



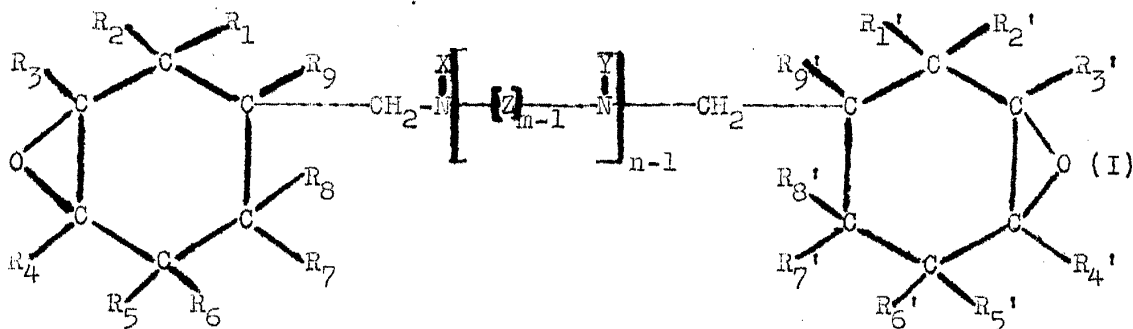
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N 248335

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS EPOXIDICOS QUE CONTIENEN NITROGENO", a favor de la firma suiza CIBA, SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a unos nuevos compuestos epoxídicos que contienen nitrógeno, de fórmula general



en la que $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6',$



248335

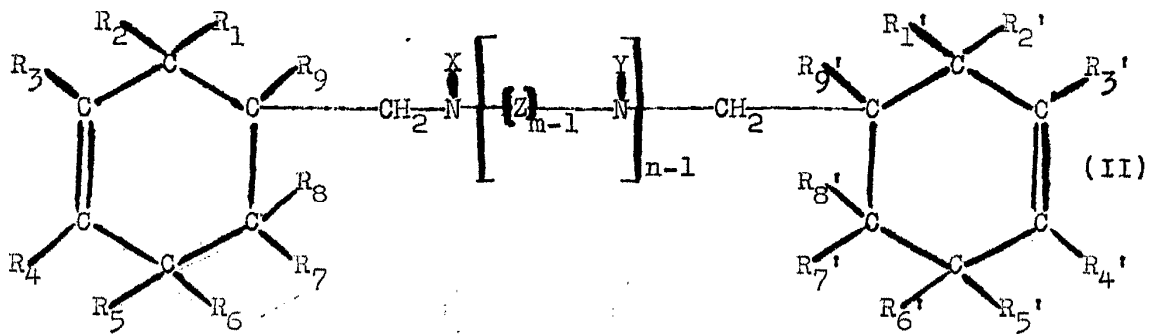
$R_7, R_7', R_8, R_8', R_9$ y R_9' simbolizan substituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, particularmente radicales alkilo inferiores con 1 a 4 átomos de

5. carbono, o átomos de hidrógeno, a cuyo efecto R_1 y R_5 , o bien R_1' y R_5' , juntamente pueden significar asimismo un substituyente bivalente, como un grupo metileno, significando X e Y radicales acilo, carbalcoxi, carbariloxi, carbamini-
lo, cian- o sulfonilo, simbolizando

10. Z un radical orgánico, bivalente, que puede estar interrumpido por grupos funcionales, o por heteroátomos, como átomos de nitrógeno, de oxígeno, o de azufre, particularmente un radical alquileno o fenileno, significando

15. m un número entero por el valor de a lo sumo 2, y
n un pequeño número entero.

Los nuevos compuestos de fórmula (I) son obtenidos según la invención, tratando compuestos de fórmula general

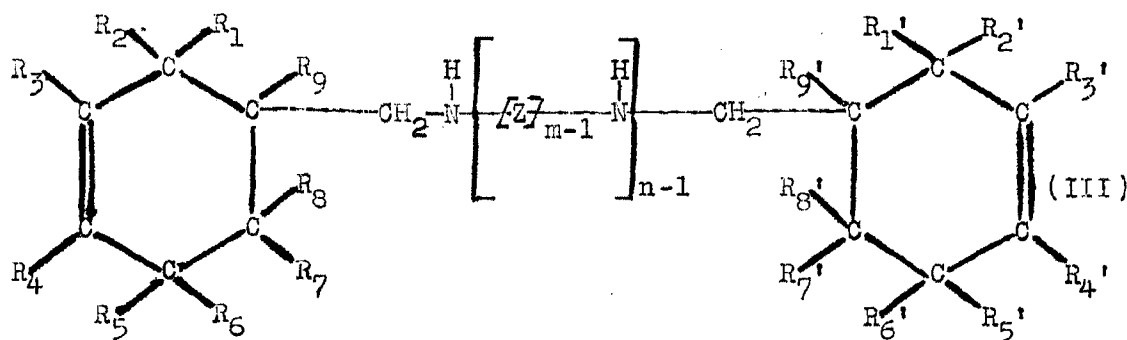


20. en la que $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9', X, Y, Z, m$ y n tienen la significación antes indicada, con medios epoxidantes, como ácido peracético, o ácido perbenzoico.



248335

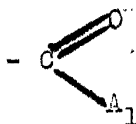
Los compuestos de partida, de fórmula (II), pueden ser obtenidos a su vez, tratando aminas secundarias de fórmula general



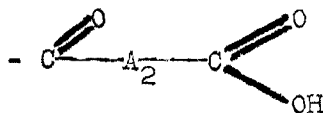
5. en la que $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9', Z, m$ y n tienen la significación indicada en la fórmula (I), con medios que son aptos para introducir un radical acilo, carbalcoxi, carbariloxi, carbaminilo, cian- o sulfonilo.

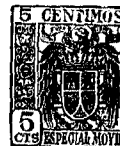
10. Para la introducción del radical acilo entran en consideración, por ejemplo ácidos mono- y dicarboxílicos y sus derivados funcionales, como halogenuros de ácidos y, particularmente anhídridos de ácidos.

El radical acilo, así introducido, puede ser uno de fórmula



15. en la que A_1 significa un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático, o aromático, eventualmente sustituido, o un radical heterocíclico; además puede corresponder, por ejemplo a la fórmula



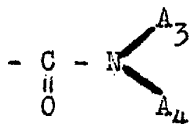


248335

a cuyo efecto A_2 significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático, aromático, o heterocíclico, interrumpido eventualmente por grupos funcionales o heteroátomos.

5. La introducción de un radical carbalcoxi, o bien carbariloxi, puede tener lugar, por ejemplo, mediante ésteres halogenofórmicos. El radical carbalcoxi, o bien carbariloxi puede corresponder, por ejemplo, a la fórmula $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-O-A}_1$ en la que A_1 tiene el mismo significado que en el radical acilo de fórmula $\text{-}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-A}_1$.

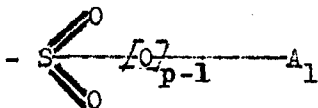
10. Para la introducción del radical carbaminilo se puede partir, por ejemplo, de la urea, o de una urea N-sustituida, a cuyo efecto, bajo disociación de NH_3 , es introduciendo un radical de fórmula



15. a cuyo efecto A_3 y A_4 pueden simbolizar átomos de hidrógeno, o radicales alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos, o heterocíclicos.

La introducción del radical ciano $\text{-C}\equiv\text{N}$ puede tener lugar, por ejemplo, con un halógenocianuro, como bromuro de cianógeno.

20. La introducción de un radical sulfonilo puede tener lugar, por ejemplo, mediante ácido clorosulfónico, ésteres halogenosulfúricos, o ácidos sulfónicos, o bien sus derivados funcionales, como halogenuros de ácido sulfónico. El radical sulfonilo puede corresponder vg. a la fórmula



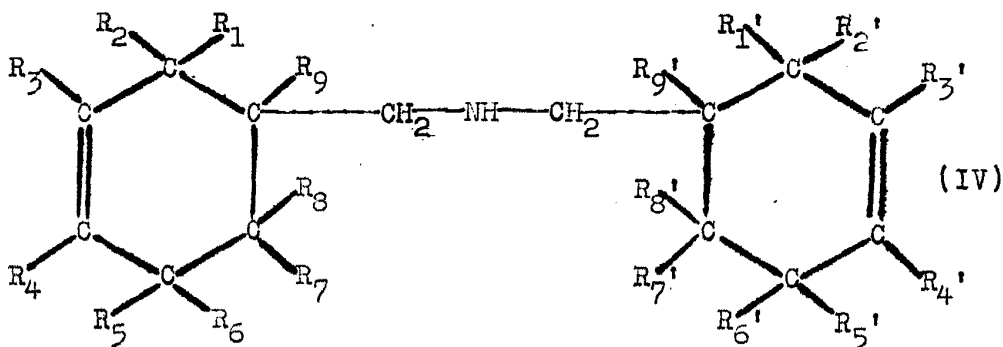


248335

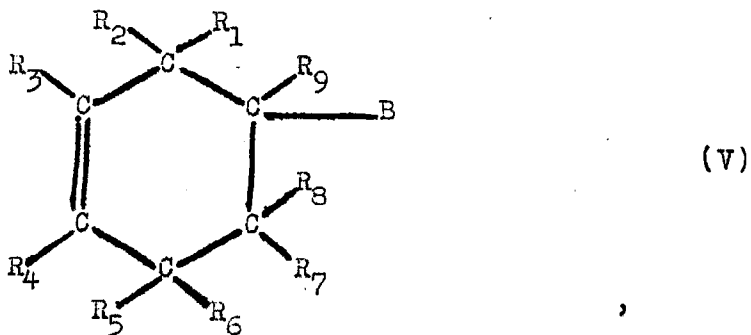
en la que A_1 tiene la misma significación que en el radical acilo de fórmula $-C(=O)-A_1$, significando p un número entero por el valor de 1 o 2.

5. Las aminas secundarias de fórmula (III) son accesibles según métodos diversos.

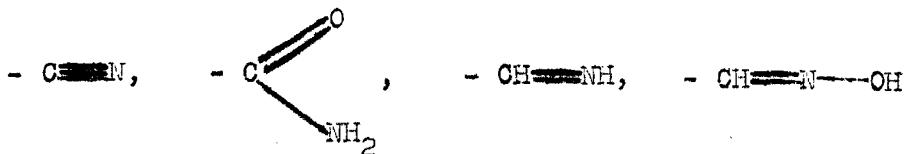
Se puede llegar a monoaminas secundarias de fórmula

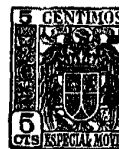


sometiendo compuestos de fórmula

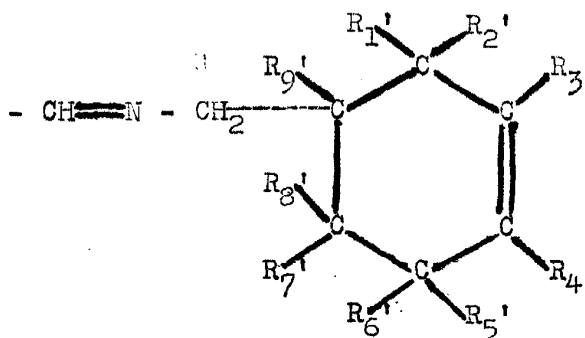


en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ y R_9 tienen el significado antes indicado y B significa un radical monovalente de fórmulas





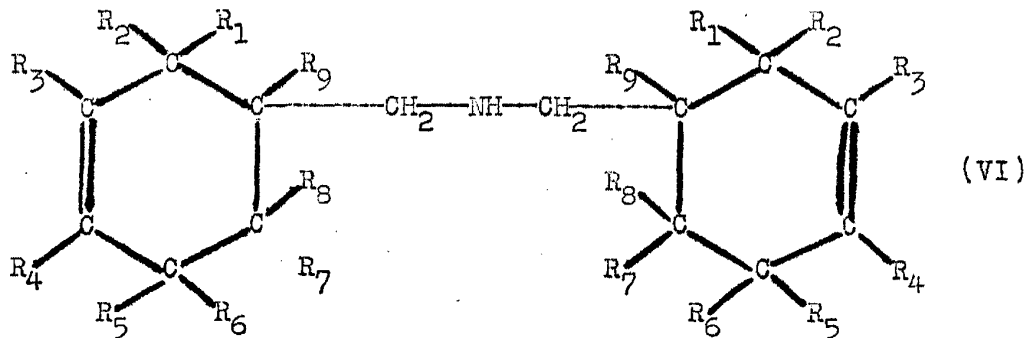
248335



o bien sus componentes de formación, a una hidrogenación, ba jo condiciones que no causan ninguna saturación del enlace doble C = C en el anillo ciclohexénico.

5. Mediante selección apropiada, de los componentes de partida, pueden ser obtenidos compuestos de fórmula (IV) cons tituídos simétricamente, o bien constituídos asimétricamente.

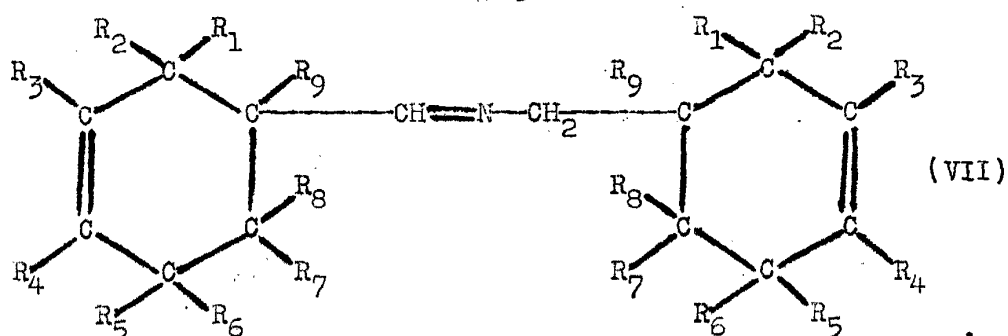
Compuestos constituídos simétricamente de fórmula



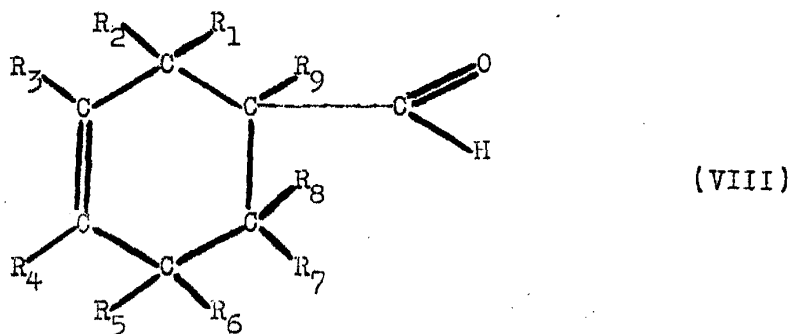
- son obtenidos, por ejemplo, hidrogenando iminas, oximas, ami das de ácidos o, particularmente nitrilos de fórmula (V), o
10. partiendo de una base de Schiff, de fórmula



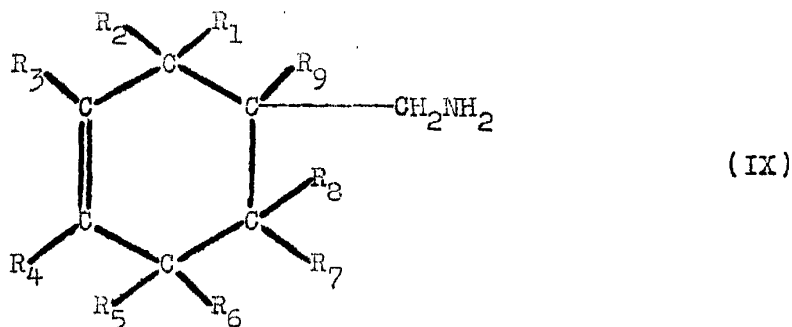
248335



Tales bases de Schiff, a su vez son accesibles, por ejemplo, por condensación bajo condiciones reductoras de 2 moles de un aldehído de fórmula



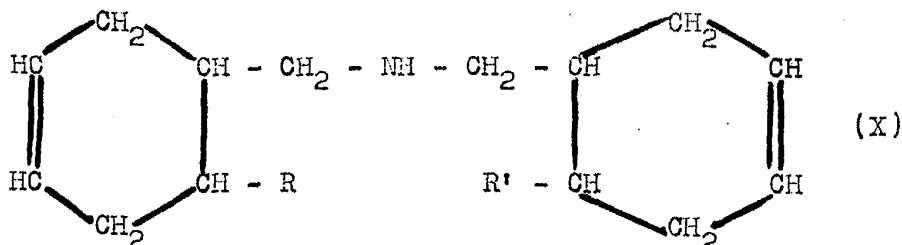
5. con 1 mol de amoníaco. Al efecto se puede llegar, asimismo sin aislamiento de la base de Schiff (VII) obtenida intermedariamente, directamente al compuesto de fórmula (VI), sometiendo una mezcla a base de 2 moles del compuesto de fórmula (VIII) y aproximadamente 1 mol de amoníaco a condiciones hidrogenadoras.
10. Se puede llegar a las bases de Schiff, además transponiendo un mol de una amina de fórmula





con un mol de un aldehído de fórmula (VIII).

Son en particular fácilmente accesibles las aminas secundarias de fórmula



en la que R y R' simbolizan un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo inferior.

5.

Para la preparación de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina se puede partir de Δ^3 -tetrahidrobenczonitrilo que puede ser preparado cómodamente por acumulación de acrilonitrilo a butadieno.

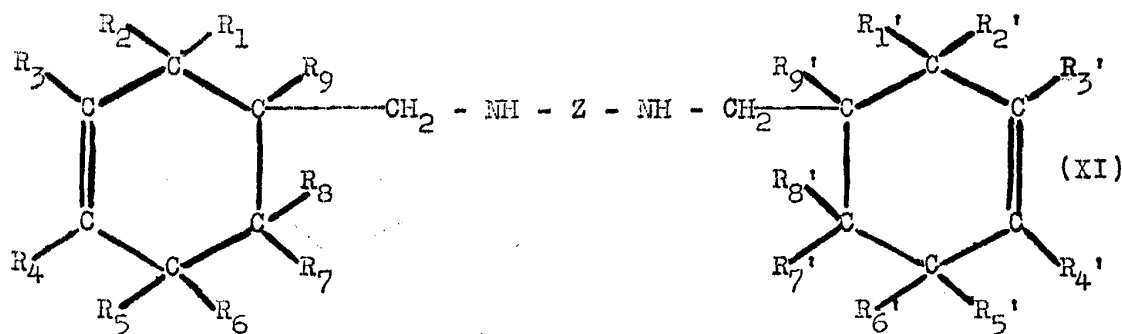
10.

La bis-(6-metil- Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina puede ser preparada, partiendo de amoníaco y 6-metil- Δ^3 -tetrahidrobenczaldehído, a cuyo efecto el compuesto citado en último lugar, otra vez es accesible cómodamente por acumulación de crotonaldehído a butadieno. Accesible cómodamente, además,

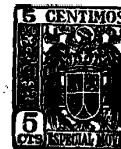
15

es la bis-(1,5-endometilen- Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina.

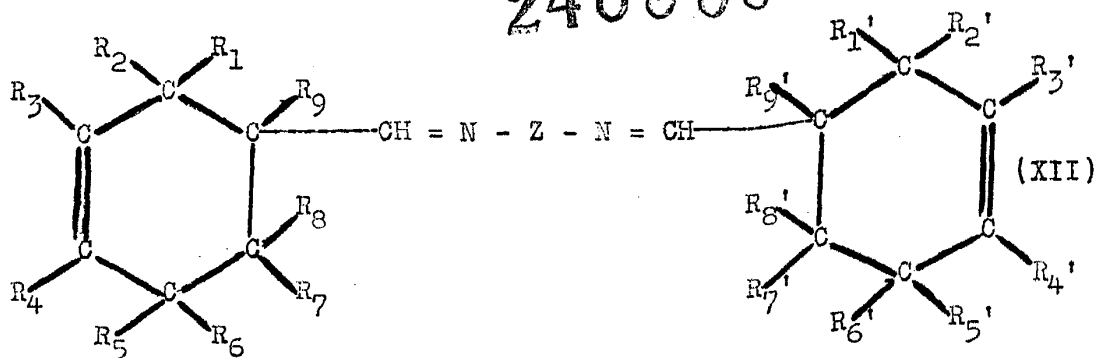
A las diaminas secundarias de fórmula



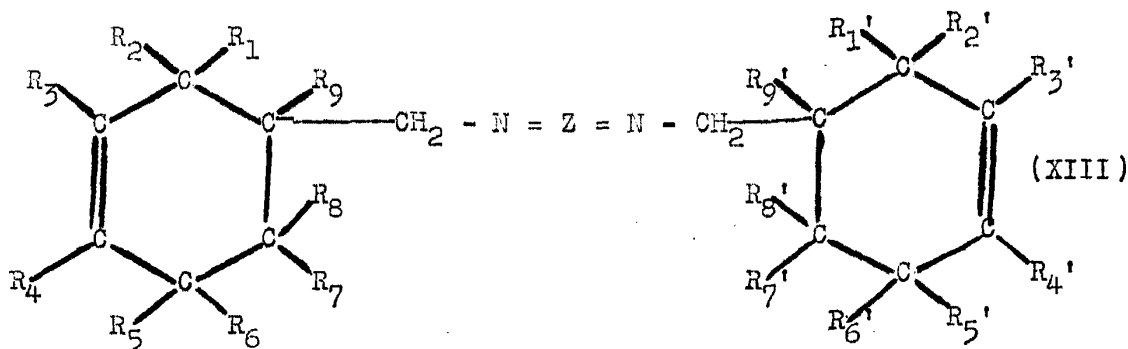
se llega, sometiendo compuestos de fórmula



248335



o compuestos de fórmula



en la que $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9$ y R_9' y Z tienen la significación antes indicada, o bien sus componentes de formación, a una

5. hidrogenación que no causa ninguna saturación de los enlaces dobles $C = C$ en el anillo ciclohexénico.

10. Las bases de Schiff de fórmula (XII) pueden ser obtenidas, por condensación de 2 moles de un aldehído de fórmula (VIII), con 1 mol de una di- o poliamina diprimaria, como por ejemplo etilendiamina, propilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, diaminociclohexano, fenilendiamina, bencidina, p,p'-diaminodifenilmetano, y sulfuro, sulfona u óxido de p,p'-diaminodifenilo.

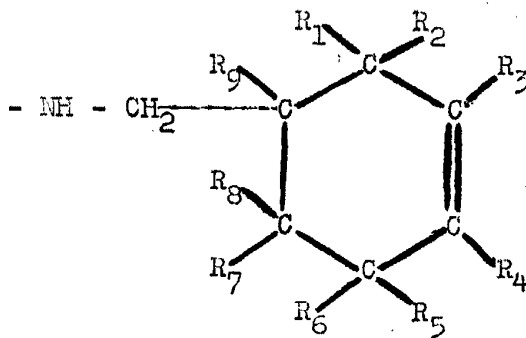
15. Las bases de Schiff de fórmula (XIII) son accesibles



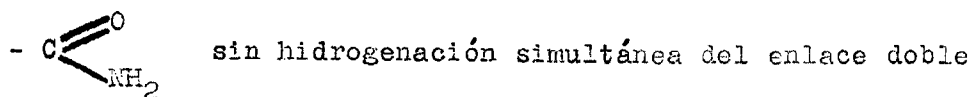
248335

por condensación de dos moles de una amina de fórmula (IX) con un mol de un dialdehído, como por ejemplo glicoxal, malealdehído, succinaldehído, ftalaldehído y tereftalaldehído.

5. Con el empleo de poliaminas con más de dos grupos amino primarios, como 1,2,3-triaminopropano, o triaminobenceno, o bien de polialdehídos con más de dos grupos de aldehído, se obtiene bases de Schiff, o bien aminas de fórmula (XI) obtenidas a base de las mismas por hidrogenación, con más de dos radicales ciclohexeno enlazados a átomos de nitrógeno amínico secundarios, es decir el radical Z en este caso está substituído por ulteriores radicales de fórmula
- 10.



15. La hidrogenación, según el invento, de los compuestos de fórmula (V), (XII), o (XIII), puede tener lugar con arreglo a los métodos de reducción usuales que permiten una hidrogenación de grupos $-C\equiv N$, $-C=N-$, o



$C=C$ en el núcleo ciclohexénico.

20. Tales métodos son, por ejemplo, la reducción con sodio en medio alcohólico, la reducción con hidruro de litio-aluminio.

Para ciertos compuestos, como nitrilo de ciclohexeno, también se presta la hidrogenación catalítica en presencia de



248335

catalizadores, como níquel de Raney o cromita de cobre.

La epoxidación, según el invento, de los enlaces dobles $C = C$ en los anillos ciclohexénicos tiene lugar según métodos usuales, por ejemplo con ayuda de ácido peracético, o ácido perbenzoico.

5. Los nuevos compuestos epoxídicos de fórmula (I), según la invención, reaccionan con los endurecedores usuales para compuestos epoxídicos. Por lo tanto pueden ser interenlazados, o bien endurecidos, mediante adición de tales endurecedores de modo análogo como otros compuestos epoxídicos polifuncionales, o bien resinas epoxídicas. Como endurecedores de esta naturaleza entran en cuenta compuestos básicos o, particularmente, ácidos. Apropriadas son, por ejemplo, aminas o amidas, como aminas alifáticas y aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo mono-, di- y trietilaminas, p-fenilendiamina, etilendiamina, N,N-dietiletilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilamina, dietilamina, trietanolamina, bases de Mannich, piperidina, piperazina, guanidina y derivados de guanidina, como fenildiguanidina, difenilguanidina, diciandiamida, resinas de anilina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, polímeros de aminoestirenos, poliamidas, vg. tales a base de poliaminas alifáticas y ácidos grados insaturados di- o trimerizados, isocianatos, isotiocianatos; fenoles polivalentes, vg. resorcina, hidroquinona, quinona, resinas de fenolaldehído, resinas de fenolaldehído, modificadas por aceite, productos de transposición de alcoholatos o bien fenolatos de aluminio con compuestos que presentan reacción tautómera, del tipo de éster acetoacético, catalizadores de Friedel-Crafts, vg. $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$,
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

-12- 248335



5. BF_3 , y sus complejos con compuestos orgánicos; ácido fosfórico. Preferentemente, se utilizan como endurecedores ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico, o sus mezclas; anhídrido maleico o succínico, eventualmente junto con aceleradores como aminas terciarias.

10. El término "endurecer", tal como se utiliza aquí, significa la transformación de los compuestos epoxidados, antes indicados, en resinas insolubles e infusibles.

15. Los nuevos compuestos epoxídicos, o bien las mezclas de los mismos con endurecedores, pueden ser mezclados antes del endurecimiento en cualquier fase, con cargas, emolientes, materias colorantes, etc. Como alargadores y cargas pueden utilizarse, por ejemplo, asfalto, betún, fibras de vidrio, mica, harina de cuarzo, celulosa, caolín, ácido silícico finamente dispersado (AEROSIL), o polvo metálico.

20. Los compuestos epoxídicos según la invención, o bien sus mezclas con endurecedores, pueden servir en estado no cargado, o cargado, así como en solución o emulsión, como medios textiles auxiliares, resinas de laminación, lacas, medios de pintura, resinas de inmersión, resinas de colada, masas prensadas, masas de extensión, carga y empastado, aglutinantes, y similares, o bien para la preparación de tales medios.

25. En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso y las temperaturas están indicadas en grados Celsius.



248335

E J E M P L O 1

a) La preparación de la bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina

922 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzocitrilo son hidrogenadas en autoclave agitador a 131 - 132° y a presión inicial de 140 ats en presencia de 40 partes de cromita de cobre. Después de la absorción de 398800 partes en volumen de hidrógeno (condiciones normales) es interrumpida la reducción. El catalizador es separado por filtración y el filtrado es destilado. Además de una primera fracción que contiene Δ^3 -tetrahidrobencilamina destilan a 162 - 164°/14 mm de Hg 580 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina, $n_D^{20} = 1,5059$.

b) Una solución de 229 partes de Δ^3 -tetrahidrobencilamina en 750 partes en volumen de benceno es mezclada con 227 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído en 750 partes en volumen de benceno, a cuyo efecto se presenta inmediatamente calentamiento y segregación de agua. La mezcla es calentada a ebullición y deshidratada en un equipo de aparatos de destilación de circulación, como está descrito en el artículo de H. Batzer y colaboradores en "Makromolekulare Chemie", 7, (1951), páginas 84 a 85. El disolvente es evaporado y el residuo destilado al vacío a 11 mm de Hg. A 147° destilan 382 partes (92% del teórico) de base de Schiff.

51,0 partes de la base de Schiff antes descrita son disueltas en 188 partes de alcohol absoluto y mezcladas en el transcurso de 30 minutos con un total de 23,3 partes de sodio en trozos de 3 a 4 g. A continuación la mezcla es hervida al reflujo hasta la disolución completa del sodio. La masa otra vez enfriada es vertida sobre 500 partes de agua helada. El aceite segregado es separado, mezclado con 160



248335

- partes en volumen de ácido sulfúrico 2-n y destilado con vapor de agua, hasta que estén condensadas 2000 partes de agua. El destilado es desechado. La mezcla es alcalinizada con lejía de sosa fuerte y extraída con éter. Después del secado sobre sulfato sódico es evaporado y el extracto destilado a 11 mm de Hg. A 152 - 157° destilan 42,8 partes (84% del teórico) de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina.
5. c) 54 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído son disueltas en 170 partes en volumen de metanol y mezcladas con 7,7 partes de cloruro amónico en 25 partes de agua y 26 partes en volumen de amoníaco al 25%, a cuyo efecto la mezcla se calienta y se separa un precipitado. En presencia de 13 partes de níquel de Raney es hidrogenado a 56 - 65° y 70 a 120 atmósferas de hidrógeno hasta la absorción de la cantidad teórica. El catalizador es separado por filtración. Después de la expulsión del disolvente el residuo es recogido en 500 partes en volumen de éter y sacudido con dos veces 200 partes en volumen de ácido sulfúrico 2-n. Las soluciones ácidas acuosas son copuladas, alcalinizadas con lejía de sosa concentrada y extraídas con dos veces 250 partes en volumen de éter. El extracto etéreo es secado sobre sulfato sódico, evaporado y destilado a 14 mm de Hg. A 60 - 70° se pasan 19 partes de Δ^3 -tetrahidrobencilamina (35% del teórico) y a 141 - 156°, 24 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina (47%).
10. 15. 20. 25.

N,N-bis-(tetrahidrobencil)-formamida

- 102,5 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina son hervidas en un equipo de aparatos de destilación de circulación cargado con sulfato sódico, con 300 partes en volumen de benceno y 55 partes de ácido fórmico al 85% hasta que el des
- 30.



248335

tilado va saliendo claramente. El disolvente y el ácido fórmico en exceso son evaporados al vacío de trompa de agua, y el residuo es destilado a 0,2 mm de Hg. Se obtienen 106 partes (91% del teórico) de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-formamida del punto de ebullición 141°. $n_D^{20} = 1,5218$.

5.

Análisis: $C_{15}H_{23}ON$

calculado : C 77,20% H 9,94%

encontrado: C 77,10% H 9,94%

N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-formamida

93 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-formamida son disueltas en 400 partes en volumen de benceno. Después de la adición de 20 partes de acetato sódico anhidro son adicionadas a gotas dentro de 31 minutos 180 partes de ácido peracético al 42%. Mediante enfriamiento exterior la temperatura es mantenida a 29°. Al cabo de 30 minutos ulteriores a 29° ha quedado consumido el 94% teórico del ácido peracético. La fase acuosa inferior es separada y el benceno es lavado con

10.

15.

tres veces 200 partes de agua, 200 partes de sosa 2-n y 50 partes de solución de fosfato monosódico. Las porciones acuosas son extraídas con dos veces 300 partes de benceno. Los extractos reunidos son secados sobre sulfato sódico y entonces evaporados. Después del secado al alto vacío a 60 - 70° son obtenidas 89 partes de epóxido. El producto cristaliza después de algún reposo.

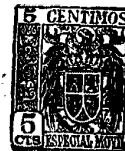
20.

Contenido en epóxido: 6,8 equivalentes/kg (90% del teórico).

45,0 partes de N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-formamida son mezcladas a 80° con 50,5 partes de anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico. La mezcla es vertida en un mol de colada a base de aluminio. Después de unas 2 horas a 110° se presenta gelificación. La pieza de colada es endure

25.

248335



cida durante 15 horas a 110°, 23 horas a 150° y 13 horas a 200°. Presenta las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la flexión por choque: 8,53 cmkg/cm²
Estabilidad de forma según Martens: 149°

5. EJEMPLO 2

N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-acetamida

A 102,5 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina son adicionadas a gotas bajo agitación 75 partes de anhídrido acético. La mezcla se calienta hasta 150°. Al cabo de 30 minutos a 140° son separados, mediante destilación al vacío de trompa de agua, el ácido acético formado y el anhídrido acético en exceso. El residuo da en la destilación 117,9 partes (95% del teórico) de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-acetamida del punto de ebullición 134 a 136°/0,05 mm de Hg.

15. Análisis: C₁₆H₂₅ON

Calculado : 77,68% H 10,19%

Encontrado : 77,56% H 10,19%

N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-acetamida

102 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina son mezcladas con 400 partes en volumen de benceno. Seguidamente y dentro de 14 minutos se adiciona a gotas bajo agitación, y enfriamiento mediante hielo, 51 partes de anhídrido acético. La temperatura va subiendo hasta 25°. Después de la adición de 30 partes de acetato sódico anhidro se añaden, bajo agitación, dentro de 40 minutos por porciones 230 partes de ácido peracético al 42%. La temperatura es mantenida mediante enfriamiento por hielo a 29°. A continuación se retira el enfriamiento, dejando reaccionar otra vez durante 38 minutos a 29°. Al cabo de este tiempo han quedado consumidos el 90% del teórico en ácido peracético. La capa acuosa es separada

248335



- y el benceno es lavado con tres veces 500 partes en volumen de agua, 400 partes en volumen de sosa 2-n, y 50 partes en volumen de fosfato monosódico. Las porciones acuosas son extraídas con 500 partes en volumen de benceno. Los extractos
5. suministran al evaporar juntamente, 95 partes de una resina viscosa que contiene 6,33 equivalentes epoxídicos por kg (89% del teórico).

Ensayo de endurecimiento

- 39 partes de anhídrido ftálico fundido son mezcladas a unos 110° con 47,5 partes de N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-acetamida, la mezcla es cargada en un molde de colada a base de aluminio y endurecida durante 45 horas a 150°. El cuerpo de colada presenta las propiedades físicas siguientes:
- 10.

15. Resistencia a la flexión 6,03 kg/cm²
Resistencia a la flexión por choque 5,84 cmkg/cm²
Resistencia al calor según Martens (DIN) 190°.

EJEMPLO 3

N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-n-toluensulfonamida

20. Se adiciona a gotas la solución de 191 partes de cloruro de ácido p-toluen-sulfónico en 500 partes en volumen de cloruro de etileno a la mezcla de 205 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina en 300 partes en volumen de cloruro de etileno y 500 partes en volumen de lejía de sosa 2-n, bajo
25. buena agitación. Por enfriamiento, mediante hielo, es mantenida la temperatura a 10°. Al cabo de 2 horas a temperatura ambiente, es separada la capa acuosa y extraída con 200 partes en volumen de cloruro de etileno. Los extractos son lavados con dos veces 100 partes en volumen de lejía de sosa
30. 0,5-n, lavados sobre sulfato sódico y evaporados al vacío.

248335



Se obtiene 358,2 partes (99,7% del teórico) de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-p-toluensulfonamida del punto de fusión 87 a 89,5°.

5. Después de cristalización de metanol, repetidas 3 veces, se obtiene un preparado del punto de fusión 95 a 96°.

Análisis: $C_{21}H_{29}O_2NS$
calculado : C 70,16% H 8,13% S 8,92%
encontrado : C 70,14% H 8,40% S 8,84%

N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-p-toluensulfonamida

358 partes de la p-toluensulfonamida son disueltas en 1500 partes en volumen de cloruro de etileno y mezcladas con 50 partes de acetato sódico anhidro. Dentro de 45 minutos, se añade a gotas bajo agitación y enfriamiento con hielo a 30°, 450 partes de ácido peracético al 42%. La mezcla en man-
10. tenida a 30° durante 75 minutos mediante enfriamiento ocasional. Al cabo de este lapso de tiempo han quedado consumidos el 97% del teórico en ácido peracético. La solución es lava-
15. da con tres veces 500 partes en volumen de agua, y con dos veces 200 partes en volumen de sosa 2-n, secada sobre sulfato sódico, y entonces evaporada. Se obtienen 375 partes de epóxido cristalizado. El producto presenta un contenido epoxídico de 4,72 equivalente epoxídicos por kg (=92,3% del teórico).
20. co).

Para el análisis es cristalizada una preparación tres veces de metanol - punto de fusión 131 - 132°.

$C_{21}H_{29}O_4NS$
calculado : C 64,42% H 7,46% O 16,35%
encontrado : C 64,67% H 7,66% O 16,02%

Cuerpo de colada:

25. 56 partes de epóxido fundido son mezcladas a unos 130°



248325

con 32 partes de anhídrido ftálico y cargadas en un molde de aluminio. Después de 43 minutos a 150° gelifica la mezcla. El cuerpo de colada es endurecido durante 45 horas a 150°. Presenta la siguiente estabilidad de forma según Martens (DIN):

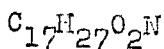
5. 138°.

E J E M P L O 4

N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-uretano

- 102,5 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina son disueltas en 400 partes en volumen de cloruro de etileno y mezcladas con 250 partes en volumen de sosa 2-n. Bajo buena agitación y enfriamiento se adiciona a gotas a 5 - 7° dentro de 30 minutos 56 partes de etiléster clorofórmico. Entonces se deja calentarse bajo agitación a temperatura ambiente. El cloruro de etileno es separado y la capa acuosa que presenta un pH = 6, es extraída con 250 partes en volumen de cloruro de etileno. Los extractos son copulados, secados sobre sulfato sódico y evaporados. El residuo da en la destilación 119,5 partes (86% del teórico) de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-uretano de punto de ebullición 131 a 136° (0,02 mm de Hg); $n_D^{20} = 1,5006$.

Análisis:



calculado : C 73,60% H 9,81% N 5,05%

encontrado : C 73,6% H 9,7% N 5,2%

N,N-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-uretano

- 108 partes de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-uretano son disueltas en 500 partes en volumen de benceno y mezcladas con 20 partes de acetato sódico. Entonces se adiciona a gotas bajo enfriamiento y agitación, dentro de 30 minutos a 30°, 200 partes de ácido peracético al 42%, manteniendo otra vez durante 2 horas a 30°. Después de este tiempo ha quedado con



20 248335

sumido el 97% del teórico en ácido peracético.

La solución bencénica es lavada con tres veces 150 partes de agua helada y 2 veces 150 partes en volumen de solución de sosa diluída. Las porciones acuosas son extraídas con 250 partes en volumen de benceno. Los extractos reunidos son secados sobre sulfato sódico y evaporados. Se obtiene una resina clara como el agua con un contenido epoxídico de 5,67 equivalente/kg (87,7% del teórico).

5.

EJEMPLO 5

10. N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-cianamida

102,5 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-amina son disueltas en 400 partes en volumen de cloruro de etileno y recubiertas de una capa a base de 250 partes en volumen de solución de sosa 2-n. Bajo buena agitación y enfriamiento se adiciona a gotas a $-2 - +2^{\circ}$, dentro de 15 minutos, 54 partes de bromuro de cianógeno, disuelto en 200 partes en volumen de cloruro de etileno. Entonces se deja calentar bajo agitación continua a temperatura ambiente. La capa acuosa entonces presenta un pH = 6.

15.

20.

El cloruro de etileno es separado y el agua es extraída con 200 partes en volumen de cloruro de etileno. Los extractos son copulados, secados sobre sulfato sódico, evaporados y destilados. A $144 - 148^{\circ} / 0,04$ mm de Hg se pasan 97,3 partes (85% del teórico) de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-cianamida. $n_D^{20} = 1,5157$.

25.

Análisis: $C_{15}H_{22}N_2$

calculado : C 78,21 H 9,63% N 12,16%

encontrado : C 78,07 H 9,83% N 11,91%

N,N-bis-(Δ^3 -epoxihexahidrobencil)-cianamida

85,0 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-cianamida



248335

- son disueltas en 300 partes en volumen de benceno. Después de la adición de 20 partes de acetato sódico son adicionadas por porciones bajo enfriamiento y agitación a 30°, dentro de 33 minutos, 190 partes de ácido peracético al 42%. Posteriormente, después de 60 minutos a 30 - 28° ha quedado consumido un 96% del teórico del ácido peracético. El benceno es lavado con tres veces 100 partes en volumen de agua y dos veces 100 partes en volumen de solución de sosa. Las porciones acuosas son extraídas con 250 partes en volumen de benceno.
5. Los extractos copulados dan al evaporar 77,0 partes (80% del teórico) de una resina clara como el agua con un contenido epoxídico de 6,76 equivalentes/kg (88,6% del teórico).

E J E M P L O 6

Di-base de Schiff partiendo de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído y etilendiamina

15. 31 partes de etilendiamina son mezcladas en 200 partes en volumen de benceno con 118 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído al 93%. La mezcla segrega inmediatamente agua. Es calentada a ebullición y deshidratada en un conjunto de aparatos de destilación de circulación. La solución es evaporada y el residuo es destilado al alto vacío. A 117 - 126° y 0,01 mm de Hg son obtenidas 107 partes (88% del teórico) de di-base de Schiff $n_D^{20} = 1,5177$.
- 20.

análisis: $C_{16}H_{24}N_2$

calculado : C 78,63% H 9,90% N 11,46%

encontrado : C 78,84% H 10,19% N 11,14%

25. N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-etilendiamina

122 partes de la di-base de Schiff, antes descrita, son disueltas en 800 partes de alcohol absoluto y mezcladas por porciones con un total de 92 partes de sodio, a cuyo efec

- 22-248335



to llega a hervir la mezcla. Hacia el final de la reacción son adicionadas otra vez 100 partes de alcohol, hirviendo hasta la disolución completa del sodio. Después del enfriamiento son añadidas 1750 partes de agua, el aceite segregado es separado y las porciones acuosas son extraídas dos veces con 250 partes en volumen de benceno. El extracto es copulado con el aceite, secado sobre sulfato sódico y evaporado.

- 5.

En la destilación del residuo al alto vacío (0,05 a 0,08 mm de Hg) son obtenidas 102 partes mm (82% del teórico) de N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-etilendiamina del punto de ebullición 132 a 142°. $n_D^{20} = 1,5092$.

- 10.

Análisis: $C_{16}H_{28}N_2$

calculado : C 77,36% H 11,36% N 11,28%

encontrado : C 77,46% H 11,26% N 11,40% .

N,N'-diacetil-N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-etilendiamina

99 partes de N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-etilendiamina son mezcladas bajo enfriamiento con 90 partes de anhídrido acético. Después de expulsado al vacío de trompa de agua el ácido acético formado, es destilado el residuo al alto vacío. A unos 200° (0,07 mm de Hg) se pasan 102 partes de un líquido extraordinariamente viscoso que cristaliza paulatinamente al estar en reposo durante un tiempo prolongado.

- 15.
- 20.

Análisis: $C_{20}H_{32}O_2N_2$

calculado : N 8,43%

encontrado : N 8,53% .

N,N'-diacetil-N,N'-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-etilendiamina

- 25.
- 33 partes del producto anterior son disueltas en 200 partes en volumen de benceno. A unos 20°, se adiciona a gotas, 840 partes en volumen de solución bencénica de ácido pe

248335

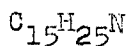


- racótico que contiene 19 partes de ácido peracético. La mezcla es calentada paulatinamente a 27°, siendo lavada al cabo de 7 horas con dos veces 200 partes en volumen de sosa 1-n helada y entonces con 200 partes en volumen de solución saturada de sal común. Después del secado sobre sulfato sódico es eliminado el disolvente por evaporación.
5. La resina epoxídica obtenida (25 partes) puede ser recristalizada de tetracloruro de carbono, bajo enfriamiento. Punto de fusión 128 a 129°.
10. Puede ser endurecida del modo siguiente en una pieza de colada fundidas, bien mezcladas y vertidas en un molde: 2,33 partes de la resina epoxídica, 1,26 partes de anhídrido ftálico y 0,05 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-metil—
—amina como acelerador de endurecimiento. Al cabo de 15 minutos a 150° ha quedado gelificada la masa y completamente endurecida después de 30 minutos ulteriores.
15. La bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-metil-amina, utilizada como acelerador de endurecimiento puede ser obtenida de la manera siguiente: 51 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-
—amina son disueltas bajo enfriamiento con hielo en 32 partes de ácido fórmico al 90%. El conjunto es mezclado con 24 partes de formaldehído al 36,6% y calentado a 50°, a cuyo efecto se manifiesta durante 20 minutos una intensa generación gaseosa. Seguidamente es mantenida la solución aún durante 14 horas a 100°. Después de la adición de 200 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n se destila con vapor de agua hasta que se hayan pasado 2000 partes de agua. La mezcla es alcalinizada con 100 partes en volumen de lejía de sosa concentrada y extraída con tres veces 500 partes de éter. Una vez secada la solución etérea sobre carbonato potásico anhi-
- 20.
- 25.
- 30.



24- 248335

dro, es expulsado el disolvente y destilado el residuo a 11 mm de Hg. A 147 - 159° destilan 46 partes de bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-metil-amina. El análisis del destilado da los siguientes valores de combustión



calculado : C 82,13% H 11,49% N 6,38%

encontrado : C 82,21% H 11,59% N 6,53% .

5. E J E M P L O 7

Di-base de Schiff a base de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído y hexametildiamina

58 partes de hexametildiamina son mezcladas en 200 partes en volumen de benceno con 118 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído al 93%. El agua segregada es eliminada en un equipo de aparatos de destilación de circulación. Después de la expulsión del disolvente es destilado el residuo a 154 - 159° (0,05 mm de Hg). Rendimiento: 144 partes (96% del teórico), $n_D^{20} = 1,5074$.

15. Análisis: $C_{20}H_{32}N_2$

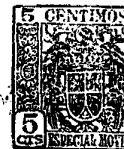
calculado : C 79,94% H 10,74% N 9,32%

encontrado : C 79,55% H 10,82% N 9,48% .

N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexametildiamina

525 partes de la base de Schiff, antes descrita, son mezcladas con 3800 partes en volumen de alcohol absoluto. A ello se añade paulatinamente bajo agitación, en trozos aproximadamente 4 g, 325 partes de sodio metálico, a cuyo efecto la mezcla se calienta a ebullición. Hacia el final de la reacción es hervido bajo reflujo hasta la disolución completa del sodio. Después del enfriamiento son adicionadas 4000 partes de agua, el aceite segregado es separado y la porción acuosa es extraída con dos veces 500 partes en volumen de ben

248335



- ceno. El extracto es copulado con el aceite y deshidratado en un equipo de aparatos de destilación de circulación. Entonces es separado el benceno por evaporación y el residuo remanente es destilado, obteniéndose al efecto a 150 - 160°
5. (0,05 mm de Hg) 440 partes de la N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexametildendiamina. $n_D^{20} = 1,5032$.
- Análisis: $C_{20}H_{36}N_2$
- calculado : C 78,88% H 11,92% N 9,20%
- encontrado : C 78,55% H 11,90% N 9,27%
- N,N'-diacetil-N,N'-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-hexametildendiamina
10. 430 partes de N,N'-bis-(tetrahidrobencil)-hexametildendiamina son disueltas en 2000 partes en volumen de benceno. Se añade a ello a gotas 289 partes de anhídrido acético, a cuyo efecto la temperatura es mantenida por enfriamiento con hielo a 15 - 38°. Seguidamente se mezcla con 60 partes de acetato sódico anhidro, agregando por porciones en el transcurso de 42 minutos 600 partes de ácido peracético al 42%. La temperatura es mantenida por enfriamiento a 30°. Al cabo de dos horas ulteriores a 32°, es lavado el benceno con tres veces 500 partes en volumen de agua, tres veces 500 partes en volumen de solución de sosa 2-n, y finalmente con 50 partes en volumen de solución de fosfato monosódico 1-n. Las porciones acuosas son extraídas con 750 partes en volumen de benceno. Los extractos son copulados, secados sobre sulfato sódico y evaporados. Se obtienen 478 partes de producto que
15. contienen 4,26 equivalentes epoxídicos por kg (89,5% del teórico).
- 20.
- 25.

La elaboración de un cuerpo de colada

46,6 partes de epóxido son mezcladas a 95° con 30,2

26- 248335



partes de anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico y cargadas en un molde de colada a base de aluminio. La mezcla gelifica al cabo de 155 minutos a 150°. Después de un endurecimiento de 40 horas a 150° el cuerpo de colada presenta las siguientes propiedades mecánicas:

- 5.
- | | |
|-------------------------------------|----------------------------|
| Resistencia a la flexión a 50° | 11,39 kg/mm ² |
| Resistencia a la flexión por choque | 12,27 cmkg/cm ² |

E J E M P L O 8

N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexameten-di-uretano

10. 61 partes de N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexametilendiamina son disueltas en 200 partes en volumen de cloruro de etileno y recubiertas de una capa de 250 partes en volumen de solución de sosa 2-n. Bajo buena agitación son adicionadas a gotas a 0 - 10° 50 partes de etiléter clorofórmico, a cuyo efecto se origina una precipitación. Después de que, una vez terminada la adición del éster clorofórmico, se haya agitado aún durante una hora, son añadidas 1000 partes en volumen de éster acético, siendo separada la capa acuosa.
15. La solución es lavada cada vez con 100 partes de sosa 2-n y solución saturada de sal común, secada sobre sulfato sódico y evaporada. Del residuo son obtenidas, mediante destilación a unos 200° (0,04 mm de Hg), 66 partes de N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexameten-di-uretano.
- 20.

Análisis: $C_{26}H_{44}O_4N_2$

calculado : C 69,60% H 9,89% N 6,24%

encontrado : C 69,1 % H 9,8 % N 6,5 %

25. N,N'-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-hexameten-diuretano

57,5 partes de N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-hexameten-diuretano son disueltas en 300 partes en volumen de benceno. Se adiciona, bajo agitación y enfriamiento en pre-



248335

- sencia de 5 partes de acetato sódico, 60 partes de ácido peracético al 42% dentro de 13 minutos, dejando reaccionar aún durante una hora a 30°. Al cabo de este tiempo han quedado consumidos 81% del teórico de ácido peracético. La fase orgánica es lavada con tres veces 100 partes en volumen de agua helada y dos veces 100 partes de solución de sosa diluída. Las porciones acuosas son extraídas con 250 partes en volumen de benceno. Los extractos reunidos suministran después del secado y evaporación 54,2 partes de diepóxido con un contenido en epóxido de 3,85 equivalentes epoxídicos por kg.
5. La fase orgánica es lavada con tres veces 100 partes en volumen de agua helada y dos veces 100 partes de solución de sosa diluída. Las porciones acuosas son extraídas con 250 partes en volumen de benceno. Los extractos reunidos suministran después del secado y evaporación 54,2 partes de diepóxido con un contenido en epóxido de 3,85 equivalentes epoxídicos por kg.
- 10.

E J E M P L O 9

Di-base de Schiff a base de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído y fenilendiamina

- 108 partes de p-fenilendiamina son mezcladas en 500 partes en volumen de benceno con 238 partes de Δ^3 -tetrahidrobenzaldehído al 93%, y deshidratadas en un conjunto de aparatos de destilación de circulación. Entonces es separado por destilación el benceno y el residuo es destilado a 0,03 mm de Hg y unos 200°. Rendimiento: 241 partes (82% del teórico). El producto se solidifica al enfriar.
- 15.
- 20.

N,N'-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-p-fenilendiamina

- 73 partes de la di-base de Schiff antes descrita son disueltas en 500 partes en volumen de alcohol absoluto. En la solución son incorporadas paulatinamente 46 partes de sodio. Entonces se adiciona otra vez 200 partes en volumen de alcohol absoluto, hirviendo hasta la disolución completa del sodio. El producto se segrega durante la reacción en forma de gotitas. Después del enfriamiento se añade 500 partes en volumen de benceno y 2000 partes de agua. La capa acuosa es separada. La fase orgánica es evaporada, y el residuo es deg
- 25.
- 30.



248335

tilado a 0,05 mm de Hg y unos 200°, a cuyo efecto son obteni-
das 56 partes de N,N'-bis-(3-tetrahidrobencil)-p-fenilen-
diamina que cristaliza inmediatamente. El producto puede ser
cristalizado de ciclohexano. Punto de fusión 96°.

- 5. Análisis: C₂₀H₂₈N₂
 - calculado : C 81,03% H 9,52% N 9,45%
 - encontrado : C 81,19% H 9,62% N 9,27%

N,N'-diacetil-N,N'-bis-(3,4-epoxihexahidrobencil)-p-fenilen-
diamina

50,3 partes de N,N'-bis-(tetrahidrobencil)-p-fenilen
diamina son disueltas en 300 partes en volumen de benceno.

- 10. Entonces son incorporadas 35,0 partes de anhídrido acético,
hirviendo la mezcla durante 15 minutos. Se enfría a 30°, se
adicionan 10 partes de acetato sódico y se epoxida durante
40 minutos a 30 - 35° con 75 partes de ácido peracético al
42%. El producto es elaborado ulteriormente del modo descri-
to en los ejemplos precedentes. Se obtienen 63,4 partes de
producto que cristaliza con un contenido en epóxido de 3,36
equivalentes por kg.

E J E M P L O 10

N,N-bis-(3-tetrahidrobencil)-estearamida

- 20. Se adicionan a gotas 152 partes de cloruro de ácido
esteárico a la mezcla bien agitada de 102,5 partes de N,N'-
bis-(3-tetrahidrobencil)-amina en 400 partes en volumen
de cloruro de etileno y 53 partes de sodio anhídrido, disuelta
en 400 partes en volumen de agua, a 7 - 13° dentro de 27 mi-
nutos. Se agita todavía durante tres horas ulteriores a tem-
peratura ambiente. La fase acuosa presenta un pH = 7. La
fase inferior (cloruro de etileno) es separada, lavada con
dos veces 200 partes en volumen de ácido nítrico 2-n y 100



248335

partes en volumen de solución de bicarbonato potásico 2-n, secada sobre sulfato sódico y evaporada. El producto (236 partes, 100% del teórico) cristaliza parcialmente.

N,N-bis-(3,4-epoxi-hexahidrobencil)-estearamida

5. 100 partes de N,N-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencil)-estearamida son disueltas en 500 partes en volumen de benceno. Además, se adiciona bajo agitación 11 partes de acetato sódico anhidro, y por porciones dentro de 10 minutos a 30° 110 partes de ácido peracético al 42%. Después de ulteriores 85 minutos a 28 - 33° es separada la capa acuosa. La fase ben
10. cénica es lavada con agua y sosa 2-n hasta la eliminación total de los ácidos. La solución es secada sobre sulfato sódico y evaporada. Se obtienen 103 partes de producto cristalizado con un contenido de 3,25 equivalentes epoxídicos por kg.

15. EJEMPLO 11

Solidez a los disolventes

- A En 20 partes de bis-(3,4-epoxi-hexahidrobencil)-acetamida son disueltas a unos 100°, 0,50 partes de complejo de trifluoruro de boro-etilamina. La mezcla es cargada en moldes de estaño (4 x 1 x 1 cm) y calentada a 150°. Al cabo de 60 minutos se presenta gelificación. A continuación es endu
20. recido aún durante 40 horas a 150°.

- B Del mismo modo se elaboran cuerpos de colada a base de 6,6'-dimetil-3,4-epoxi-hexahidrobencil-3',4'-epoxi-hexahidrobenczoato. La mezcla gelifica después de 6 minutos.
- 25.

- Las piezas de colada obtenidas son colocadas en disolventes. Los cuerpos de colada obtenidos según B comienzan rápidamente a hincharse (aumento de peso) y seguidamente se descomponen (disminución de peso), mientras que las piezas de colada obtenidas según A están invariadas y no presen
- 30.

248335

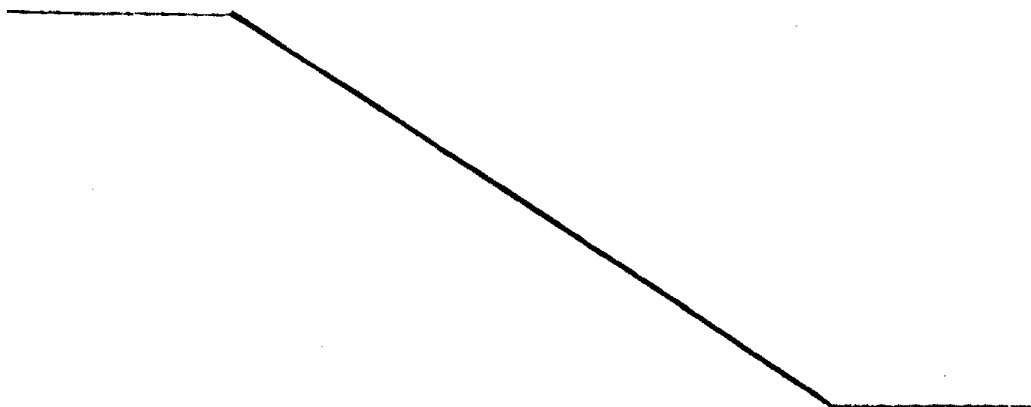


tan deterioros superficiales. La tabla siguiente enseña el aumento, o bien la disminución de las piezas de colada.

Cuerpo de colada según	Disolvente	Peso primitivo mg	Peso después de			
			32 Min.	83 Min.	2 3/4 Hora	18 Horas
A	Cloroformo	3353	3353	3353	3353	3353
B	"	3881	3949 +	3904	3676	720
A	Acetona	3640			3640	3640
B	"	3879			3896	4003
A	Dimetilformamida	4968				4968
B	"	3290				3366 +

+ Superficie marcadamente atacada

- La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo ello comprendido dentro del espíritu de las reivindicaciones.





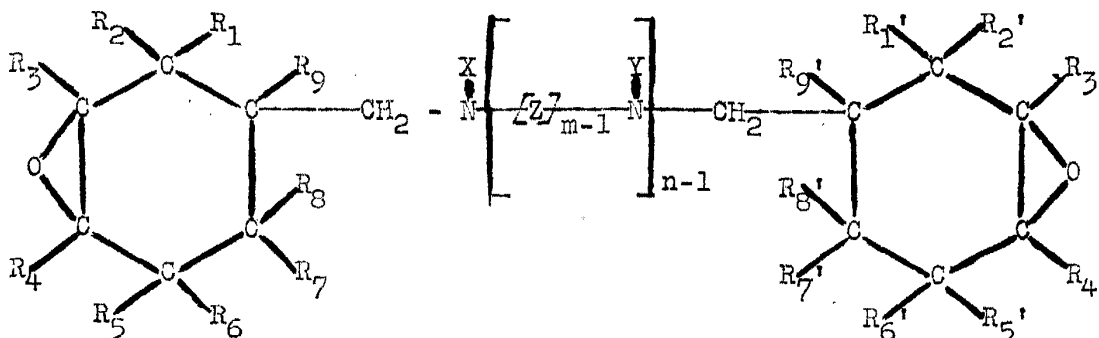
248335

NOTA

Descrito el invento, se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas No. 57 874 del 2 de abril de 1958, No. 62 101 del 23 de julio de 1958, No. 69 969 del 24 de Febrero de 1959, existiendo en todas ellas

5. unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos epoxídicos que contienen nitrógeno de fórmula general



en la que simbolizan

10. $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9'$ sustituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, particularmente radicales alquilo inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, o átomos de hidrógeno, a cuyo efecto pueden significar
- 15.

R_1 y R_5 , o bien R_1' y R_5' juntamente asimismo un sustituyente bivalente, como un grupo metileno.

X e Y radicales acilo, carbalcoxi, carbariloxi, carbaminilo,

248335



cian- o sulfonilo, simbolizando

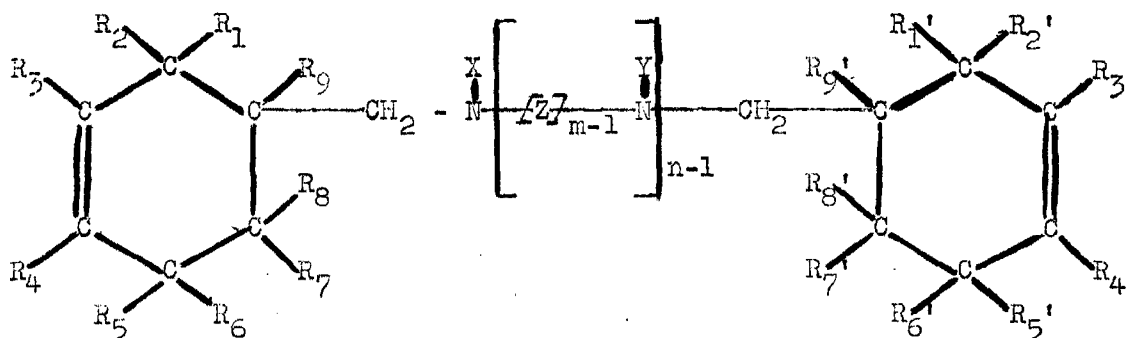
Z un radical orgánico bivalente que puede estar interrumpido por grupos funcionales o por heteroátomos, como átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre, particularmente

5. un radical alquileo o fenileno, significando

m un número entero por el valor de a lo sumo 2, y

n un pequeño número entero,

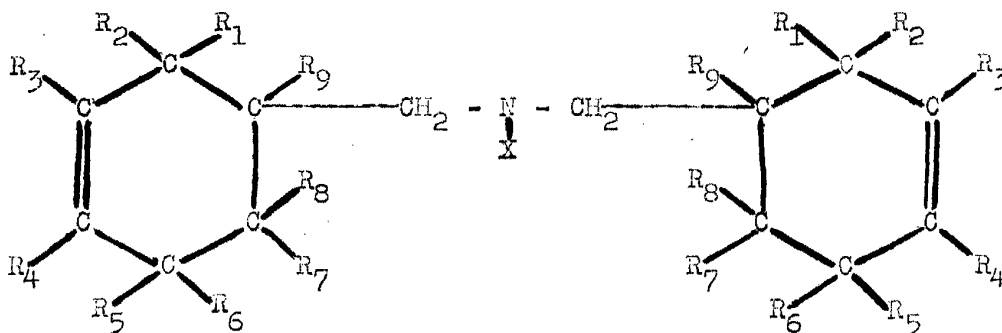
caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general



10.

en la que $R_1, R_1', R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8, R_8', R_9, R_9', X, Y, Z, m$ y n presentan la significación antes indicada, con medios epoxidantes como ácido peracético o ácido perbenzoico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general



15.

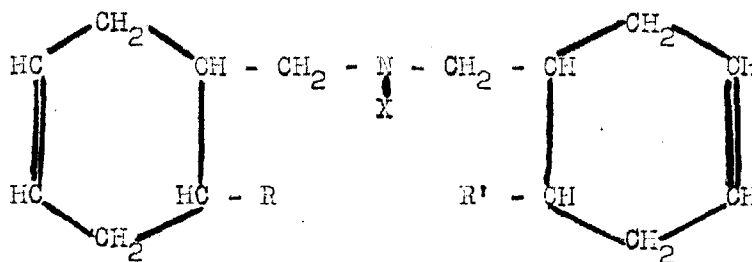
en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ y X presentan el



248335

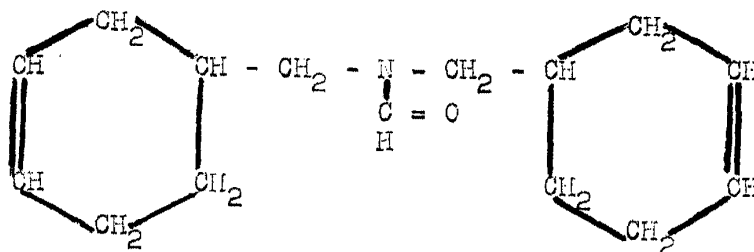
significado indicado en la reivindicación 1, con medios epoxidantes.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general



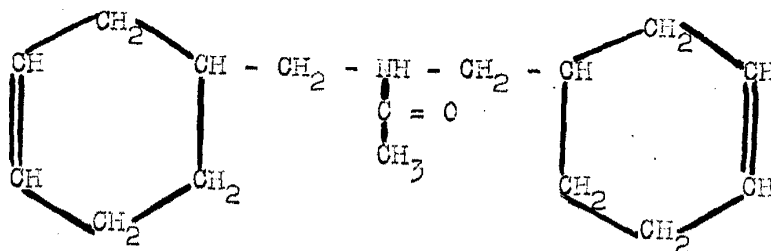
5. en la que X tiene el significado indicado en la reivindicación 1, simbolizando R y R' un átomo de hidrógeno o un radical alquilo inferior, con medios epoxidantes.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata el compuesto de fórmula



10. con medios epoxidantes

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se trata el compuesto de fórmula



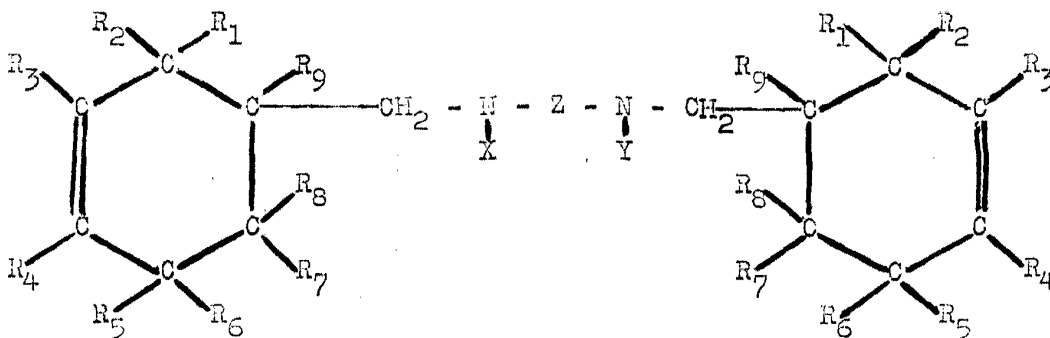
-24-

248335



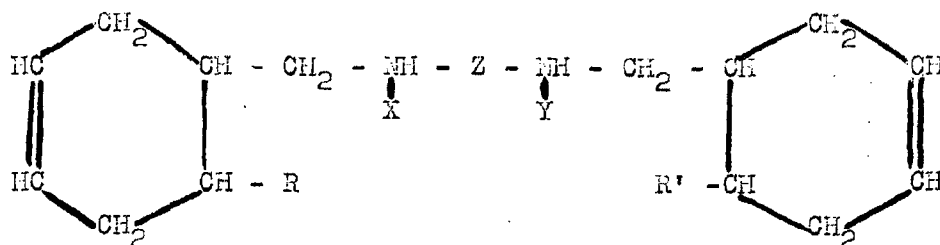
con medios epoxidantes.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trata de compuesto de fórmula general



5. en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, X, Y$ y Z presentan la significación facilitada en la reivindicación 1, con medios epoxidantes.

7. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 6, caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general

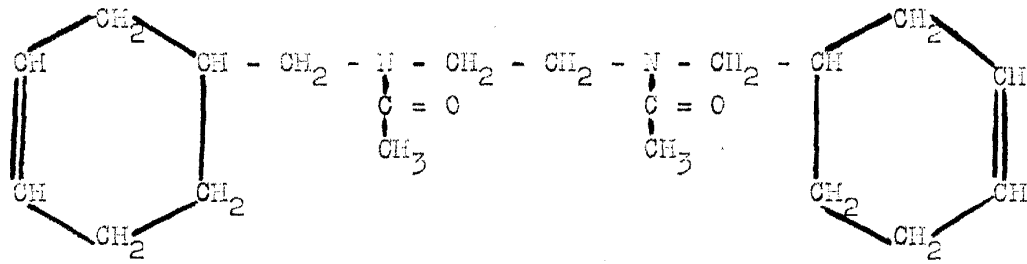


10. en la que X, Y y Z presentan la significación indicada en la reivindicación 1, simbolizando R y R' un átomo de hidrógeno, o un radical alkilo inferior, con medios epoxidantes.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 6 y 7, caracterizado porque se trata el compuesto de fórmula



248335



con medios epoxidantes.

9. Procedimiento para la preparación de nuevos com
puestos epoxídicos que contienen nitrógeno.

Según se describe y reivindica en la presente memoria,
que consta de 35 hojas foliadas y escritas a máquina por una
sola cara.

Madrid, a 31 de *Marzo* de 1.959.

CIBA Sociéte Anonyme.

p. a.

APROBADO POR EL
D. E.