



256272

256272

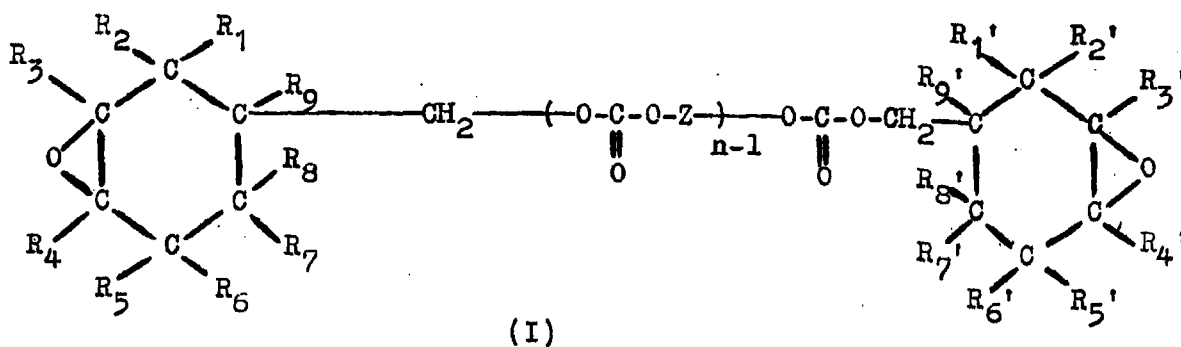
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de la presente invención son nuevos compuestos epoxídicos de fórmula general:



- 2 -
256272

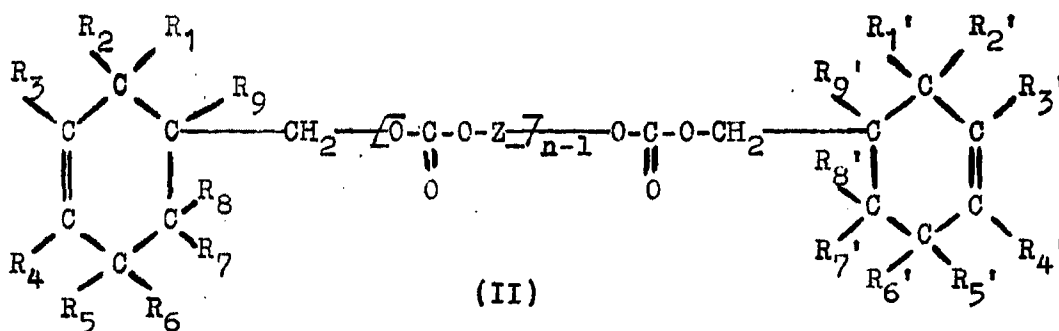


en la que simbolizan

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8',$ y R_9' sustituyentes monovalentes, como átomos

5. de halógeno, grupos alcoxi, o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, preferentemente radicales alkilo inferiores con 1 a 4 átomos de 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 sustituyente bivalente, como un grupo metileno, significando Z un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, y n un número entero por valor de 1 o 2.
- 10.

Los nuevos compuestos son obtenidos según la invención tratando ésteres carbónicos de fórmula general:



en la que

15. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8'$ y R_9' , Z y n tienen la misma significación como en la fórmula (I), con medios epoxidantes que producen epoxidación.

20. La epoxidación según el invento de los enlaces dobles $C = C$ tiene lugar según métodos usuales, preferentemente, con ayuda de perácidos orgánicos, como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido peradípico, ácido monoperftálico, etc. Ade-



más se puede utilizar como medios epoxidantes, ácido hipocloroso, a cuyo efecto, en una primera fase, es acumulado al enlace doble HOCl, y en una segunda fase, se origina bajo reacción de medios que disocian HCl, por ejemplo álcalis fuertes, el grupo epóxidico.

5.

En la epoxidación pueden originarse también, además de los poliepóxidos, en virtud de reacciones secundarias, simultáneamente epóxidos entera o sólo parcialmente hidrolizados, es decir, compuestos en los que los grupos epoxídicos del poliepóxido de fórmula (I) han sido transformados mediante saponificación entera o parcialmente en grupos hidroxilo.

10.

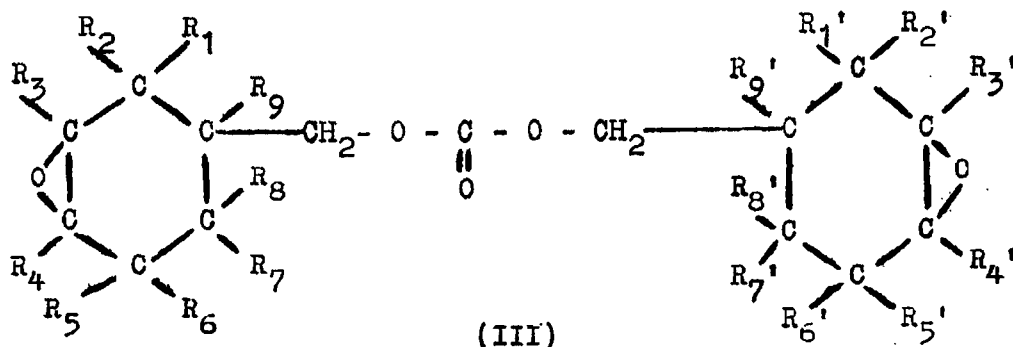
Se ha comprobado que la presencia de tales productos secundarios, por regla general, influye favorablemente en las propiedades técnicas de los poliepóxidos endurecidos. Por esta razón, en general es recomendable, renunciar a un aislamiento de los diepóxidos puros de la mezcla reaccional.

15.

Los epóxidos según la invención se dividen en dos subgrupos, según si n en la fórmula (I) significa 1 o 2.

En el primer caso ($n = 1$) están presentes compuestos de epóxidos de fórmula general

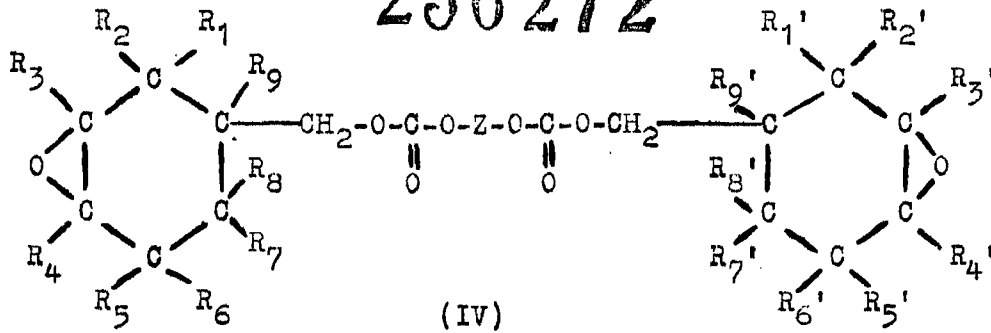
20.



en el segundo caso ($n = 2$) tales de fórmula general



256272⁻⁴⁻

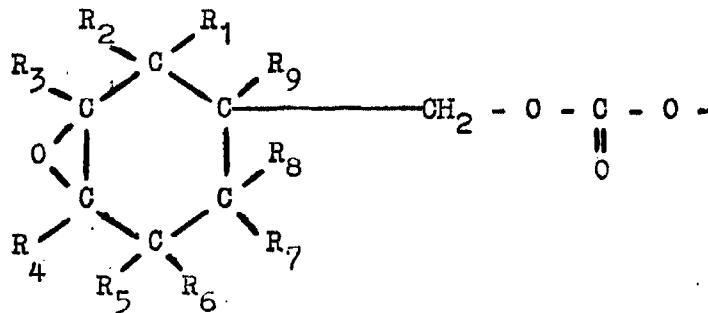


El radical bivalente Z en la fórmula (IV) puede significar un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, insustituído o sustituido; como substituyentes entran en consideración por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos de éter, grupos de sulfuro, grupos carboxilo, grupos de éster carboxílico, grupos ceto, grupos de acetal, etc.

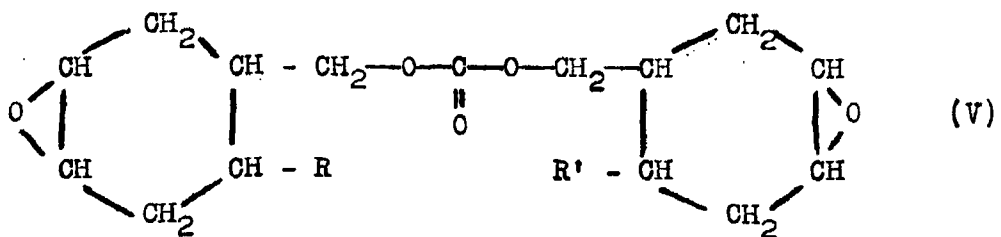
5.

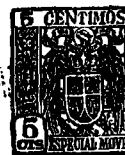
Al efecto se debe mencionar como caso especial importante que el radical Z puede estar sustituido también por más que solamente dos, por ejemplo por 3, 4 y más grupos de éster carbónico de fórmula

10.

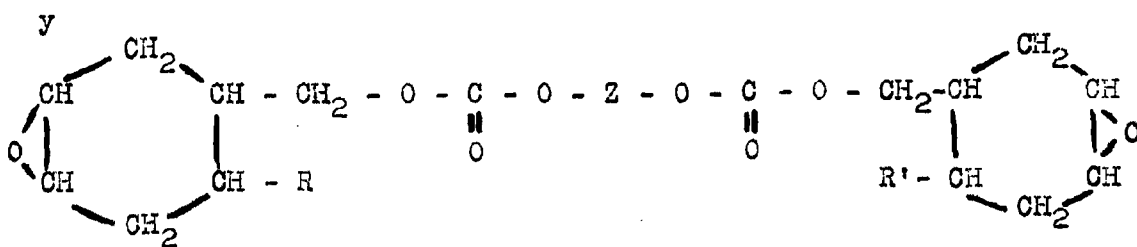


De modo particularmente fácil son accesibles los ésteres carbónicos de fórmula general





256272

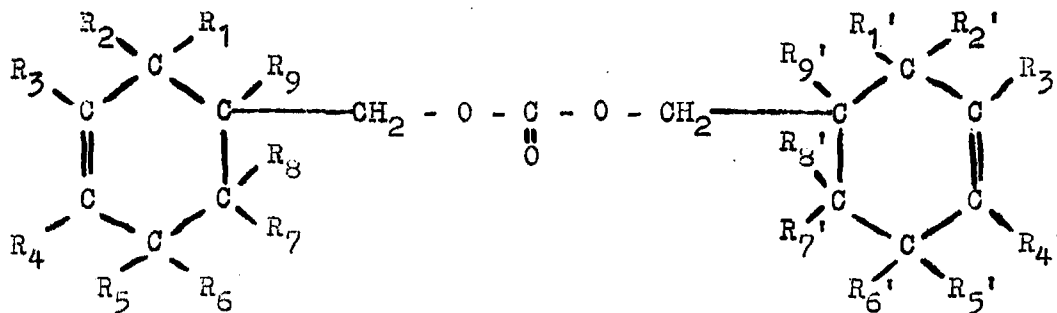


(VI)

en que R y R' simbolizan un átomo de hidrógeno o un radical alkilo inferior, y Z tiene el mismo significado como en la fórmula (I).

5. Los epóxidos según la invención representan resinas claras, a temperatura ambiente ya sea líquidas, ya sea fusibles, que pueden ser transformadas con agentes endurecedores apropiados, como por ejemplo anhídridos dicarboxílicos, en productos endurecidos diáfanos y claros con buenas propiedades técnicas. Entre éstos se distinguen los epóxidos de fórmula
10. (IV), o bien (VI), por propiedades particularmente valiosas, y precisamente en primera línea tales epóxidos en los que en las fórmulas respectivas el radical Z significa el radical hidrocarburo de un difenol, como particularmente el radical del bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano.

15. Para la preparación de los epóxidos de fórmula (III) se parte de compuestos de fórmula general



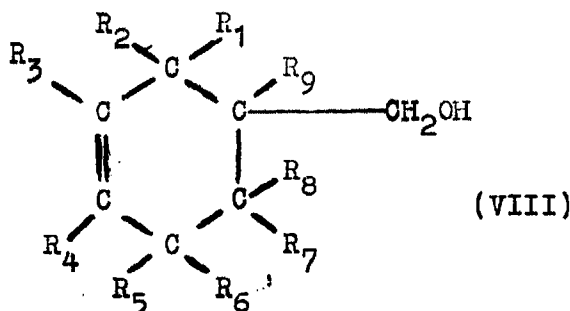
(VII)

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉, R₁' , R₂' , R₃' ,

-6- 256272



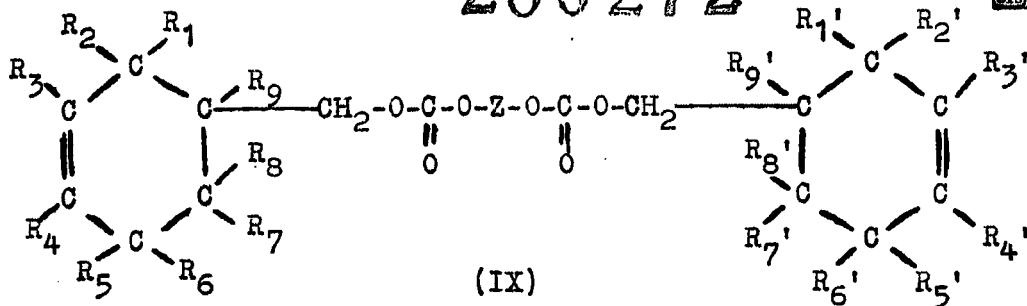
R_4' , R_5' , R_6' , R_7' , R_8' y R_9' tienen la misma significación que en la fórmula (I). Estos compuestos de partida, a su vez, pueden ser obtenidos, transponiendo por lo menos 2 moles de un alcohol de fórmula



5. o bien de una mezcla a base de 2 o varios alcoholes de esta naturaleza, con 1 mol de fosgeno, o 1 mol de un éster carbónico, según métodos conocidos, a cuyo efecto R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 y R_9 tienen el significado antes indicado.
- Según si se parte de un alcohol homogéneo de fórmula (VIII) o de una mezcla de 2 o varios de tales alcoholes, son
10. obtenidos ésteres carbónicos de constitución simétrica, o mezclas de los ésteres carbónicos simétricamente constituidos y de los constituidos asimétricamente.
- Los alcoholes cíclicos insaturados de fórmula (VIII)
15. son derivados del Δ^3 -tetrahidrobenceno. Se cita alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico, alcohol 6-metil- Δ^3 -tetrahidrobencílico, alcohol 1-metil- Δ^3 -tetrahidrobencílico, y alcohol 2,5-endometilen- Δ^3 -tetrahidrobencílico, alcohol 2,4,6-trimetil- Δ^3 -tetrahidrobencílico, y alcohol 4-cloro- Δ^3 -tetrahidrobencílico.
20. Para la preparación de los epóxidos de fórmula (IV) se parte de compuestos de fórmula general



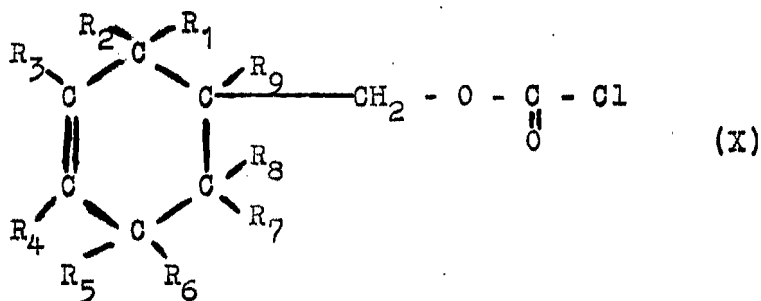
256272



en la que

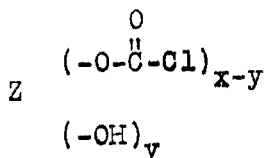
$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8'$ y R_9' y Z tienen la misma significación como en la fórmula (I).

5. Estos compuestos de partida pueden ser obtenidos a su vez, llegando en una primera fase mediante transposición de 1 mol de un alcohol de fórmula (VIII) con 1 mol de fosgeno, en el éster clorofórmico de fórmula



10. y condensando entonces, en una segunda fase, 2 hasta x moles del éster clorofórmico (X) con 1 mol de un compuesto de polihidroxilo que contiene x grupos hidroxilo ($x =$ un número entero por valor de por lo menos 2), con arreglo a métodos conocidos.

15. Pero también se puede transponer, primero, 1 mol del compuesto de polihidroxilo respectivo con x grupos hidroxilo con 2 hasta x moles de fosgeno, en un éster policloro fórmico de fórmula



- 8 - 236272



(y = a lo sumo x-2), y condensar este último entonces con 2 hasta x moles de un alcohol de fórmula (VIII).

Como polihidroxi-compuestos que son transpuestos con los ésteres clorofórmicos, entran en consideración di- y polialcoholes saturados e insaturados, además preferentemente di- y polifenoles.

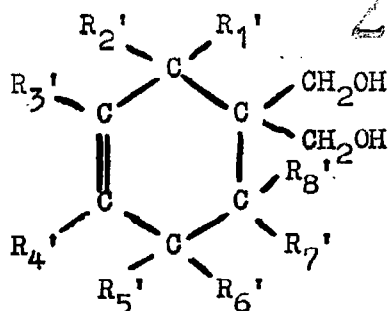
Como alcoholes di- y polivalentes saturados se indica a título de ejemplo:

10. Etilenglicol, 1:2-propandiol, 1:3-propandiol, glicerina, 1:3-butandiol, 1:4-butandiol, 1:5-pentandiol, 2-metil-n-pentandiol-2:4, n-hexandiol-2:5, 2-etil-hexandiol-1:3, 2:4:6-hexantriol, trimetiloletano, trimetilolpropano, éter 2:2'-dioxi-di-n-propílico, butantriol-(1,2,4), dietilenglicol, trietilenglicol, iritrita, xilita, arabita, sorbita, mannita, dulcita, talita, iditita, adonita y pentaeritrita, heptitas, 2,2,6,6-tetrametilolciclohexanol-(1); cis- y trans-1,4-dioxi-ciclohexano (= cis- y trans-quinita), 1,4-dioxi-5-clorociclohexano. Además, tales polialcoholes que contienen además otros grupos funcionales, por ejemplo azúcares, como glucosa, galactosa, mannososa, fructosa, azúcar de caña, etc., ácidos sacáricos, como ácido glucurónico, ácido galacturónico, ácido mícico, etc. Finalmente se puede utilizar como polialcoholes también compuestos polímeros con grupos hidroxilo libres, como polisacáridos y, particularmente, alcohol polivinílico o polivinilacetal, parcialmente hidrolizado.
- 15.
- 20.
- 25.

Como polialcoholes insaturados se indica, por ejemplo: Buten-(2)-diol-(1,4), monoaliléter glicérico, éter butantriol-(1,2,4)-monoalílico, etc, además particularmente dialcoholes de fórmula



256272



(XI)

en la que

- R_1' , R_2' , R_3' , R_4' , R_5' , R_6' , R_7' y R_8' tienen el mismo significado como en la fórmula (I), así por ejemplo 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -ciclohexeno-(3), 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -6-metilciclohexeno-(3), 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -2,4,6-trimetil-ciclohexeno-(3), 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -2,5-metilen-ciclohexeno-(3) y 1,1-bis- $\overline{\text{oximetil}}$ -4-cloro-ciclohexeno-(3).

- Como di- y polifenoles entran en cuenta, por ejemplo: Resorcina, pirocatequina, hidroquinona, 1,4-dioxi-5-clorobenceno, 1,4-dioxinaftalina, 1,5-dioxinaftalina, bis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{metano}}$, bis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{metilfenil-metano}}$, bis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{tolilmetano}}$, 4,4'-dioxidifenilo, bis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{sulfona}}$; bisfenoles clorados, como bis- $\overline{3}$ -cloro-4-oxifenil- $\overline{\text{dimetilmetano}}$; productos de condensación de fenoles, como cresol o fenol con formaldehido (novolacas), 1,1,3-tris- $\overline{4'}$ -oxifenil- $\overline{\text{propano}}$, 1,1,2-tris- $\overline{4'}$ -oxi-3',5'- $\overline{\text{dimetilfenil}}$ - $\overline{\text{propano}}$, 1,1,2,2-tetrakis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{etano}}$, 1,1,3,3-tetraquis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{propano}}$, 1,1,3,3-tetraquis- $\overline{3}$ -cloro-4-oxifenil- $\overline{\text{propano}}$, alfa, alfa, alfa', alfa'-tetraquis- $\overline{4''}$ -oxifenil- $\overline{1,4}$ - $\overline{\text{dimetilbenceno}}$, alfa, alfa, alfa', alfa'-tetraquis- $\overline{4''}$ -oxifenil- $\overline{1,4}$ - $\overline{\text{diethylbenceno}}$ y, particularmente, bis- $\overline{4}$ -oxifenil- $\overline{\text{dimetilmetano}}$.

- Los poliepóxidos según la invención, pueden contener, según el compuesto de polihidroxilo, del cual se derivan, como es natural, aun otros grupos funcionales. Especialmente pueden estar presentes, aparte de los grupos hidroxilo esterificados

- 10 - 256272



del polialcohol, aun grupos hidroxilo libres, por lo cual pueden ser modificadas dentro de amplios límites ciertas propiedades, como duración del endurecimiento, adherencia, o hidrofili-
dad de los compuestos epoxídicos según la invención.

5. Los poliepóxidos según la invención, reaccionan con los endurecedores usuales para compuestos epoxídicos. Por esta razón pueden ser interenlazados, o bien endurecidos, mediante la adición de tales endurecedores de modo análogo como otros compuestos epoxídicos polifuncionales, o bien, resinas epoxídicas. Como endurecedores de esta naturaleza entran en consideración compuestos básicos o, particularmente ácidos.

10. Se han mostrado como apropiados: aminas o amidas, como aminas primarias, secundarias y terciarias, alifáticas y aromáticas, como por ejemplo mono-, di- y tributilaminas, p-
15. -fenilendiamina, bis-(p-aminofenil)-metano, etilendiamina, N,N-dietilendiamina, dietilentriamina, tetra- $\sqrt{\text{oxietil}}$ -dietilentriamina, dietilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilamina, dietilamina, trietanolamina, bases de Mannich, piperidina, piperazina, guanidina y derivados de la guanidina, como
20. fenilguanidina, difenilguanidina, dicianidamida, resinas de anilina-formaldehído, resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído, polímeros de aminoestirenos, poliamidas, por ejemplo tales de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados, di- o trimerizados, isocianatos, isotiocianatos;
25. fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, hidroquinona, bis- $\sqrt{4\text{-oxifenil}}$ -dimetilmetano, quinona, resinas fenolaldehídicas, resinas fenolaldehídicas modificadas con aceite, productos de transposición de alcoholatos o bien fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo de
30. ésteres acetoacéticos, catalizadores de Friedel-Crafts, vg.



206272

AlCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 , FeCl_3 , ZnCl_2 , BF_3 , y sus complejos con compuestos orgánicos; ácido fosfórico.

5. Se utiliza como endurecedores, preferentemente, ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexacloroendometilentetrahidroftálico, o anhídrido endometilentetrahidroftálico, o las mezclas de los mismos;
10. anhídrido maleico o succínico, pudiéndose utilizar al efecto, simultáneamente, en caso dado, aceleradores, como amines terciarias; además, ventajosamente, compuestos de polihidroxiolo, como hexantriol, glicerina.

15. Se ha encontrado que con el endurecimiento de las epoxirresinas según la invención, con anhídridos carboxílicos, son utilizados ventajosamente por 1 equivalente-gramo de grupo epoxídico sólo aproximadamente 0,3 a 0,9 equivalentes-gramo de grupos de anhídrido.

20. Con aplicación de aceleradores básicos, como alcoholatos alcalinos o sales alcalinas de ácidos carboxílicos pueden ser empleados hasta 1,0 equivalente-gramo de grupos de anhídrido.

El término "endurecer" tal como es utilizado aquí, significa la transformación de los compuestos epoxídicos anteriores en resinas insolubles e infusibles.

25. Por consiguiente, son objeto de la presente invención también las mezclas endurecibles que contienen los poliepóxidos según el invento y, además, endurecedores para epoxirresinas, como preferentemente anhídridos di- o policarboxílicos.

30. Las mezclas endurecibles según la invención, además, contienen ventajosamente una fracción de los poliepóxidos por

- 12- 256272



lo demás, correspondientes, pero cuyos grupos epoxídicos están convertidos entera o parcialmente por saponificación en grupos hidroxilo y/u otros compuestos de polihidroxilo de efecto interenlazador, como hexantriol. Además, pueden contener como diluentes activos monoepóxidos como glícido de cresilo.

5.

Como es natural, se puede adicionar a los compuestos epoxídicos endurecibles según la invención, asimismo otros, poliepóxidos, como por ejemplo éteres mono- o poliglicidílicos de mono- o polialcoholes, como alcohol butílico, 1,4-butan-
10. diol, o glicerina, o bien de mono- o polifenoles, como resorcina, bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{7}$ -dimetilmetano, o productos de condensación de aldehidos con fenoles (novolacas); además ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, como ácido ftálico, así como además aminopoliepóxidos, como son obtenidos por ejemplo por dehidrohalogenación de productos de transposición a
15. base de epihalógenohidrinas y aminas primarias o secundarias, como n-butilamina, anilina, o 4,4'-di- $\sqrt{\text{monometilamino}}$ $\sqrt{7}$ -difenilmetano.

20.

Los compuestos de epóxido endurecibles según la invención, o bien sus mezclas con endurecedores, además, pueden ser mezclados antes del endurecimiento en cualquier fase con cargas, plastificantes, materias que dan color, etc. Como medios alargadores y cargas pueden ser utilizados por ejemplo as-
25. felto, bitumen, fibras de vidrio, mica, harina de cuarzo, celulosa, caolín, ácido silícico finamente dispersado (Aerosil), o polvo metálico.

30.

Las mezclas a base de los compuestos epoxídicos según la invención y endurecedores pueden servir en estado no cargado o cargado, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como medios auxiliares textiles, resinas de laminación,



256272

medios de pintar, lacas, resinas de inmersión, resinas de colada, masas de embadurnar, rellenar y emplaster, aglutinantes y similares, así como para la elaboración de tales medios.

Las nuevas resinas son particularmente valiosas como masas de aislamiento para la industria eléctrica.

5.

En los ejemplos siguientes, las partes significan partes en peso, los porcentajes tantos por ciento en peso; la proporción de las partes en peso con respecto a las partes en volumen es la misma que la del kilogramo al litro; las temperaturas están indicadas en grados Celsius.

10.

E J E M P L O 1.

Obtención de carbonato de bis- Δ^3 -tetrahidrobencilo

224 partes de alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico (2 moles), 224 partes de piridina y 550 partes de éter etílico anhidro, son mezcladas en un recipiente reaccional con agitador siendo incorporadas a 20 - 25° de temperatura interior dentro de 4 horas 106,5 partes de fosgeno (1,075 moles). Se segrega clorhidrato de piridina en forma de cristales blancos. Se deja reaccionar posteriormente bajo agitación durante dos horas, mezclando entonces con 1000 partes en volumen de agua helada.

15.

20.

Entonces se segrega de la capa inferior acuosa que contiene el clorhidrato de piridina en estado disuelto, y se lava todavía tres veces la solución etérea del carbonato formado con cada vez 500 partes en volumen de agua helada. El disolvente

25.

(éter) es evaporado a presión atmosférica y el residuo es liberado, al vacío de trompa de agua, de vestigios restantes de agua y piridina. El residuo es destilado al alto vacío a 0,15 mm de Hg. Se obtiene después de una primera fracción de unas

30.

13 partes (hasta 155°), una fracción principal que se pasa destilando homogéneamente a 155 - 160°. Rendimiento: 225,7 partes



-14- 256272

correspondientes al 90,3% teórico. $D_{20}^0 = 1,0552$; $n_D 20 = 1,4919$; título de bromo 95,7% del teórico. Residuo de destilación unas 4,0 partes.

Obtención de carbonato de bis- $\sqrt{3,4}$ -epoxihexahidrobencilo $\overline{7}$

5. 208 partes de carbonato de bis- $\sqrt{\Delta^3}$ -tetrahidrobencilo $\overline{7}$ son disueltas en 1000 partes de benceno. Después de la adición de 3 partes de acetato sódico son adicionadas a gotas a unos 30° bajo enfriamiento con hielo y agitación dentro de 1 hora 415 partes de ácido peracético al 42%. La mezcla seguidamente es mantenida durante 4 horas a 30° . La solución bencénica es liberada de ácido mediante lavado con agua y solución de sosa diluída, secada sobre sulfato sódico y evaporada. Se obtiene 138 partes de diepóxido líquido con un contenido epoxídico de 6,06 equivalentes epoxídicos por kg.

10. Obtención de un cuerpo de colada.

15. En 50 partes de diepóxido son incorporadas a $40 - 70^\circ$ 38 partes de anhídrido ftálico. A unos 100° se obtiene una solución clara que es vertida en un molde de aluminio. Al cabo de unas 3 horas a 120° se presenta gelificación. La pieza de colada es endurecida durante 5 horas a 120° y durante 10 horas a 140° , presentando las siguientes propiedades mecánicas:

Resistencia a la flexión: 10,57 kg/mm²

resistencia a la flexión por

impacto: 9,07 cmkg/cm² .

20. EJEMPLO 2.

25. De modo correspondiente a las indicaciones del ejemplo 1 se obtiene carbonato de bis- $\sqrt{6}$ -metil- Δ^3 -tetrahidrobencilo $\overline{7}$, si se utiliza, en lugar de 224 partes de alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico, una cantidad equivalente de alcohol 6-metil- Δ^3 -tetrahidrobencílico. El rendimiento es de 85,5% del teó-

30.



56272

rico.

5. Una solución de 106 partes de carbonato de bis- Δ^3 -metil- Δ^3 -tetrahidrobencilo Δ^3 en 350 partes en volumen de benceno, y 1,5 partes de acetato sódico son mezcladas bajo enfriamiento a 30° con 191 partes de ácido peracético al 42%. La mezcla es mantenida durante 3 horas a 20 - 23° y durante 4 horas a 30°. La solución bencénica es liberada de ácido mediante lavado con agua y solución de sosa diluida, secada sobre sulfato sódico y evaporada al vacío en el baño maría. Como
10. residuo quedan 100 partes de diepóxido con un contenido epoxídico de 4,64 equivalentes epoxídicos por kg. .

E J E M P L O 3.

15. A 69,1 partes de alcohol metil-2,5-endometilen- Δ^3 -tetrahidro-bencílico y 29,6 partes de carbonato de dietilo es adicionado etilato sódico sólido (preparado a base de 0,2 partes de sodio y alcohol absoluto). La mezcla es calentada en el baño de aceite de 150° - 160° y el alcohol formado es separado por destilación en el transcurso de 2 días, juntamente con 120 partes en volumen de benceno (adicionado en 4 porciones) a través de una columna de Raschig de 30 cm de altura. El
20. catalizador es separado por filtración y el filtrado es destilado.

A 137°/0,04 mm de Hg son obtenidas 55 partes de carbonato de bis- Δ^3 -metil-2,5-endometilen- Δ^3 -tetrahidrobencilo Δ^3 .

25. 45,3 partes del carbonato antes descrito son disueltas en 200 partes en volumen de benceno. Se adiciona a la solución 5 partes de acetato sódico anhidro y, por porciones bajo agitación y enfriamiento, 72 partes de ácido peracético al 42%. La temperatura es mantenida aún durante una hora a 30 - 33°. La solución bencénica enfriada del epóxido es liberada del ácido mediante lavado con agua y con solución de sosa
- 30.

-16- 236272



2-n, secada sobre sulfato sódico, filtrada y evaporada. Se obtiene un diepóxido líquido, cuyo contenido epoxidico no puede determinarse con ácido bromhídrico en ácido acético glacial.

EJEMPLO 4.

5. Cloroformiato de Δ^3 -tetrahidrobencilo

336 partes de alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico son incorporadas a gotas dentro de 40 minutos en una solución de 530 partes de fosgeno en 1500 partes en volumen de éter manteniendo al efecto la temperatura por debajo de 10°. Se-

10. seguidamente la mezcla es hervida durante una hora bajo reflujo. El disolvente es evaporado y el residuo destilado al vacío de trompa de agua. Se obtiene 501 partes de cloroformiato de Δ^3 -tetrahidrobencilo del punto de ebullición 86°/10 mm.

15. Carbonato de 2,2-di-(p-oxifenil)-propan-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencilo)

228 partes de 2,2-di-(p-oxifenil)-propano son disueltas en una mezcla de 700 partes en volumen de cloroformo y 160 partes de piridina seca. Bajo agitación se añade a ello a gotas 350 partes de cloroformiato de Δ^3 -tetrahidrobencilo. La temperatura es mantenida mediante enfriamiento a 3 - 9°.

20. Seguidamente se deja la mezcla en reposo a temperatura ambiente durante 15 horas. La solución es lavada en frío de hielo con 400 partes de agua, 100 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n, 250 partes en volumen de lejía de sosa 2-n y 50 partes en volumen de solución de fosfato monosódico, secada

25. sobre sulfato sódico y evaporada. Se obtiene 505 partes de producto cristalizado.

Para la análisis se cristaliza una prueba de metanol.

Punto de fusión: 60 a 61°

Análisis: $C_{31}H_{36}O_6$

30. Calculado: C 73,78% H 7,19%
encontrado: C 73,88% H 7,28%



256272

Carbonato de 2,2-di-(p-oxifenil)-propan-bis-(3',4'-epoxihexahidrobencilo)

- 473 partes de carbonato de 2,2-di-(p-oxifenil)-propan-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencilo) son disueltas en 2000 partes en volumen de benceno. Se añade 50 partes de acetato sódico anhidro y, en el transcurso de una hora, 450 partes de ácido peracético al 42%, bajo agitación. Mediante enfriamiento es mantenida la temperatura a 29 - 31°. Después de que la mezcla ha reaccionado aun durante 100 minutos a 30° han quedado consumidos 98% de la cantidad teórica de ácido peracético. La solución bencénica es lavada con tres veces 500 partes de agua helada y 300 partes en volumen de solución de carbonato sódico, secada sobre sulfato sódico y evaporada. Las porciones acuosas son extraídas con 500 partes en volumen de benceno. El extracto es unido con la cantidad principal. Los últimos restos de disolvente son eliminados al alto vacío por calentamiento a 150°. Se obtiene 466 partes de diepóxido con un contenido epóxidico de 3,4 equivalentes epóxídicos/kg.

- 63 partes de epóxido y 27 partes de anhídrido ftálico son mezcladas en la masa fundida y cargadas en un molde de colada de aluminio. La mezcla gelifica al cabo de 21 minutos a 120°. La pieza de colada presenta después del endurecimiento (2 horas a 120° y 24 horas a 160°) las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|---------------------------------------|---------------------------|
| 25. | Resistencia a la flexión: | 13,5 kg/mm ² |
| | resistencia a la flexión por impacto: | 13,9 cmkg/cm ² |
| | valor según Martens: | 170°. |

E J E M P L O 5.

Carbonato de etilenglicol-bis-(Δ^3 -tetrahidrobencilo)

30. 112 partes de alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico son

-18-

256272

4



- mezcladas con 500 partes en volumen de benceno seco y 120 partes de piridina seca. Bajo buen enfriamiento se adiciona a gotas a 5 - 10° 93,5 partes de bis-cloroformiato de etilenglicol. El clorhidrato de piridina precipitado es separado por filtración. El filtrado es lavado en el frío de hielo con 2 veces 300 partes en volumen de ácido clorhídrico 2-n y 50 partes en volumen de bicarbonato potásico 2-n, secado sobre sulfato sódico y evaporado. En la destilación del residuo son obtenidas 118 partes de carbonato de etilenglicol-bis-(Δ^3 -tetrahydrobenzilo) del punto de ebullición 169 a 171°/0,07 mm de Hg.

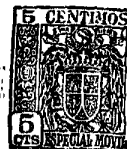
Carbonato de etilenglicol-bis-(3,4-epoxihexahidrobencilo)

- 102 partes de carbonato de etilenglicol-bis-(Δ^3 -tetrahydrobenzilo) son mezcladas con 600 partes en volumen de clorobenceno. Se adiciona 180 partes de ácido peracético, exento de ácido sulfúrico, al 33%, manteniendo la mezcla durante dos horas a 30° y durante 3 horas a 5°. La fase superior es evaporada en un evaporador giratorio al vacío de trompa de agua. Los últimos restos de disolvente son eliminados al alto vacío a 100°. El diepóxido obtenido presenta un contenido de epóxido de 4,4 equivalentes epoxídicos/kg.

EJEMPLO 6.

- 89,2 partes de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetil-pentano técnico son disueltas en 160 partes de piridina seca y 500 partes en volumen de benceno. A esta solución se añade bajo agitación en el transcurso de 40 minutos a 6 - 10° 349 partes de cloroformiato de Δ^3 -tetrahydrobenzilo. Seguidamente es mantenida la mezcla durante tres horas a temperatura ambiente y entonces durante dos horas calentada a 60°. Se enfría, se filtra el clorhidrato de piridina formado y se lava

256272



con 500 partes en volumen de benceno.

5. El filtrado es mezclado con 40 partes de acetato sódico anhidro y en el transcurso de una hora, bajo agitación, con 460 partes de ácido peracético al 42%. La temperatura es mantenida mediante enfriamiento a 30°. Al cabo de dos horas
10. ulteriores a 28 - 30° se lava la solución bencénica con tres veces 300 partes en volumen de agua, 300 partes en volumen de solución de sosa 2-n y 50 partes en volumen de solución de fosfato monosódico 1-molar. Las porciones acuosas son extraídas con 500 partes en volumen de benceno. Las soluciones bencénicas unidas son secadas sobre sulfato sódico, filtradas y evaporadas, finalmente al alto vacío a 120°.

Se obtiene 313 partes de una resina viscosa con 4,37 equivalentes epoxídicos/kg.

15. EJEMPLO 7.

20. 10,2 partes de una novolaca (preparada a base de fenol y formaldehído en la proporción molar de 3:2 en presencia de ácido oxálico) son disueltas en 100 partes en volumen de lejía de sosa 1-n. A la solución se agrega a gotas bajo agitación 17,5 partes de cloroformiato de Δ^3 -tetrahidrobencilo. La temperatura es mantenida mediante enfriamiento a unos 25°. El producto es recogido en 150 partes en volumen de cloroformo. La solución es secada sobre sulfato sódico, filtrada y evaporada. Los últimos restos de disolvente son
25. eliminados del baño maría al alto vacío. Se obtiene 20,3 partes de una resina parda.

30. El carbonato anterior es disuelto otra vez en 150 partes en volumen de cloroformo, mezclado con 2,5 partes de acetato sódico anhidro y bajo enfriamiento a unos 30° con 25 partes de ácido peracético al 42%. Después de que la mezcla



5. ha reaccionado durante una hora bajo agitación a unos 30°, es enfriado con hielo, diluido con 200 partes en volumen de benceno y liberado de ácido mediante lavado con agua y solución de sosa 2-n. La solución es secada sobre sulfato sódico, filtrada y evaporada. Se obtiene 21,5 partes de resina con 2,56 equivalentes epoxídicos/kg.

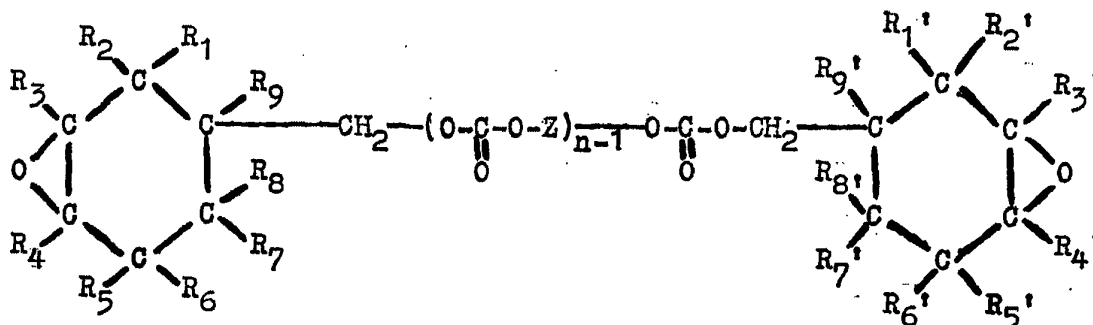
10. La invención, dentro de su esencialidad, puede ser desarrollada en otras formas de realización que difieran en detalle de la indicada a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse con los medios y aparatos más adecuados, por quedar todo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

= . =



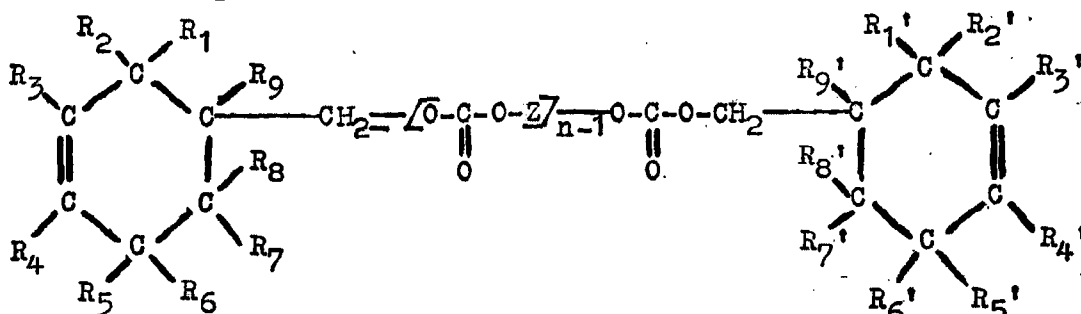
Descrito el invento se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones, con prioridades suizas Nos. 70 384 del 5 de marzo de 1.959, 78 067 del 10 de septiembre de 1.959 y 873/60 del 27 de enero de 1.960, existiendo en todas ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos epoxídicos, de fórmula general:



en la que simbolizan

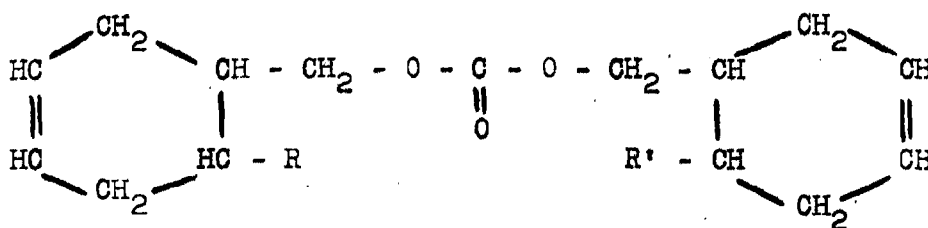
5. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8'$ y R_9' sustituyentes monovalentes como átomos de halógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburo alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos, particularmente radicales alquilo inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, o átomos de hidrógeno, a cuyo efecto R_1 y R_5 ; o bien R_1' y R_5' , pueden significar juntamente, asimismo un sustituyente bivalente, como un grupo metileno, y Z significa un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, y n un número entero por valor de 1 o 2, caracterizado porque se trata compuestos de fórmula general
- 10.





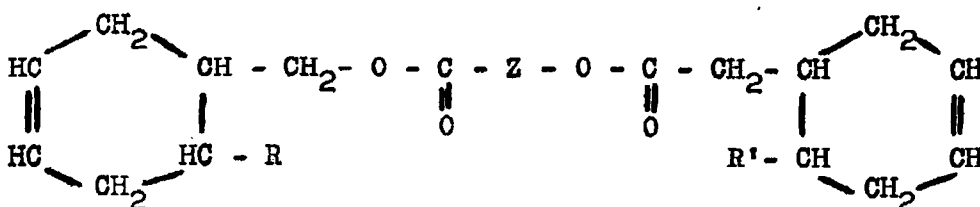
en la que $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8', R_9', Z$ y n tienen la significación antes indicada, con medios epoxidantes, como particularmente perácidos orgánicos.

5. 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de compuestos de fórmula



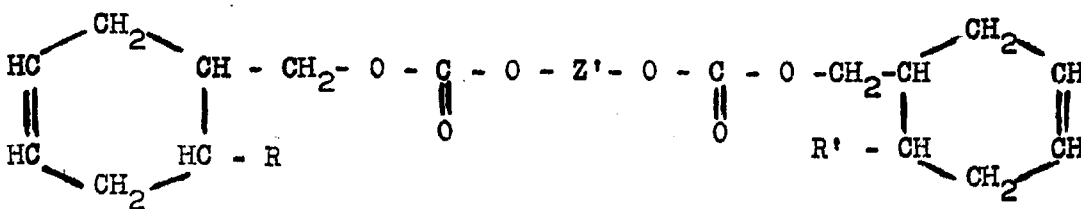
en la que R y R' simbolizan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo inferior.

10. 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de compuestos de fórmula



en la que R y R' simbolizan un átomo de hidrógeno o un radical alquilo inferior, y Z tiene el mismo significado como en la reivindicación 1.

15. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se parte de compuestos de fórmula

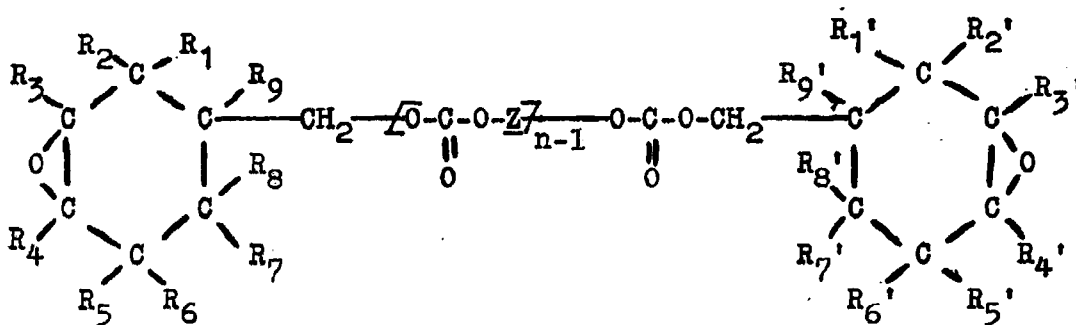


23-256272



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

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 en el que los compuestos forman en su caso mezclas endurecibles, utilizables como medios auxiliares textiles, resinas de laminación lacas, medios de pintar, resinas de inmersión, resinas de colada, masas de embadurnar y emplastar, eglutinantes y similares, caracterizado porque contienen compuestos epóxicos de fórmula general
- 10.



en la que simbolizan

15. $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_1', R_2', R_3', R_4', R_5', R_6', R_7', R_8'$ y R_9' , sustituyentes monovalentes como átomos de halógeno, grupos alcoxi 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 R_1 y R_5 , o bien R_1' y R_5' , juntamente pueden significar asimismo un sustituyente bivalente, como un grupo metileno, Z un radical alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, y n un número entero por valor de 1 o 2 y además endurecedores para resinas epoxídicas.
- 20.

25. 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque las mezclas contienen como endurecedores anhídridos di- o policarboxílicos, y bien preferentemente en tales cantidades



256272

que están presentes por 1 equivalente-gramo de grupos epoxídicos 0,3 a 1,0 equivalentes gramo de grupo de anhídrido.

5. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado porque las mezclas contienen, además, compuestos de polihidroxiolo, como hexantriol.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque las mezclas contienen, además, poliepóxidos según la reivindicación 5, cuyos grupos epoxídicos, no obstante están saponificados entera o parcialmente en grupos hidroxilo.

10. 9. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos epoxídicos.

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

15. Madrid, a 4 de marzo de 1.960.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.

ALME ISERN GONZALEZ

R/pp.