprotique, puis on ajoute goutte à goutte à cette solution organique la solution
25 aqueuse du peracide. L'avantage de ce mode d'exécution est que l'acide acétique ou l'acide propionique formé au cours de l'époxydation peut être éliminé plus facilement de la phase organique par lavage à l'eau.

Comme solvants aprotiques on utilise les solvants
30 usuels, par exemple, comme solvants apolaires, le chloroforme, le chlorobenzène ou le benzène, et, comme solvants aprotiques polaires, le diméthylformamide, le diméthylacétamide, la N-méthyl-pyrrolidone, l'hexaméthylphosphorotriamide ou le Sulfolan.

35 Le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 utilisé dans le procédé de l'invention est connu. Il peut être préparé par le procédé décrit dans "Journal of appl. Chem. Biotechnol., 23, 131", par dimérisation de l'isoprène avec le naphthénate de nickel.

Le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane peut être durci avec les durcisseurs usuels pour résines époxydiques et il donne alors des matières insolubles et infusibles qui ont de précieuses propriétés techniques. Etant donné
5 que le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane a une faible viscosité il est utilisé de préférence comme diluant réactif latent ou comme résine de coulée, mais il peut aussi trouver des applications comme résine pour stratifiés, pour des revêtements de surfaces, comme résine de trempage, dans des matiè-
10 res à mouler, comme résine isolante pour l'industrie électrique, comme matière d'étanchéité ou comme colle.

Le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane peut également être durci, si on le désire, en mélange avec d'autres résines époxydiques.

15 La présente invention a donc aussi pour objet des mélanges durcissables contenant du diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane et un durcisseur pour résines époxydiques, et éventuellement encore une autre résine époxydique.

Les durcisseurs qui conviennent sont notamment ceux
20 auxquels on a ordinairement recours pour des résines époxydiques, entre autres des amines aliphatiques, cyclo-aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques, telles que le bis-(amino-4 phényl)-méthane, des résines aniline-formaldéhyde, la bis-(amino-4 phényl)-sulfone, l'éthylène-diamine, la propane-
25 diamine-1,2, la propane-diamine-1,3, l'hexaméthylène-diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la triméthyl-2,2,4 hexane-diamine-1,6, la triméthyl-2,3,3 hexane-diamine-1,6, la m-xylylène-diamine, le bis-(amino-4 cyclohexyl)-méthane, le bis-(amino-4 cyclohexyl)-2,2 propane, le bis-(amino-4
30 méthyl-3 cyclohexyl)-2,2 propane et l'aminométhyl-3 triméthyl-3,5,5 cyclohexylamine (ou isophorone-diamine); des poly-amino-amides, tels que ceux qui dérivent de polyamines aliphatiques et d'acides gras dimérisés ou trimérisés; des polyphénols, tels que le résorcinol, l'hydroquinone et le bis-
35 (hydroxy-4 phényl)-2,2 propane; des résines phénol-aldéhyde et des résines phénol-aldéhyde modifiées aux huiles; l'acide phosphorique; des polythiols, tels que ceux que l'on trouve dans le commerce sous le nom de "Thiokol"; des acides polycarboxyliques et leurs anhydrides, par exemple l'anhydride

phtalique, l'anhydride tétrahydrophtalique, l'anhydride méthylène-endométhylène-tétrahydrophtalique, l'anhydride nonényl-succinique, l'anhydride dodécényl-succinique, l'anhydride hexahydrophtalique, l'anhydride hexachloro-endométhylène-tétrahydrophtalique, l'anhydride endométhylène-tétrahydrophtalique et leurs mélanges, l'anhydride maléique, l'anhydride succinique, l'anhydride pyromellitique, le dianhydride de l'acide benzophénone-tétracarboxylique-3,3',4,4', l'anhydride polysébacique, l'anhydride poly-azélaïque, les acides correspondants aux anhydrides qui viennent d'être cités, ainsi que l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide citrique et l'acide mellitique. Comme acides polycarboxyliques ou anhydrides de ces acides on apprécie surtout ceux qui sont liquides au-dessous de 60°C. On peut aussi utiliser des durcisseurs à action catalytique, notamment des amines tertiaires, par exemple le tris-(diméthylaminoéthyl)-2,4,6 phénol et d'autres bases de Mannich, la N-benzyl-diméthylamine et la triéthanolamine ; des alcoolates de métaux alcalins, par exemple l'alcoolate de sodium dérivant du dihydroxy-2,4 hydroxyméthyl-3 pentane ; des sels d'étain d'acides alcanoniques, par exemple l'octanoate d'étain ; des catalyseurs de Friedel et Crafts, tels que le trifluorure de bore, le trichlorure de bore et leurs complexes et chélates, que l'on obtient par exemple en faisant réagir le trifluorure de bore avec des di-cétones-1,3.

Avec les durcisseurs on peut aussi mettre en jeu les accélérateurs de durcissement qui conviennent. Lorsqu'on se sert de poly-(amino-amides), de polythiols ou d'anhydrides d'acides polycarboxyliques on peut utiliser, comme accélérateurs, des amines tertiaires ou leurs sels, des composés d'ammoniums quaternaires ou des alcoolates de métaux alcalins. Voici des exemples d'accélérateurs : la N-benzyl-diméthylamine, le tris-(diméthylaminométhyl)-2,4,6 phénol, des imidazoles et le phénolate de tripentylammonium.

Comme autres accélérateurs utilisables on citera en particulier le nitrate de magnésium et le nitrate de manganèse, des acides carboxyliques fluorés et chlorés ainsi

que leurs sels, tels que le trifluoracétate de magnésium, le trifluoracétate de sodium, le trichloracétate de magnésium, le trichloracétate de sodium, l'acide trifluorométhane-sulfonique et ses sels, par exemple les sels de manganèse, de zinc, de nickel et de cobalt, le perchlorate de magnésium et le perchlorate de calcium.

La quantité de durcisseur mise en jeu dépend de la nature chimique de celui-ci et des propriétés que l'on désire conférer au mélange durcissable et au produit durci .

10 La quantité optimale peut être déterminée sans difficulté. Lorsque le durcisseur est une amine on utilise normalement de 0,75 à 1,25 équivalent d'hydrogène aminé par équivalent d'époxyde. Lorsqu'on a recours à des acides polycarboxyliques ou à leurs anhydrides on utilise ordinairement de 0,4 à 1,1

15 équivalent de groupe carboxy ou anhydride par équivalent de groupe époxyde. Lorsqu'on utilise des polyphénols comme durcisseurs on met en jeu de 0,75 à 1,25 groupe hydroxy phénolique par équivalent d'époxyde. Les durcisseurs à action catalytique sont généralement mis en jeu en des quantités de

20 1 à 40 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine époxydique.

Suivant la nature du durcisseur utilisé le durcissement peut être effectué à la température ambiante ou à des températures plus élevées.

25 Si on le désire on peut également effectuer le durcissement en deux étapes, ceci en interrompant le processus de durcissement ou, lorsqu'on utilise un durcisseur pour températures élevées, en ne laissant durcir que partiellement, à des températures peu élevées, le mélange durcissable. Les

30 produits ainsi obtenus sont des précondensats encore fusibles et solubles ("résines du stade B") qui conviennent pour des matières à mouler, des poudres à fritter ou des produits préimprégnés.

Parmi les résines époxydiques qui peuvent être

35 utilisées en mélange avec le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclooctane les meilleurs sont les résines époxydiques cycloaliphatiques, par exemple le dioxyde de vinyl-cyclohexène, le dioxyde de limonène, le dioxyde de dicyclopentadiène, l'oxyde de glycidyle et d'époxy-3,4 dihydro-dicyclopentadiényle,

1'ether bis-(époxy-3,4 dihydrodicyclopentadiénylique) de
 1'éthylène-glycol, 1'époxy-3,4 cyclohexane-carboxylate d'époxy-
 3,4 cyclohexylméthyle et son dérivé diméthylé en 6,6', le
 bis-(époxy-3,4 cyclohexane-carboxylate) de 1'éthylène-glycol,
 5 1'acétal formé à partir de 1'époxy-3,4 cyclohexane-carbaldé-
 hyde et du bis-(hydroxyméthyl)-1,1 époxy-3,4 cyclohexane,
 ainsi que 1'oxyde de bis-(époxy-2,3 cyclopentyle).

Conviennent en outre, pour la préparation de mé-
 langes de résines époxydiques, les esters polyglycidyliques
 10 et poly-(β -méthylglycidyliques) qui peuvent être obtenus par
 réaction d'acides polycarboxyliques avec 1'épichlorhydrine,
 la dichlorhydrine du glycérol ou la β -méthyl-épichlorhydrine,
 en présence d'un alcali. Les esters polyglycidyliques peuvent
 dériver d'acides carboxyliques aliphatiques, tels que 1'acide
 15 oxalique, 1'acide succinique, 1'acide adipique, 1'acide séba-
 cique ou 1'acide linoléique dimérisé ou trimérisé, d'acides
 carboxyliques cyclo-aliphatiques, tels que 1'acide d'hexa-
 hydrophthalique, 1'acide méthyl-4 hexahydrophthalique, 1'acide
 tétrahydrophthalique et 1'acide méthyl-4 tétrahydrophthalique,
 20 ou d'acides carboxyliques aromatiques, tels que 1'acide
 phthalique, 1'acide isophthalique et 1'acide téréphthalique.

Parmi les autres résines époxydiques qui peuvent
 être utilisées avec le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-
 octane figurent notamment les éthers polyglycidyliques et
 25 poly-(β -méthylglycidyliques) qui sont obtenus par réaction
 de composés contenant plus d'un groupe hydroxy alcoolique ou
 phénolique avec 1'épichlorhydrine, la dichlorhydrine du
 glycérol ou la β -méthyl-épichlorhydrine dans des conditions
 alcalines ou en présence d'un catalyseur acide, puis traite-
 30 ment alcalin. Ces éthers polyglycidyliques peuvent dériver
 d'alcools aliphatiques, tels que 1'éthylène-glycol, des poly-
 (oxy-éthylène)-glycols comme par exemple le diéthylène-glycol et
 le triéthylène-glycol, le propylène-glycol, des poly-(oxy-
 propylène)-glycols, le propane-diol-1,3, le butane-diol-1,4,
 35 le pentane-diol-1,5, 1'hexane-diol-1,6, 1'hexane-
 triol-2,4,5, le glycérol, le triméthylol-1,1,1 propane
 et le pentaérythritol, d'alcools cyclo-aliphatiques, tels que
 le quinitol, le bis-(hydroxyméthyl)-1,1 cyclohexène-3, le
 bis-(hydroxy-4 cyclohexyl)-méthane et le bis-(hydroxy-4 cyclo-

hexyl)-2,2 propane, ou d'alcools contenant un noyau aromatique, tel que la N,N-bis-(hydroxy-2 éthyl)-aniline et le bis-(hydroxy-2 éthylamino)-4,4' diphénylméthane. On préfère les éthers polyglycidyliques qui dérivent de composés contenant
5 2 ou plus de 2 groupes hydroxy-phénoliques par molécule, tels que le résorcinol, le pyrocatéchol, l'hydroquinone, le bis-(hydroxy-4 phényl)-méthane, le tétrakis-(hydroxy-4 phényl)-méthane, le tétrakis-(hydroxy-4 phényl)-1,1,2,2 éthane, le dihydroxy-4,4' biphényle, la bis-(hydroxy-4 phényl)-sulfone et, surtout,
10 des résines novolaques phénol-formaldéhyde ou crésol-formaldéhyde, le bis-(hydroxy-4 phényl)-2,2 propane (ou bis-phénol A) et le bis-(dibromo-3,5 hydroxy-4 phényl)-2,2 propane.

Pour préparer les mélanges de résines époxydiques on peut également envisager des composés poly-(N-glycidyliques)
15 obtenus par déshydrochloration de produits de réaction de l'épichlorhydrine et d'amines à au moins 2 atomes d'hydrogène aminés, telles que l'aniline, la n-butylamine, le bis-(amino-4 phényl)-méthane, la bis-(amino-4 phényl)-sulfone et le bis-(méthylamino-4 phényl)-méthane. Comme autres composés poly-
20 (N-glycidyliques) on peut utiliser l'isocyanurate de tri-glycidyle, des dérivés N, N'-diglycidyliques d'alkylène-urées cycliques, telles que l'éthylène-urée et la propylène-1,3 urée, et des dérivés N,N'-diglycidyliques d'hydantoïnes telles que la diméthyl-5,5 hydantoïne.

25 Les mélanges durcissables conformes à l'invention peuvent en outre contenir des plastifiants, tels que le phtalate de dibutyle, le phtalate de dioctyle et le phosphate de tricrésyle, ou des additifs tels que des charges, des agents de renforcement, des colorants, des agents d'écoulement, des
30 ignifugeants et des agents de démoulage. Parmi les diluants, charges et agents de renforcement qui conviennent on citera par exemple l'amiante, l'asphalte, le bitume, les fibres de verre, les fibres textiles, les fibres de carbone ou de bore, le mica, l'alumine, le sulfate de calcium, le dioxyde
35 de titane, la craie, la farine de quartz, la cellulose, le kaolin, la dolomite broyée, la wollastonite, les silices à grande surface spécifique (que l'on trouve dans le commerce sous le nom d'"Aerosil"), l'alumine modifiée par des amines à longues chaînes (que l'on trouve dans le commerce sous le

nom de "Bentone"), le poly-(chlorure de vinyle) pulvérisé, des polyoléfines ou des aminoplastes, des poudres métalliques, telles que la poudre d'aluminium ou la poudre de fer. Des ignifugeants, tels que le trioxyde d'antimoine, peuvent également être ajoutés aux mélanges durcissables.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Sauf indication contraire les parties dont il est question dans ces exemples s'entendent en poids.

10 EXEMPLE 1

Dans un ballon de sulfonation de 350 ml, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'un pH-mètre à électrode et d'une ampoule à brome, on place 20,44 g (0,15 mole) de diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 et 90 ml de chloroforme. On chauffe le mélange à environ 50°C et on y ajoute goutte à goutte, à peu près en 2 h 1/2, 115,71 g (0,31 mole) d'acide perpropionique aqueux à 28%, tout en maintenant le pH à 4,0 au moyen d'une solution de NaOH à 20%.

Cela fait, on conserve le mélange réactionnel à cette température pendant 1 heure, puis on lave la phase organique une fois avec environ 100 ml d'une lessive de soude caustique 1N et plusieurs fois à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium et on la concentre sous pression réduite. On obtient 22,98 g (91,07% de la quantité théorique) d'un liquide incolore qui, d'après les résultats de la chromatographie en phase gazeuse, renferme 76,96% de diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane. On chromatographie 15,0 g du produit brut sur à peu près 100 g de gel de silice : avec un mélange d'éther de pétrole et d'éther au rapport 60:40 on élue 6,35 g du diépoxy pur, qui distille à 52-55°C sous 106,6 Pa.

Spectre infra-rouge (pellicule): 2980-2960, 1470- 1390, 1070 cm^{-1} .

Spectre de RMN (CDCl_3): 1,30 ppm s 6H (méthyl); 1,8-2,0 ppm s large 8H ($-\text{CH}_2-$ dans le cycle); 3,6-3,8 ppm m 2H ($-\text{CH}-$ dans le cycle).

35

Analyse élémentaire: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168,24)

Calculé ; C 71,39%	Trouvé; C 71,7%
H 9,59%	H 9,8%
O 26,41%	O 26,30%.

EXEMPLE 2

Dans un ballon de sulfonation de 200 ml, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'un pH-mètre à électrode et d'une ampoule à brome, on place 10,22 g (0,075 mole) de diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 et 45 ml de chloroforme. On conserve le mélange à 25°C et on y ajoute goutte à goutte en 2 heures 1/2 30,4 g au total (soit 0,16 mole) d'acide peracétique aqueux à 40%, tout en maintenant le pH à 4,0 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20%.

Cela fait, on conserve le mélange à cette température pendant encore 30 minutes, puis on lave la phase organique une fois avec environ 150 ml d'une solution normale d'hydroxyde de sodium et plusieurs fois à l'eau, on la sèche sur sulfate de sodium et on la concentre sous pression réduite.

On obtient 10,32 g (81% de la quantité théorique) d'un liquide incolore, légèrement visqueux, qui, d'après l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, contient 82,63% de diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane. On obtient ce composé à l'état pur par distillation, comme à l'exemple 1.

EXEMPLE 3

Dans un ballon de sulfonation de 100 ml, équipé d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant, d'un pH-mètre à électrode, d'une ampoule à brome et d'un dispositif Dosimat avec Impulsomat (de la société METRON) pour l'addition de NaOH, on place 6,80 g (0,05 mole) de diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 dans 20 ml de chloroforme et 40 ml d'eau. A 22-25°C on ajoute goutte à goutte en 3 heures environ, à un pH déterminé, 20,27 g au total (soit 0,107 mole) d'acide peracétique aqueux à 40%: au cours de cette opération on prélève périodiquement des échantillons que l'on analyse par chromatographie en phase gazeuse. Après la fin de l'addition goutte à goutte, on agite le mélange réactionnel pendant encore 45 minutes, puis on le transvase dans une ampoule à décantation et on extrait la phase aqueuse 3 fois par du chloroforme, après quoi on effectue le même traitement complémentaire qu'à l'exemple 2. Le produit est analysé par chromatographie en phase gazeuse : on constate ainsi que le rendement en

diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane brut varie avec le pH de la façon suivante :

5	pH	rendement
	2	79%
	3	82%
	4	76%
	5	76%

10 EXEMPLES RELATIFS AUX APPLICATIONS

Exemple I

A chaque fois on mélange 100 parties de diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane et 100 parties de diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane avec 10 parties de BF_3 -monoéthylamine
 15 comme durcisseur. Sur chacun des mélanges obtenus on détermine d'une part la réactivité par thermoanalyse différentielle et, d'autre part, la température de transition vitreuse des produits durcis.

a) Thermoanalyse:

20 Pour déterminer la réactivité on a recours à la thermoanalyse différentielle (TAD). On chauffe environ 20 mg du mélange résine-durcisseur à étudier dans un petit creuset d'Al placé dans la chambre de mesure d'un appareil TAD (TA-2000 de la Société METTLER-Instrumente AG, Greifensee CH)
 25 à une vitesse de chauffage de 4°C par minute et on enregistre continuellement la différence de température par rapport à un creuset vide qui est chauffé de la même façon que le premier. Sur la courbe ainsi obtenue on lit, comme grandeurs caractérisant la réactivité, la température du début de la réaction
 30 (T_C), la température correspondant à la plus grande vitesse de réaction ($T_{VR \text{ max}}$) et la température correspondant à la fin de la réaction (T_F). Les résultats des mesures sont données dans le tableau 1.

b) Détermination des températures de transition vitreuse (TTV)

35 On coule 4 g du mélange résine-durcisseur dans un creuset d'Al à parois minces et d'un diamètre d'environ 5 cm et on durcit ce mélange dans ce creuset. Dans le disque ainsi obtenu on prélève un échantillon pour déterminer la température

de transition vitreuse du polymère réticulé, cela par thermoanalyse différentielle. Au point de transformation la chaleur spécifique subit une variation; cette variation se traduit par un point d'inflexion sur la courbe enregistrée par la 5 l'appareil de DTA (TA-200 de la Société METTLER- Instrumente AG, Greifensee CH). La température de transition vitreuse renseigne sur la stabilité dimensionnelle à chaud du polymère obtenu. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

10

T A B L E A U 1

15	Mélange	100 parties de diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane 10 parties de BF ₃ -monoéthylamine	100 parties de diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane 10 parties de BF ₃ -monoéthylamine
20	Thermoanalyse		
	T _C (°C)	74	48
	T _{VR max} (°C)	123	113
	T _F (°C)	239	184
	Durcissement	6 heures à 120°C et 6 heures à 180°C	
25	TTV (°C)	139	88

Exemple II

On mélange 100 parties de diméthyl-1,5 diépoxy-1,2; 5,6 cyclo-octane avec 182 parties d'anhydride phtalique. Sur 30 ce mélange on détermine la réactivité et la température de transition vitreuse (TTV) de l'objet moulé durci, comme décrit à l'exemple I.

Thermoanalyse

35	T _C (°C)	100
	T _{VR max} (°C)	183
	T _F (°C)	267 .

Durcissement: 6 heures à 120°C et 6 heures à 180°C.

TTV (°C) 123.

RE V E N D I C A T I O N S

- 1)- Diépoxyde cyclo-aliphatique, en l'espèce
le diméthyl-1,5 diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane.
- 2)- Procédé de préparation du diméthyl-1,5 diépoxy-
1,2;5,6 cyclo-octane selon la revendication 1, procédé carac-
térisé en ce qu'on époxyde le diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5
5 avec de l'acide peracétique ou perpropionique aqueux, à une
température d'au plus 50°C et à un pH compris entre 1,5 et 5,5.
- 3)- Procédé selon la revendication 2 caractérisé
en ce qu'on utilise une solution aqueuse d'acide peracétique
ou d'acide perpropionique d'une concentration de 20 à 50%.
- 10 4)- Procédé selon l'une des revendications 2 et 3,
caractérisé en ce que le rapport molaire du diméthyl-1,5 cyclo-
octadiène-1,5 à l'acide peracétique ou perpropionique est de
1:2.
- 15 5)- Procédé selon l'une quelconque des revendica-
tions 2 à 4, caractérisé en ce qu'on effectue l'époxydation
du diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 dans l'intervalle de pH
allant de 2 à 4.
- 20 6)- Procédé selon l'une quelconque des revendica-
tions 2 à 5, caractérisé en ce qu'on effectue l'époxydation du
diméthyl-1,5 cyclo-octadiène-1,5 dans l'intervalle de tempé-
rature allant de 0 à 40°C.
- 25 7)- Mélange durcissable contenant du diméthyl-1,5
diépoxy-1,2;5,6 cyclo-octane selon la revendication 1 et un
durcisseur pour résines époxydiques, ainsi qu'éventuellement
encore une autre résine époxydique.