



267255

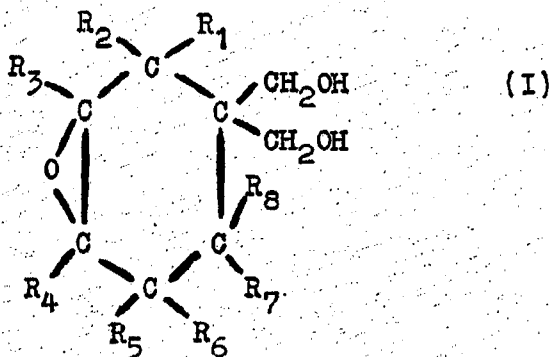
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETHERES GLICIDILICOS QUE CONTIENEN POR LO MENOS DOS GRUPOS EPOXIDICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevos éteres glicídicos de dialcoholes cíclicos, epoxidados en el anillo, de fórmula general



en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ simbolizan sustituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, o radicales

5.

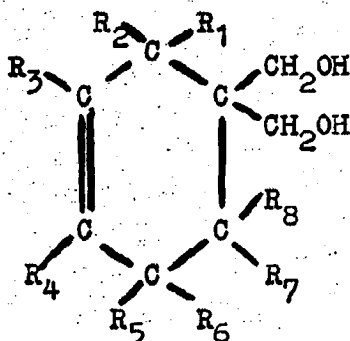


267255

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 juntamente pueden significar, asimismo, un radical alquileo, como un grupo metileno.

5.

Estos nuevos éteres glicídlicos son preparados según la invención, transponiendo en sucesión potestativa un dialcohol de fórmula



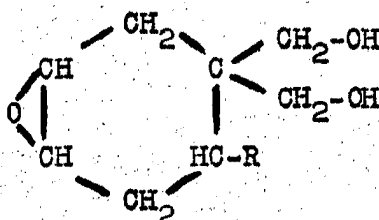
(II)

en la que R_1 a R_8 tienen el mismo significado que en la fórmula (I), con epihalogenohidrinas o dihalogenohidrinas de glicerina, preferentemente epiclorhidrina, y tratándolo además con medios epoxidantes, como particularmente perácidos orgánicos.

10.

De particularmente fácil acceso son los éteres glicídlicos de dialcoholes cíclicos epoxidados en el anillo, de fórmula

15.



(III)

en la que R significa un átomo de hidrógeno, o un radical alkilo inferior con 1 a 4 átomos de carbono.



267255

Como dialcoholes insaturados de fórmula (II) se indican: 1,1-dimetilol-ciclohexeno-3, 1,1-dimetilol-6-metil-ciclohexeno-3- y 1,1-dimetilol-2,5-metilen-ciclohexeno-3.

5. Preferiblemente, se prepara primero los éteres glicídlicos de los dialcoholes insaturados (II), y a continuación se epoxida el enlace doble de C=C en el anillo de ciclohexeno.

10. La transposición del dialcohol (II) con una epihalogenohidrina a su vez puede tener lugar de modo de por sí conocido, ya sea en una fase, ya sea preferentemente en dos fases. En el procedimiento de una fase tiene lugar la transposición de epihalogenohidrina con el dialcohol en presencia de álcali, utilizando al efecto preferentemente hidróxido sódico o potásico. En este procedimiento de una fase la epiclorhidrina que llega a transposición según el procedimiento puede ser reemplazada entera o parcialmente por alfa- (o beta-) diclorhidrina de glicerina que es transformada bajo las condiciones del procedimiento, y con la correspondiente adición de álcali, intermediariamente en epiclorhidrina, y que entonces reacciona como tal con el dialcohol. En el procedimiento de dos fases, utilizado preferiblemente, es transpuesto el dialcohol (II) en una primera fase con una epihalogenohidrina en presencia de catalizadores ácidos, como por ejemplo trifluoruro de boro, en el éter halógenohidrínico y éste, a continuación, es dehidrohalogenado en una segunda fase mediante álcalis, como hidróxido potásico o sódico, en el éter glicídlico.

25. En la transposición según el procedimiento con arreglo a la invención, siempre se originan mezclas de éteres glicídlicos. El contenido en grupos de éter glicídlico depende

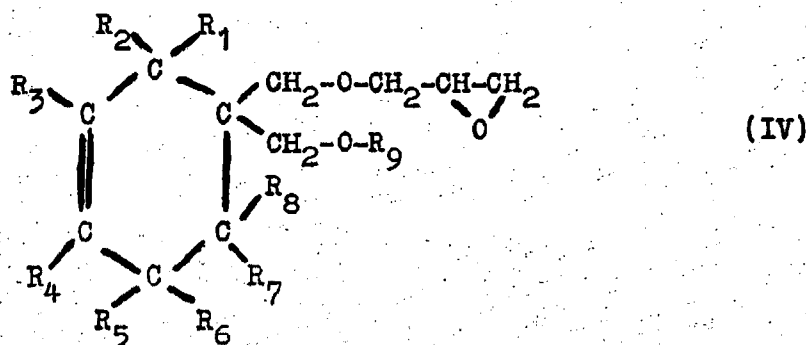
30.



267255

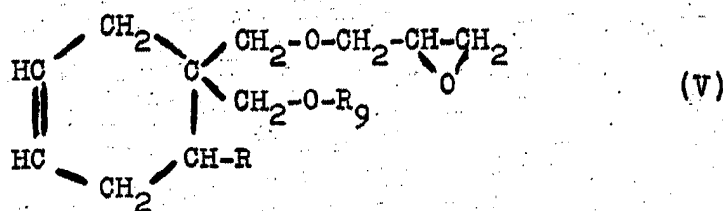
de las condiciones del procedimiento, pero particularmente de la proporción molar utilizada de epiclorhidrina al equivalente de hidroxilo del dialcohol. Por regla general, se ha mostrado que el contenido en grupos de éter glicídico es tanto más elevado cuanto que más grande se haya seleccionado dicha proporción molar. Por equivalente de hidroxilo del dialcohol son utilizados 1 a 3 moles de epiclorhidrina, o diclorhidrina de glicerina. Las mezclas obtenidas contienen éteres glicídicos de fórmula general

5.



10.

o bien de fórmula



a cuyo efecto los radicales $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7,$ y $R_8,$ o bien $R,$ tienen el significado indicado en la fórmula (I), o bien en la fórmula (III), y R_9 significa un átomo de hidrógeno o $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$.

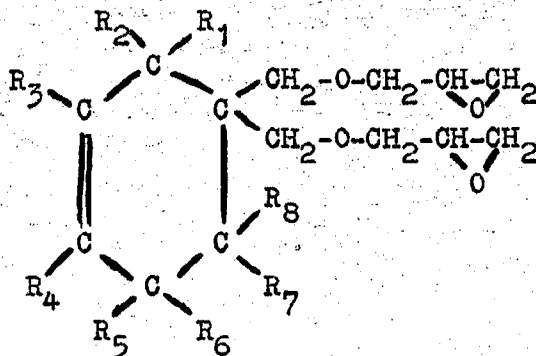
15.

Las mezclas obtenidas pueden ser directamente epoxidadas ulteriormente. Pero también pueden ser aislados de ellas

267255

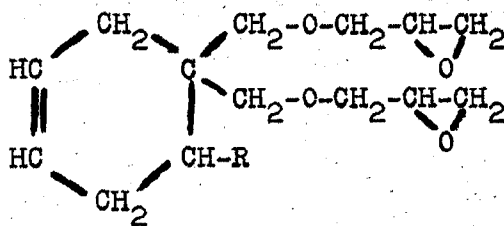


ésteres diglicídlicos de fórmula general



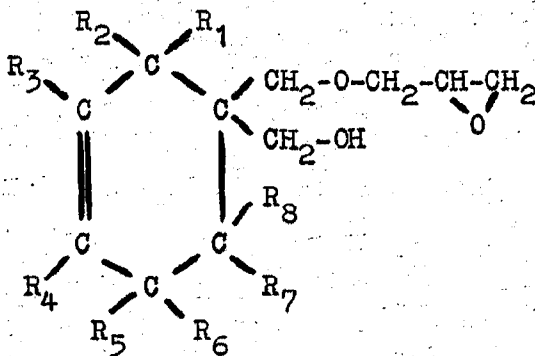
(VI)

o bien de fórmula



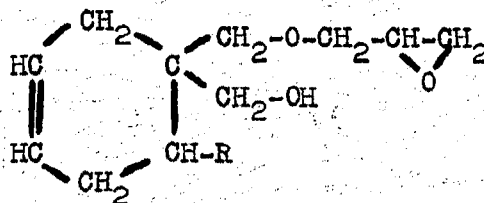
(VII)

así como ésteres monoglicídlicos de fórmula general



(VIII)

o bien de fórmula



(IX)



267255

y ser sometidos por separado a la epoxidación. En las fórmulas anteriores (VI) y (VIII), o bien (VII) y (IX), los radicales R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 y R_8 , o bien R, tienen el significado indicado en la fórmula I, o bien en la fórmula III.

5.

La epoxidación del enlace doble de C=C en el anillo de ciclohexeno tiene lugar según métodos usuales, preferentemente con ayuda de perácidos orgánicos, como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido peradípico, ácido monoperftálico, o mezclas de H_2O_2 y ácidos orgánicos, como ácido fórmico o anhídridos de ácidos, como anhídrido acético. Como medio epoxidante se puede utilizar, además, el ácido hipocloroso, siendo acumulado en una primera fase HOCl al enlace doble, y en una segunda fase, bajo la acción de medios que disocian HCl, vg. álcalis fuertes, va formándose el grupo epoxídico.

10.

15.

En la epoxidación pueden originarse, aparte de los compuestos di-, o bien poliepoxídicos, a consecuencia de reacciones secundarias, simultáneamente asimismo epóxidos entera o sólo parcialmente hidrolizados, es decir compuestos en los que los grupos epoxídicos de los poliepóxidos según la invención han sido saponificados entera o parcialmente en grupos hidroxilo.

20.

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

25.

Los éteres que contienen grupos epoxídicos, preparados según la invención, constituyen productos fluidos a temperatura ambiente y reaccionan con los agentes endurecedores

30.



287255

usuales para los compuestos epoxídicos. Por consiguiente pueden ser interenlazados, o bien endurecidos, mediante la adición de tales endurecedores de manera análoga a otros compuestos epoxídicos polifuncionales, o bien resinas epoxídicas.

5. Como endurecedores de esta naturaleza entran en consideración compuestos básicos y particularmente ácidos.

Se han mostrado como apropiadas: aminas o amidas, como aminas alifáticas y aromáticas, primarias, secundarias y terciarias por ejemplo mono-, di- y tributilaminas, p-fenilendiamina, bis- \sqrt{p} -aminofenil]-metano, etilendiamina, N,N-dietil-etilendiamina, N,N-dimetilpropilendiamina, dietilentriamina, tetra- $\sqrt{oxietil}$ -dietilentriamina, trietilentetramina, tetra-etilpentamina, trimetilamina, dietilamina, trietanolamina, bases de Mannich, piperidina, piperazina, guanidina y dician-

15. diamida, resinas anilinformaldehídicas, resinas urea-formaldehídicas, resinas melamina-formaldehídicas, polímeros de aminoestirenos, poliamidas, por ejemplo tales a base de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados di- o trimerizados, isocianatos, isotiocianatos fenoles polivalentes, por

20. ejemplo resorcina, hidroquinona, bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil]-dimetilmetano, quinona, resinas fenolaldehídicas, resinas fenolaldehídicas modificadas por aceite, productos de transposición de alcoholatos, o bien fenolatos de aluminio con compuestos de

reacción tautómera del tipo de los ésteres acetoacéticos, catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 , y sus complejos con compuestos orgánicos, ácido fosfórico. Se utiliza preferiblemente como endurecedores ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, anhídrido dodecenilsuccínico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido hexa-

25.

30.



20,255

cloroendometilentetrahidroftálico, anhídrido endometileno-
tetrahidroftálico, anhídrido maleico, anhídrido succínico,
dianhídrido piromelítico, o sus mezclas a cuyo efecto
se utiliza eventualmente a la vez aceleradores como ami-
nas terciarias o fuertes bases de Lewis, como por ejemplo
alcoholatos alcalinos, además, ventajosamente compuestos
de polihidroxiolo, como hexantriol, glicerina.

5.

El término "endurecer" tal como es usado aquí, signi-
fica la transformación de los compuestos epoxídicos anterio-
res en resinas insolubles y fusibles.

10.

Por esta razón constituyen objeto de la presente inven-
ción también mezclas endurecibles que contienen los éteres gli-
cidílicos epoxidados según el invento y, además, endurecedores
para resinas epoxídicas, como preferentemente anhídridos di- o
policarboxílicos.

15.

Las mezclas endurecibles según el invento, además, con-
tienen ventajosamente una porción de los poliepóxidos por lo
demás correspondientes, cuyos grupos epoxídicos, no obstante,
están saponificados entera o parcialmente en grupos hidroxilo,
y/u otros compuestos polihidroxiólicos de efecto interenlazador,

20.

como hexantriol. Como es natural, se puede adicionar a los
compuestos epoxídicos endurecibles también otros epóxidos, como
por ejemplo éteres mono- o poliglicidílicos de mono- o polial-
coholes, como alcohol butílico, 1,4-butandiol, o glicerina, o
bien de mono- o polifenoles, como resorcina, bis-[4-oxifenil]-

25.

dimetilmetano, o productos de condensación de aldehidos con
fenoles (novolacas), además éteres poliglicidílicos de ácidos
policarboxílicos, como ácido ftálico, así como además amino-
poliepóxidos, como son obtenidos por ejemplo mediante dehidro-

30.

halogenación de productos de transposición a base de epihalogeno-



26 1255

hidrinas y aminas primarias o secundarias, como n-butilamina, anilina, o 4,4'-di-[monometilamino]-difenilmetano.

54 Los compuestos epoxídicos endurecibles, o bien sus mezclas con endurecedores, pueden ser mezclados, además, antes del endurecimiento en cualquier fase con cargas, plastificantes, substancias que dan color, etc. Como medios 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.

10. 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 impregnación, resinas de laminación, medios de pintar, lacas, resinas de inmersión, resinas de colada, masa de embadurnar, masas de relleno y emplastar, aglutinantes, masas de moldeo y similares, así como para la elaboración de tales medios. Las nuevas resinas son particularmente valiosas como masas de aislamiento para la industria eléctrica.

15. En los ejemplos siguientes las partes significan partes en peso y los porcentajes tantos por ciento en peso; las temperaturas están indicadas en grados Celsius. Los contenidos epoxídicos indicados en equivalentes epoxídicos/kg han sido determinados según el método descrito por A. J. Durbetaki en "Analytical Chemistry", Tomo XXVIII, Nº 12, Diciembre de 1956, páginas 2000 - 2001, con ácido bromhídrico en ácido acético glacial.

25. E J E M P L O 1.

30. 1270 partes de una mezcla de éteres glicidílicos, obtenida por transposición de 1,1-dimetilolciclohexeno-3 con



267255

- epiclorhidrina, cuya preparación está descrita más adelante, son disueltas en 2000 partes en volumen de benceno y en esta solución son suspendidas 663 partes de carbonato sódico anhidro. Bajo enfriamiento mediante agua y agitación se introduce a gotas dentro de unas seis horas 1000 partes de ácido peracético al aproximadamente 42% (que contiene alrededor del 46% de ácido acético libre, aproximadamente 3% de peróxido de hidrógeno, y más o menos 1% de ácido sulfúrico) con tal velocidad que la temperatura interior no rebase unos 20°. Después de la adición del ácido peracético se agita la mezcla reaccional mecánicamente durante varias horas (por ejemplo unas 17 horas) a temperatura ambiente, después de lo cual se separa por filtración de sal suspendida y se lava el residuo salino seis veces con cada vez 800 partes en volumen de benceno. Los filtrados bencénicos unidos son una vez más mezclados con 530 partes de carbonato sódico y agitados a temperatura ambiente durante varias horas. Después de la separación de la sal ésta es lavada cinco veces con cada vez 250 partes en volumen de benceno. De los filtrados reunidos es separado por destilación a presión disminuída el benceno. Últimos restos de disolvente son eliminados a una presión de aproximadamente 0,1 mm de Hg y a una temperatura de baño de unos 80° dentro de 2 horas. Se obtiene 1323 partes de un líquido claro, incoloro con un contenido epoxídico de 8,6 equivalentes epoxídicos/kg. La mezcla de éter glicidílico utilizada en el ejemplo anterior es obtenida del modo siguiente:

- Una solución de 852 partes de 1,1-dimetilol-ciclohexeno-3 en 3000 partes en volumen de benceno es calentada a 70° después de la adición de 15 partes en volumen de una solución al aproximadamente 48% de BF₃ en éter etílico. Se introduce

267255



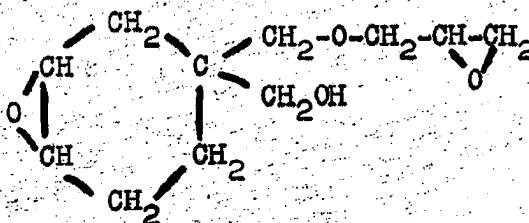
- cautelosamente a gotas bajo agitación dentro de unas dos horas 1110 partes de epíclorhidrina (proporción molar de dialcohol : epíclorhidrina = 1 : 2). Al cabo de más o menos 1/2 hora se inicia una reacción exotérmica. Mediante regulación de la velocidad de la adición a gotas la mezcla reaccional puede ser mantenida sin calentamiento al punto de ebullición del benceno. Después de la adición a gotas se continúa agitando a 80° durante tanto tiempo hasta que ya no se puede comprobar ningún epóxido. Entonces son adicionadas, bajo enfriamiento mediante hielo, por porciones 480 partes de NaOH molido tan paulatinamente (duración unos 20 minutos) que la temperatura interior no exceda de 25°. Después de una agitación ulterior durante una hora la mezcla reaccional es sacudida repetidas veces con cada vez aproximadamente 1000 partes en volumen de agua hasta que el agua de lavado presente reacción prácticamente neutra, lo cual sucede más o menos después del cuarto lavado. Las aguas de lavado son sacudidas con unas 1000 partes en volumen de benceno. Las soluciones bencénicas son secadas sobre sulfato sódico, después de lo cual se elimina el benceno mediante destilación. Quedan remanentes 1520 partes de una mezcla de éteres glicidílicos con un contenido epoxídico de 5,8 equivalentes epoxídicos/kg y un contenido en cloro de 5%.

E J E M P L O 2.

25. De modo análogo a la modalidad operatoria descrita en el ejemplo 1, son disueltas 198 partes del éter monoglicidílico de 1,1-dimetilolciclohexeno-3, cuyo aislamiento está descrito más adelante, en 500 partes en volumen de benceno y mezcladas con 133 partes de carbonato sódico anhidro. Se introduce a gotas dentro de 2 horas 200 partes de ácido peracético
- 30.



al aproximadamente 42%. Después de una agitación durante unas 20 horas a temperatura ambiente es separado por filtración de la sal, y esta es lavada seis veces con cada vez 300 partes en volumen de benceno. Los filtrados bencénicos unidos son nuevamente agitados con 106 partes de sosa durante unas 20 horas. Después de la separación de la sal ésta es lavada cinco veces con cada vez 100 partes en volumen de benceno. De los filtrados unidos es separado el benceno mediante destilación. Se obtiene 201 partes de un líquido incoloro, claro, con un contenido epoxídico de 7,7 equivalentes epoxídicos/kg (teórico: 9,34) que consiste principalmente en el diepóxido de fórmula



El éter monoglicídico de 1,1-dimetilolciclohexeno-3, utilizado en el ejemplo anterior es aislado de la mezcla de éteres glicídicos descrita en el último párrafo del ejemplo 1, destilando esta mezcla, primero sin columna de fraccionamiento a una presión de aproximadamente 0,05 mm, siendo fraccionadas en fino las fracciones iniciales que al efecto se van presentando (punto de ebullición 92 - 107°). El éter monoglicídico de 1,1-dimetilolciclohexeno-3 destila a 79 - 84°/0,02 - 0,04 mm de Hg y presenta un contenido epoxídico de 5,0 equivalentes epoxídicos/kg (teórico 5,04).

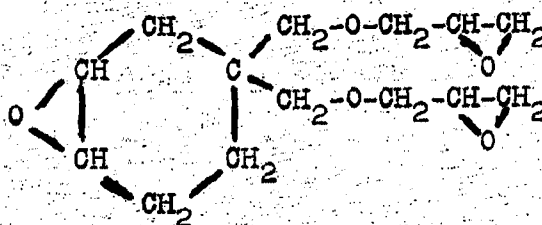
E J E M P L O 3.

De modo análogo a la modalidad operatoria descrita en el ejemplo 1 son disueltas 508 partes del éter diglicídico



257255

- de 1;1-dimetilolciclohexeno-3, cuyo aislamiento está descrito más adelante, en 800 partes en volumen de benceno, y mezcladas con 265 partes de carbonato sódico anhidro. Se introduce a gotas dentro de 3 1/2 horas 400 partes de ácido peracético al aproximadamente 42%. Después de una agitación durante 17 horas a temperatura ambiente es separado por filtración de la sal, y ésta es lavada seis veces con cada vez 350 partes en volumen de benceno. Los filtrados bencénicos unidos son agitados nuevamente con 212 partes de carbonato sódico durante aproximadamente 20 horas. Después de separada la sal, ésta es lavada cinco veces con cada vez 150 partes en volumen de benceno. De los filtrados bencénicos unidos es separado el disolvente mediante destilación. Quedan remanentes 533 partes de un líquido incoloro, claro, con un contenido epoxídico de 10,6 equivalentes epoxídicos/kg (teórico = 11,1) que consiste principalmente en el triepóxido de fórmula



- En el fraccionamiento en fino de este producto destila el compuesto triepoxídico puro a 119-122°/0,015 mm de Hg. Presenta un contenido epoxídico de 11 equivalentes epoxídicos/kg. Tiene un contenido epoxídico de 11 equivalentes epoxídicos/kg (teórico 11,1).

Análisis: $C_{14}H_{22}O_5$; Peso molecular: 270,32

Calculado:	C	62,20	H	8,20
encontrado:	C	62,23	H	8,08



207255

5. El éter diglicídílico utilizado en el ejemplo anterior del 1,1-dimetilol-ciclohexeno-3 ha sido aislado de la mezcla de éteres glicídílicos descrita en el último párrafo del ejemplo 1, sometiendo esta mezcla al fraccionamiento en fino. Al efecto destila el éter diglicídílico puro a 106-120°/0,04-0,05 mm de Hg. Presenta un contenido epoxídico de 7,8 equivalentes epoxídicos/kg (teórico 7,86).

E J E M P L O 4.

10. De manera análoga al modo operatorio descrito en el ejemplo 1, son disueltas 321 partes de una mezcla de éteres glicídílicos obtenida mediante transposición de 1,1-dimetilol-6-metilciclohexeno-3 con epiclorhidrina, cuya preparación está descrita más adelante, en 600 partes en volumen de benceno y mezcladas con 200 partes de carbonato sódico anhidro. Dentro de 1 3/4 horas se introduce a gotas 300 partes de ácido peracético al aproximadamente 42%. Después de una agitación durante unas 20 horas a temperatura ambiente es separado por filtración de la sal y ésta es lavada seis veces con cada vez 300 partes en volumen de benceno. Los filtrados bencénicos unidos son nuevamente agitadas durante unas 20 horas con 175 partes de carbonato sódico. Después de la separación de la sal ésta es lavada cinco veces con cada vez 100 partes en volumen de benceno y de los filtrados unidos es eliminado por destilación el disolvente. Se obtiene 331 partes de un líquido incoloro, claro con un contenido epoxídico de 8,3 equivalentes epoxídicos/kg. La mezcla de éteres glicídílicos utilizada en el ejemplo anterior puede ser obtenida como sigue:

30. 624 partes de 1,1-dimetilol-6-metil-ciclohexeno-3 fundido son mezcladas con 1000 partes en volumen de benceno. La solución es mezclada con 5 partes en volumen de una solu-



287255

ción al aproximadamente 48% de trifluoruro de boro en éter etílico, y calentada a ebullición. Bajo agitación son adicionadas a gotas 740 partes de epíclorhidrina de tal manera que la mezcla hierva continuamente sin calentamiento. Al efecto la temperatura va subiendo de 78° a 87°. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se adiciona a la mezcla reaccional por porciones bajo buena agitación dentro de aproximadamente 1/2 hora 328 partes de hidróxido sódico pulverizado al 97,5%. Por enfriamiento exterior con hielo la temperatura es mantenida a 25 - 30°. Seguidamente se agita aun durante 1 1/2 hora a 24°. Se separa por filtración del cloruro sódico formado y el filtrado es evaporado, finalmente al alto vacío en el baño maría en ebullición.

Se obtiene 982 partes de mezcla de éteres glicídicos con un contenido epoxídico de 5,46 equivalentes epoxídicos por kg. La destilación da, a 133-145°/0,03 mm de Hg, un producto con un contenido epoxídico de 6,27 equivalentes epoxídicos/kg y un contenido en cloro del 2%.

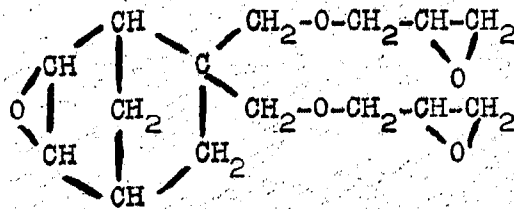
EJEMPLO 5.

266 partes de éter diglicídico de 1,1-dimetilol-2,5-metilen-ciclohexeno-3 con un contenido epoxídico de 7,3 equivalentes epoxídicos/kg, cuya preparación está descrita más adelante, son disueltas en un recipiente reaccional provisto de agitador, termómetro y embudo cuentagotas, en 970 partes de benceno. En la solución son suspendidas 133 partes de carbonato sódico anhidro y la mezcla es enfriada (16°) con ayuda de un baño maría. Dentro de una hora se introduce a gotas 200 partes de ácido peracético al 42%, a cuyo efecto se calienta el contenido del matraz a mas o menos 20°. Se hace agitar durante aun ulteriores 22 horas a la temperatura de baño indicada. La



261255

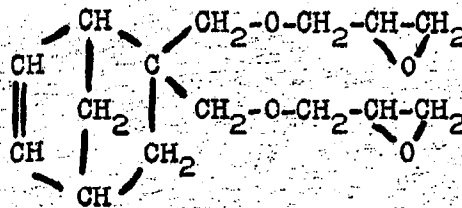
- sal suspendida es separada por filtración y el residuo salino es lavado tres veces con cada vez aproximadamente 300 partes de benceno. Las soluciones bencénicas unidas son agitadas a temperatura ambiente durante unas 15 horas con 160 partes de carbonato sódico; la sal es separada por filtración y lavada con benceno. De las soluciones bencénicas unidas el benceno es eliminado por destilación a una temperatura de baño de unos 50° a presión disminuída, primero por su mayor parte, finalmente a una temperatura de baño de unos 70° y a una presión de más o menos 0,1 mm totalmente. Como residuo quedan remanentes 276 partes de un líquido incoloro con un contenido epoxídico de 10,2 equivalentes epoxídicos/kg (teórico 10,6) que consiste principalmente en el triepóxido de fórmula



Análisis: C₁₅H₂₂O₅ Peso molecular: 282,33

15. Calculado: C 63,81% H 7,85% O 28,34%
 encontrado: C 63,70% H 7,87% O 28,50%.

El éster diglicídico utilizado en el ejemplo anterior de 1,1-dimetilol-2,5-metilenciclohexeno-3 de fórmula





267255

ha sido obtenido de la manera siguiente:

5. 770 partes de 1,1-dimetilol-2,5-metilen-ciclohexeno-3 son disueltas bajo agitación a 60° de temperatura exterior en 3000 partes de benceno. Después de la adición de 10 partes de solución de BF_3 al aproximadamente 48% en éter etílico son adicionadas dentro de 1 hora 945 partes de epiclorhidrina. Al cabo de 10 minutos se presenta reacción exotérmica y se mantiene mediante enfriamiento por hielo la temperatura a 60°C . Tan pronto que ya no pueda comprobarse ningún epóxido (unos 10. 10 minutos después de la adición a gotas) es enfriado a temperatura ambiente, siendo incorporadas por porciones dentro de 20 minutos 480 partes de polvo de hidróxido sódico, a cuyo efecto la temperatura va subiendo a 50°C . Entonces se calienta en el baño maría a 75°C y se continúa agitando durante 2 15. horas. Después del enfriamiento se sacude en un embudo separador 4 a 5 veces con cada vez 1000 partes de agua (hasta reacción neutra). Las aguas de lavado individuales son otra vez extraídas con 1000 partes de benceno. Las soluciones bencénicas unidas son secadas sobre sulfato de Na, filtradas y evaporadas a constancia de peso a $100^{\circ}/20$ mm de Hg. Se obtiene 20. 1329 partes de un líquido amarillo con un contenido epoxídico de 5,7 equivalencias epoxídicas/kg. Este producto bruto es destilado a través de una columna de fraccionamiento, a una presión de aproximadamente 0,3 - 0,5 mm de Hg. Las fracciones medias 25. (orden de ebullición $115 - 142^{\circ}$) con un contenido epoxídico de 7,2 - 7,5 equivalentes epoxídicos/kg son nuevamente fraccionadas, entonces a una presión de aproximadamente 0,15 mm. Las fracciones en el orden de ebullición de $124^{\circ} - 130^{\circ}$ con un contenido epoxídico de 7,3 (teórico 7,5) equivalentes epoxi- 30. dicos por kg consisten en el éter diglicídico

267255



Analisis: $C_{15}H_{22}O_4$; peso molecular: 226,33

Calculado: C 67,64 H 8,33 O 24,03%

encontrado: C 67,45 H 8,22 O 23,87%.

E J E M P L O 6.

5. 1,75 partes de un alcoholato de Na que es preparado mediante disolución de 0,82 partes de metal de sodio a unos 120° en 100 partes de 2,4-dioxo-3-oximetilpentano, son disueltas a temperatura ambiente, en una primera prueba, en 100 partes de un compuesto epoxídico obtenido con arreglo al ejemplo 1, con un contenido epoxídico de 8,60 equivalentes epoxídicos/kg. En una segunda prueba se procede como en la primera prueba, si bien en vez del compuesto epoxídico obtenido según el ejemplo 1, son utilizadas 100 partes de una resina epoxídica, líquida a temperatura ambiente, con un contenido epoxídico de aproximadamente 5,3 equivalentes epoxídicos/kg, producida por transposición de epiclorhidrina con bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano en presencia de álcali. Como endurecedor se emplea en ambas pruebas una mezcla, líquida a temperatura ambiente, que es preparada mediante condensación a unos 150° de 15 partes de éter cresilglicídico con 100 partes de una mezcla de anhídridos, consistente en 78 partes de anhídrido hexahidroftálico, 13 partes de anhídrido tetrahydroftálico, y 9 partes de anhídrido ftálico, siendo mezclada a temperatura ambiente con el compuesto epoxídico, o bien con la resina epoxídica.

Para la elaboración de piezas de colada ambas pruebas así obtenidas son vertidas uniformemente en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm) a temperatura ambiente y endurecidas uniformemente durante 24 horas a 140° .

30. Las viscosidades de partida medidas a 25° , así como las

267255



propiedades de las pruebas de colada endurecidas son las siguientes:

Prueba	Cantidad de endurecedor por 100 partes de compuesto epoxídico, o bien de resina epoxídica	Viscosidad de partida a 25° en cP	Resistencia a la flexión kg/mm ²	Resistencia al calor según Martens DIN en °C
1	185	200	12,6	87
2	116	700	14,8	83

5. Del nuevo compuesto epoxídico (prueba 1) según la invención por lo tanto, resultan combinaciones que con viscosidad de partida considerablemente más baja, a pesar de ello después del endurecimiento poseen las mismas buenas propiedades mecánicas y térmicas que la prueba 2. El compuesto epoxídico según la invención, por consiguiente, se presta excelentemente como resina de impregnación, laminación y de colada.

10. Propiedades similares son obtenidas, si se utiliza en vez del compuesto epoxídico antes utilizado, tales compuestos como son preparados según el ejemplo 3, o ejemplo 4. Igualmente son obtenidas propiedades similares, utilizando como endurecedor en lugar del endurecedor anterior anhídrido metilendometilentetrahidroftálico, utilizado al efecto por 1 equivalente de grupos epoxídicos 0,95 equivalentes de grupos de anhídrido.

EJEMPLO 7.

15. Pruebas de un compuesto epoxídico (Prueba 1) preparado según el ejemplo 3, con un contenido epoxídico de 10,6 equiva-

20.



267255

lentes epoxídicos/kg y, además pruebas de una resina epoxídica (Prueba 2), líquida a temperatura ambiente, con un contenido epoxídico de aproximadamente 5,3 equivalentes epoxídicos/kg, preparada mediante transposición de epiclorhidrina con bis- $\sqrt{4}$ -oxifenil $\sqrt{4}$ -dimetilmetano en presencia de álcali, son mezcladas a temperatura ambiente con trietilentetramina como endurecedor, a cuyo efecto se emplea respectivamente por 1 equivalente epoxídico 1/6 mol de trietilentetramina.

5.

10.

Una primera porción respectivamente de las mezclas endurecibles (cada vez 90 g) es vertida a temperatura ambiente en tubos de aluminio, mientras que otra segunda porción respectivamente de las mezclas es utilizada para la realización de conglomeraciones. Para la aplicación mencionada en último lugar son conglomeradas chapas de aluminio (170 x 25 x 1,5; solapado 10 mm) desengrasadas y pulidas, obtenibles bajo la denominación de "Anticorodal B", con las pruebas 1 y 2 antes descritas.

15.

20.

Tanto las pruebas de resina de colada, como las pruebas de resinas adhesivas son endurecidas uniformemente, primero durante 24 horas a temperatura ambiente y a continuación durante 24 horas a 40°.

25.

Las propiedades obtenidas de los cuerpos de colada, así como las resistencias al cizallamiento de tracción se aprecian por la tabla siguiente.

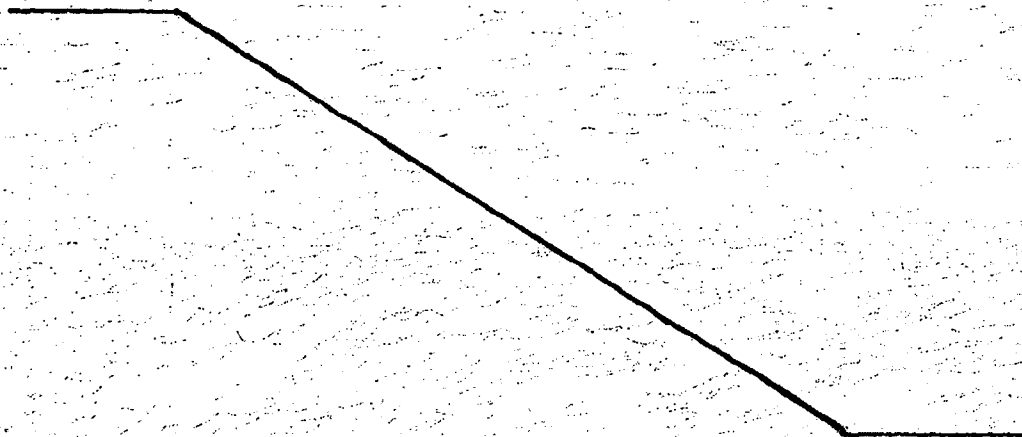
26 1255



Prueba	Viscosidad de la mezcla de resina de colada a 25°C en cP	Duración de uso a 25°C hasta 3000 cP	Resistencia a la flexión por impacto cmkg/cm ²	Resistencia al cizallamiento de tracción kg/mm ²
1	50	4 horas	>25	1,0
2	700	0 h 40'	>22	0,6

5. 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.

= . =



20.255

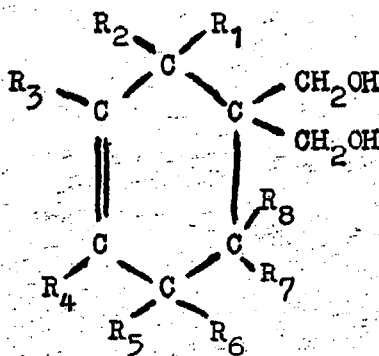


NOTA

267255

Descrito el objeto de la invención se declara nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridades núms 5343/60 del 10 de Mayo de 1960 y 3470/61 del 23 de Marzo de 1961, existiendo en ambas unidad de invención:

- 5. 1. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres glicídlicos que contienen por lo menos dos grupos epoxídicos, caracterizado porque se transpone dialcoholes insaturados de fórmula general



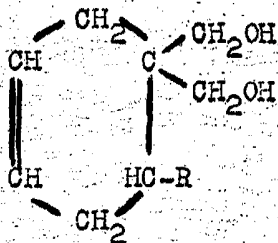
en la que simbolizan

- 10. R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ substituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, o hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, o aromáticos, preferentemente radicales alkilo inferiores con 1-4 átomos de carbono, o átomos de hidrógeno, a cuyo efecto R₁ y R₅ juntamente pueden significar
- 15. asimismo un radical alquileno, como un grupo metileno, en sucesión potestativa con epihalogenohidrinas o dihalogenohidrinas de glicerina, y porque se trata los mismos además con medios epoxidantes.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracte-



rizado porque se utiliza dialcoholes insaturados de fórmula



267255

en la que R significa un átomo de hidrógeno, o un radical alquilo inferior con 1-4 átomos de carbono.

5. 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 2, caracterizado porque se utiliza como dialcoholes insaturados 1,1-dimetilolciclohexeno-3, o 1,1-dimetilol-6-metil-ciclohexeno-3.

10. 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza por equivalente de hidróxilo del dialcohol 1-3 moles de epihalogenohidrina o diclorhidrina de glicerina.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se transpone el dialcohol con epiclorhidrina.

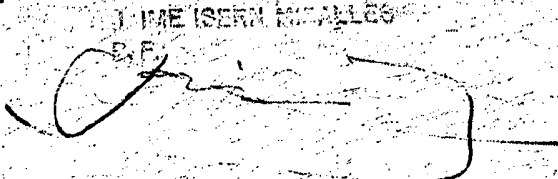
15. 6. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres glicidílicos que contienen por lo menos dos grupos epoxídicos.

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

Madrid, a 9 de Mayo de 1961.

CIBA SOCIETE ANONYME.

p. a.



 J. M. SERNICELLI