

272081

272081

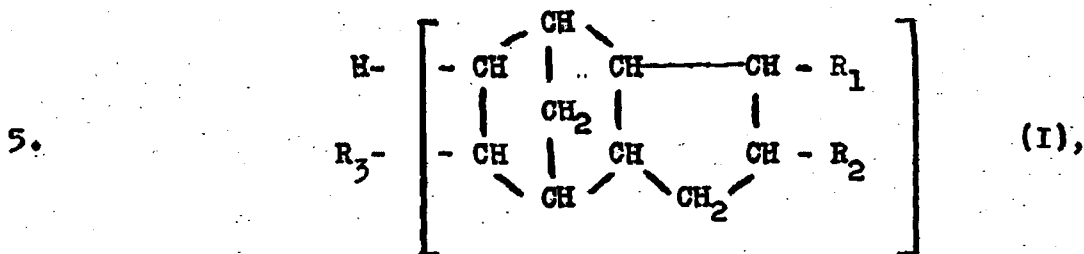
PATENTE
DE
INVENCION

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

..

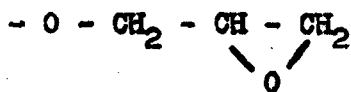
MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto del invento que aquí se expone son nuevos éteres glicídlicos de la fórmula



en la que R_1 , R_2 y R_3 representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo o un grupo glicidoxi

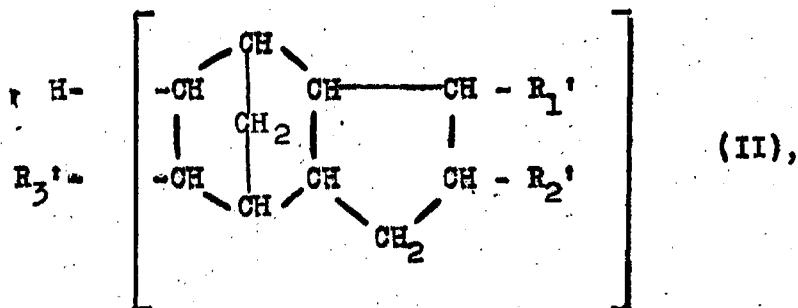
10.



5. siendo uno por lo menos de los radicales R_1 , R_2 o R_3 un grupo glicidoxi.

Los compuestos epóxidos de la fórmula (I) a que se refiere este invento pueden obtenerse haciendo reaccionar alcoholes de la fórmula

10.



15.

en la que R_1' , R_2' y R_3' representan cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo glicidoxi o un grupo hidroxilo, siendo uno por lo menos de los radicales R_1' , R_2' o R_3' un grupo hidroxilo,

20.

con epihalogenhidrinas o glicerindihalogenhidrinas, de preferencia epiclorhidrina.

En calidad de alcoholes de la fórmula (I) cabe mencionar:

25.

- el dihidroxi-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo-(5.2.1.0^{2,6})-decan-3 (o 4), 8 (o 9)-diol);
- el trihidroxi-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo-(5.2.1.0^{2,6})-decan-3,4,8 (o 9)-triol);
- el cloro-dihidroxi-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo-(5.2.1.0^{2,6})-4 (o 3)-cloro-decan-3 (o 4), 8 (o 9)-diol); y

30.



272081

- el bromo-dihidroxitetrahidro-diciclo-pentadieno (triciclo-
(5,2,1,0^{2,6})-4 (o 3)-bromo-decan-3 (o 4), 8 (o 9)-diol).

La reacción del alcohol (II) con una epihalogenhidrina puede efectuarse de manera ya de sí conocida, tanto en una sola etapa como, de preferencia, en dos etapas.

5. En el procedimiento de una sola etapa la reacción de la epihalogenhidrina con el dialcohol se efectúa en presencia de álcali, en concepto del cual se emplea de preferencia hidróxido sódico o hidróxido potásico. En este procedimiento

10. de una sola etapa, la epiclorhidrina que se utiliza según el procedimiento para la reacción puede ser substituída total o parcialmente por diclorhidrina, que en las condiciones del procedimiento y con una adición correspondiente de álcali se transforma intermediariamente en epiclorhidrina

15. y luego reacciona como tal con el dialcohol. En el procedimiento de dos etapas, empleado con preferencia, se procede en una primera etapa a condensar el alcohol (II) con una epihalogenhidrina, en presencia de catalizadores ácidos como, por ejemplo, el trifluoruro bórico, para formar éter halogenhidrínico, y a continuación se dehidrohalogena éste

20. en una segunda etapa por medio de álcalis, como el hidróxido potásico o el hidróxido sódico, para formar éter glicídico.

En la reacción de alcoholes de la fórmula (II) con más de un grupo hidroxilo por el procedimiento a que se refiere este invento, se originan siempre mezclas de éteres glicídicos. El contenido de grupos de éter glicídico depende de las condiciones del procedimiento, y en particular de la proporción molar de epiclorhidrina utilizada respecto al equivalente de hidroxilo del dialcohol. En general se ha comprobado que el contenido de grupos de éter gli-

25.

30.



272081 13 NOV. 1967

cidílico es tanto más elevado cuanto mayor se elige dicha proporción molar.

5. Las mezclas de éter glicidílico y los éteres glicidílicos que de ellas se aislan se caracterizan convenientemente por el contenido de grupos glicidílicos (equivalentes epóxidos por kg) y eventualmente también por el contenido de grupos hidroxilos (equivalente de hidroxilos por kg), así como por el contenido de cloro saponificable y el contenido de cloro determinado mediante el análisis de combustión
10. (equivalentes de cloro por kg).
15. Los éteres provistos de grupos epóxidos que se preparan según este invento constituyen a la temperatura ambiente productos flúidos. Las mezclas de éter glicidílico utilizables directamente como tales, así como los éteres di- e poliglicidílicos aislados de ellas, reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epóxidos y por lo tanto pueden reticularse o endurecerse por la adición de tales endurecedores de manera análoga a la de otros compuestos epóxidos polifuncionales. Como endurecedores de esta clase entran en consideración compuestos básicos o ácidos. Sumamente aptos se han revelado: las aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo mono-, di- y tri-butilaminas, m-fenilendiamina, bis-(p-aminofenil)-metano, bis-(p-aminofenil)-sulfona, etilendiamina, oxietilendiamina, N,N-dietiletilendiamina, tetra-(oxietil)-dietilentriamina, dietilentriamina, trietilentetramina, trimetilamina, dietilamina, trietanolamina, bases Mannich, tris-(dimetilamino-metil-fenol, piperidina, piperazina, guanidina y derivados guanidínicos como la fenildiguanidina y la difenilguanidina; dicianidamida,
- 20.
- 25.
- 30.



272081

10

- resinas de urea y formaldehído, resinas de melamina y formaldehído, resinas de anilina y formaldehído, polímeros de aminoestirenos, poliamidas como por ejemplo las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados di- o
5. trimerizados, polisulfuros polímeros (tiocol), isocianatos, isotiocianatos, ácido fosfórico; ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, como por ejemplo el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido metilendimetilentetrahidroftálico, el anhídrido del ácido dodecenilsuccínico,
10. el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el anhídrido del ácido hexachloroendometilentetrahidroftálico o el anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico o sus mezclas; anhídrido del ácido maleico o del ácido succínico; dianhídrido del ácido piromelítico, fenoles polivalentes, como por ejemplo la resorcina, la hidroquinona, la quinona, resinas de
15. fenolaldehído, resinas de fenolaldehído modificadas por aceite; productos de reacción de alcoholatos o fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del éster acetoacético; catalizadores de Friedel-Crafts, por
20. ejemplo $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos; fluoroboratos metálicos, como el fluoroborate de zinc; y boroquinas, como la trimetoxiboroquina. Los éteres monoglicídicos solos reaccionan también por los endurecedores mencionados, pero en la mayoría de los casos con formación de productos de reacción
25. lineales, no reticulados; con ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo, es posible reticularlos o endurecerlos. La expresión "endurecimiento", tal como aquí se emplea, significa la transformación del éter glicídico en resinas insolubles e infusibles.
- 30.

272081

10



5. Como se comprende, a los éteres glicidílicos endurecibles de este invento pueden añadirse también otros poliepóxidos, como por ejemplo éteres mono- o poliglicidílicos de mono- o polialcoholes, como el alcohol butílico, el 1,4-butandiol o la glicerina, o respectivamente de mono- o polifenoles, como la resorcina, el bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano o los productos de condensación de aldehidos con fenoles (novolacas); y además ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, como el ácido ftálico, así
10. como también aminopoliepóxidos como los que se obtienen, por ejemplo, por dehidrohalogenación de productos de reacción a base de epihalogenhidrinas y aminas primarias o secundarias, como la n-butilamina, la anilina o el 4,4'-di-(monometilamino)-difenilmetano.
15. Las propiedades de estos poliepóxidos conocidos pueden modificarse también de modo valioso por adición de éteres monoglicidílicos de la fórmula (I) como diluentes activos.
20. Los éteres glicidílicos de este invento o respectivamente sus mezclas con endurecedores y eventualmente otras resinas epóxidas pueden tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con cargas de relleno, ablandadores, materias colorantes, etc. Como extensores y cargas pueden emplearse por ejemplo el asfalto, el bitume, las
25. fibras de vidrio, la mica, el polvo de cuarzo, la celulosa, el caolín, el ácido silícico dividido finamente (AEROSIL) o polvo metálico.
30. Las mezclas de los compuestos diepóxidos de este invento y endurecedores pueden, sin cargas o con cargas, así como en solución o emulsión, servir de agentes auxi-



272081

liares textiles, de resinas para laminación, de barnices, de pinturas, de resinas de inmersión, de resinas colables, de masas para enrasar, extender y espatular, de adhesivos y similares, así como para la preparación de tales medios.

5. Sumamente valiosas son las nuevas resinas como masas de aislamiento para la industria eléctrica.

Para los fines antes mencionados se emplean de preferencia directamente las mezclas de éter glicídico originadas en la preparación, de modo que huelga el aisla-

10. miento de los éteres mono-, bi- ó triglicídicos por destilación fraccionada.

En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; la relación de las partes en peso a los volúmenes es la misma que la del kilogramo al litro; las temperaturas están registradas en grados Celsius.

- 15.

Los contenidos de epóxido indicados en equivalentes de epóxido por kg se han determinado por el método con ácido bromhídrico en ácido acético glacial, descrito por

20. A.J.Durbetaki en "Analytical Chemistry", volumen 28, nº 12, Diciembre de 1.956, páginas 2.000 - 2.001.

E J E M P L O 1.

a) Epoxi-hidroxi-tetrahydro-diciclopentadieno

300 partes de 8 (ó 9)-hidroxi-8,9-dihidro-diciclopentadieno (triciclo-(5.2.1.0^{2,6})-dec-3-en-8 (ó 9)-ol), preparado de manera conocida a base de diciclopentadieno por adición

25. de agua, se mezclan con 1000 volúmenes de benceno. Se trata con 20 partes de acetato sódico anhidro y se añaden con agitación, en una hora aproximadamente, 420 partes de

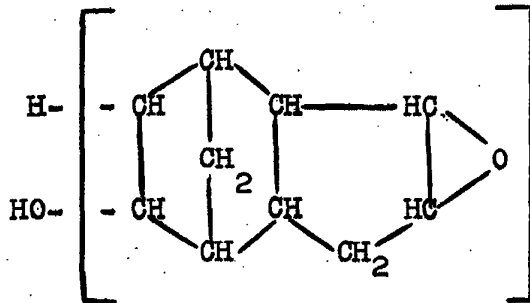
30. ácido peracético al 42%. La mezcla se mantiene a 30°



7208A

mediante refrigeración. Transcurridas otras 2 horas a 30°, se lava la solución bencénica con agua y solución 2-n de sosa hasta eximirla de ácido. Se seca la solución sobre sulfato sódico anhidro, se la filtra y se concentra. En la destilación del residuo se obtiene, a 120°/0,01 mm de Hg, el 3,4-epoxi-8 (ó 9)-hidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno de la fórmula

10.



15.

Análisis: C₁₀H₁₄O₂

Calculado: 0 19,25%

Hallado: 0 19,45%

El producto contiene 5,94 equivalentes de epóxido por kg.

b) Trihidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno

20.

83 partes de 3,4-epoxi-8 (ó 9)-hidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno se mezclan con 500 partes de agua y, después de añadir 1 volumen de una solución al 48% de trifluoruro bórico en éter etílico, se agitan durante 8 1/2 horas a unos 75°. Se extrae la solución con 200 volúmenes de éter.

25.

La parte acuosa se hace pasar lentamente por una columna cargada con 20 g de resina cambiadora de iones "Dowex 1-X8" (producto de cuaternización a base de poliestireno cloro-metilado y trimetilamina) en forma de base libre. La solución neutra se concentra en baño maría en vacío de chorro

30.

de agua. El residuo se destila en alto vacío. Se obtienen

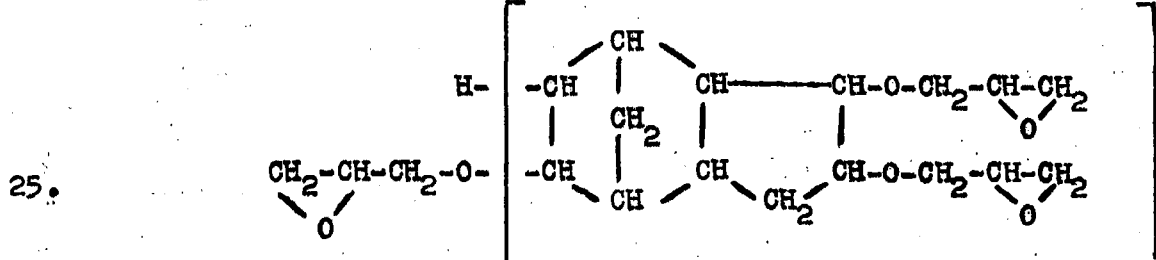


58 partes de 3,4,8 (o 9)-trihidroxi-tetrahidro-diciclo-
pentadieno (triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decan-3,4,8 (o 9)-triol),
con punto de ebullición alrededor de 200°/0,2 mm de Hg.

5. La substancia se solidifica formando una masa friable. Es-
ta contiene 16,5 equivalentes de hidroxilo por kg (teoría:
16,3).

c) Eter triglicidílico

10. 18,4 partes de 3,4,8 (o 9)-trihidroxi-tetrahidro-diciclo-
pentadieno se disuelven en 100 volúmenes de dioxano seco. Se
trata esta solución con 0,4 volúmenes de una solución al
48% de trifluoruro bórico en éter etílico y se instilan
en la mezcla, por agitación y a 70-80°, en el curso de 20
minutos, 27,8 partes de epíclorhidrina. Se enfría la so-
lución y se la trata a temperatura ambiente, por porciones,
15. con 12 partes de hidróxido sódico pulverizado. Al cabo de
1 1/2 horas se filtra y luego se concentra la solución.
Se diluye con 100 volúmenes de benceno, se lava con 20 volú-
menes de solución 1 molar de fosfato monosódico, se seca
sobre sulfato sódico anhidro, se filtra y se concentra.
20. Se obtiene una resina epóxida clara y flúida, con 4,55
equivalentes de epóxido por kg, que se compone en su mayor
parte del éter triglicidílico de la fórmula





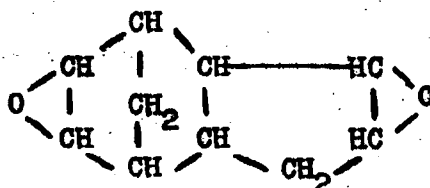
272081

EJEMPLO 2.

a) Dihidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno

328 partes de dióxido técnico de diciclo-pentadieno (triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-3,4,8,9-diepoxi-decano de la fórmula

5.



10.

se sacuden en presencia de 20 g de níquel Raney y unos 400 volúmenes de metanol en una atmósfera de hidrógeno, al principio a 100°, luego a 150° y 80-120 atmósferas de presión, hasta que ya no se absorbe más hidrógeno. Se separa por filtración el catalizador y se destila el disolvente. El residuo da, por destilación en alto vacío, 240 partes de 3 (o 4), 8 (o 9)-dihidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno (triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decan-3(o 4), 8 (o 9)-diol) cristalizado, de punto de ebullición 152-156°/0,01-0,02 mm de Hg.

15.

20.

Análisis: C₁₀H₁₆O₂

Calculado: C 71,39 H 9,59%

Hallado : C 71,1 H 9,5%

El producto contiene 11,87 equivalentes de hidroxilo por kg (teoría: 11,89).

25.

b) Eter diglicídico

84 partes, del 3 (o 4), 8 (o 9)-dihidroxi-tetrahidro-diciclo-pentadieno preparado según el ejemplo 2 (a) se trata con 100 volúmenes de benceno, 200 volúmenes de cloroformo y 2 volúmenes de una solución al 48% de trifluoruro bórico en éter etílico y se calientan a 65°. En el curso de 23

30.

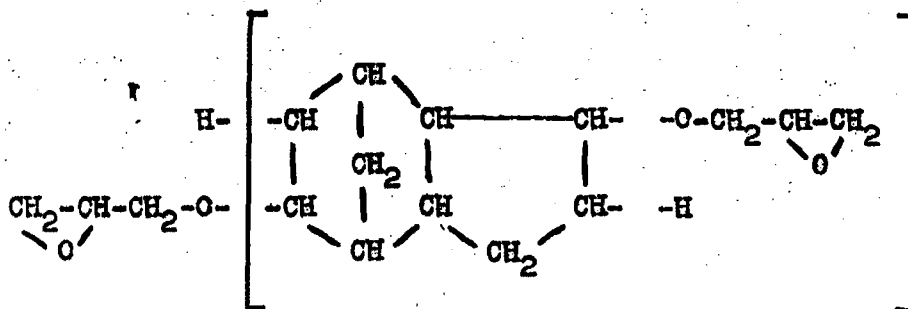


272-81

minutos se instilan 95 partes de epíclorhidrina. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se añaden a la mezcla, en porciones, agitando y en el curso de 6 minutos, 41 partes de hidróxido sódico pulverizado. Pasados 20 minutos más, se filtra la mezcla. El filtrado se concentra en alté vacíe y se exime de los últimos residuos de disolvente. El producto flúido obtenido contiene 4,89 equivalentes de epóxido por kg y se compone principalmente del éter diglicídico de la fórmula

5.

10.



15.

E J E M P L O 3.

a) Cloro-hidroxi-tetrahidrodiciclo-pentadieno

Un recipiente de agitación, provisto de agitador, refrigerador, termómetro y tubo de introducción de gas, se carga con una solución de 84 partes de bicarbonato sódico en 850 partes de agua y una solución de 150 partes de 8(o 9)-hidroxidihidro-diciclo-pentadieno (tríciclo-(5,2,1,0^{2,6})-dec-3-en-8(o 9)-ol) en 150 partes de acetona. Con buena refrigeración y agitando enérgicamente, se introducen entences entre 10 y 15° 64 partes de cloro gaseoso. Terminada la insuflación de cloro, se determina de manera conocida (tratamiento de una muestra de substancia con solución de yoduro potásico, acidificación y titulación del yodo liberado respecto a una solución de tiosulfato sódico) que en la mezcla reaccional no existe ya ningún cloro activo.

20.

25.

30.

272081

16



5. La mezcla reaccional, que contiene en una fase inferior el producto de la reacción con un poco de acetona y agua, así como en una fase superior la solución de sal común con la cantidad principal de acetona y un poco de producto de la reacción, se exime en su totalidad de acetona en baño maría, en vacío, se enfría y se vierte la solución de sal común superpuesta. El producto que queda se seca a continuación en baño maría, en vacío, y se obtienen así 179 partes de 4(o 3)-cloro-3(o 4), 8(o 9)-dihidroxi-tetrahidrodiciclopentadieno (triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-4(o 3)-cloro-decan-3(o 4), 8(o 9)-diol) en forma de un líquido verde pardusco, que en frío se mueve sólo con dificultad.

10. Una muestra recogida con un poco de éter, para el análisis, se separa por filtración de la poquísima sal que contiene y se vuelve a concentrar. El producto contiene entonces 7,2 equivalentes de grupos hidroxilos por kg y 18,55% de cloro.

b) Eter diglicídico

15. 178 partes del 4(o 3)-cloro-3 (o 4), 8(o 9)-dihidroxi-tetrahidrodiciclopentadieno preparado según el ejemplo 3 a) se recogen en 100 partes de benceno, se tratan con 1 parte de una solución al 40% de trifluoruro bórico en éter etílico, se calientan a 70° y luego, refrigerando de vez en cuando a 70-75°, se instilan 120 partes de epiclorhidrina. Se agita todavía durante 15 minutos y, por titulación de una muestra de substancia con solución de HBr/ácido acético glacial, se comprueba que toda la epiclorhidrina ha reaccionado. Se hacen afluir entonces, a unos 60° y bastante rápidamente, 145 partes de lejía sódica acuosa al 44,2%, con lo que la temperatura se remonta hasta cerca de 65°, y se prosigue luego la agitación durante una hora todavía a 70°. A conti-

20.

25.

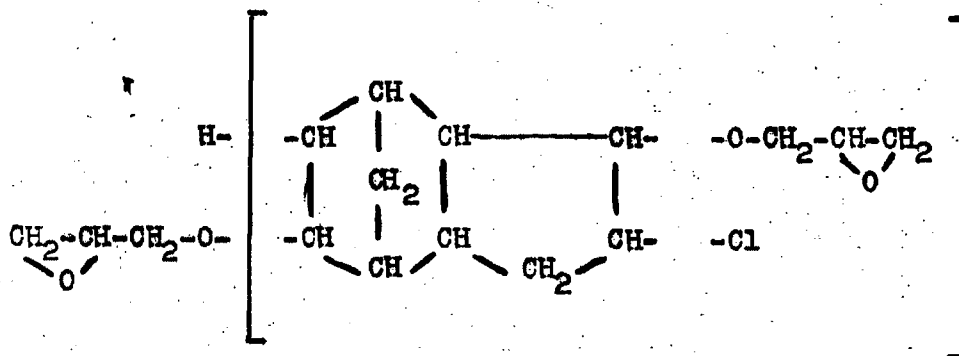
30.



272 581 16 NOV

5. nuación se enfría, se añaden 100 partes de agua para disolver la sal común y se separa la fase acuosa. A continuación la fase orgánica se exime en vacío completamente del disolvente y luego se la purifica, estando todavía caliente, sobre un poco de kieselgur. Se obtienen 228 partes de un producto pardo claro, bastante fluido, que contiene 4,54 equivalentes de epóxido por kg y 14,4% de cloro y se compone principalmente del éter diglicídico de la fórmula

10.



15.

E J E M P L O 4.

20.

25.

30.

Unas muestras de una resina de éter poliglicídico fluido a la temperatura ambiente, con un contenido de epóxido de 5,3 equivalentes de epóxido por kg y preparada por reacción de epíclorhidrina con bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano en presencia de álcali (resina A, muestra 1), y unas muestras del éter triglicídico preparado según el ejemplo 1 c (resina B, muestra 2), con un contenido de epóxido de 4,55 equivalentes de epóxido por kg, se mezclan a temperatura ambiente con 1/6 moles de trietilentetramina para cada una por 1 equivalente de grupos epóxidos, como agente endurecedor. En 100 g de cada una de las muestras de resina colable así obtenidas se determinan los tiempos de gelificación y las temperaturas de reacción exotérmica. Para ello se ajustan las

272081



muestras de resina colable exactamente a 20°C y luego se las cuela a temperatura ambiente (25°) en manguitos de aluminio (4 cm de altura, 6 cm de diámetro).

Los índices de viscosidad de las resinas epóxicas, los tiempos de gelificación y las temperaturas máximas de reacción exotérmica se comparan en la tabla que sigue

5.

Muestras	Viscosidad de la resina epóxida a 25°, en centipoises	Tiempos de gelificación de una muestra de 100 g, en minutos	Temperaturas máximas de reacción exotérmica de una muestra de 100 g, en grados C.	Muestras de resina colable endurecidas
1	9000	35	213	Carga de burbujas
2	6000	17	185	Sin burbujas

101.

15.

20.

Las combinaciones de este inventé, dan, de manera sorprendente, a pesar de los tiempos de gelificación notablemente más breves, temperaturas máximas de reacción exotérmica más bajas.

25.

Otra porción de cada una de las muestras 1 y 2 se coló sobre placas de vidrio en capas de 1/10 de mm y 1 mm de espesor. Mientras en las extensiones de la muestra 1 se presentó fuerte enturbiamiento lechoso al cabo ya de poco tiempo (unos 2 minutos), las extensiones con la muestra 2 permanecieron sorprendentemente limpias y dieron,

30.

al cabo de 24 horas de endurecimiento a temperatura ambiente, películas perfectas, duras y que se adherían excelente-

272081



temente al soporte, que al cabo de 1 hora de someterse a temperatura ambiente a la acción de ácido sulfúrico 5-n, lejía sódica 5-n, agua, acetona y clorobenceno resultan estables.

EJEMPLO 5.

5.

Unas muestras de la resina de éter poliglicidílico ya conocida, empleada en el ejemplo 4, flúida a la temperatura ambiente y que tiene un contenido de epóxido de 5,3 equivalentes de epóxido por kg (muestra 1) y unas muestras del éter diglicidílico clorado preparado según el ejemplo 3 b (muestra 2), con un contenido de epóxido de 4,54 equivalentes de epóxido por kg, se mezclan a 120-125° con anhídrido de ácido ftálico como agente endurecedor, empleando en cada caso por 1 equivalente de grupos epóxidos 0,85 equivalentes de grupos anhídridos.

10.

15.

Una porción de cada una de las muestras de resina de colada, así obtenidas se vierte a unos 120° en moldes de aluminio (40 x 10 x 140 mm) y se endurece uniformemente a 140° durante 24 horas.

20.

Los índices de viscosidad de la resina de éter poliglicidílico, así como las propiedades de las muestras de colada endurecidas, figuran en la tabla siguiente.

25.

Muestra	Viscosidad de la resina de éter poliglicidílico a 25°, en centipoises	Resistencia a la flexión, en kg/mm ²	Resistencia a la flexión por impacto, en cmkg/cm ²
1	9000	11,5	4,3
2	630	10,1	5,3

272,81 16 NOV. 1957



- La combinación a que se refiere este invento, a causa de la bajísima viscosidad a 25°, sirve admirablemente para impregnar, laminar y colar. Se obtienen propiedades ventajosas semejantes si en lugar de 0,85 equivalentes de anhídrido de ácido ftálico se utilizan 0,75 o 0,95 equivalentes
5. de anhídrido de ácido ftálico por equivalente de grupos epóxidos, o si en vez de anhídrido de ácido ftálico se emplean como endurecedor anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido metilendometilentetrahidroftálico o anhídrido del ácido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico o sus mezclas.

272081 16 NOV 1961

NOTA

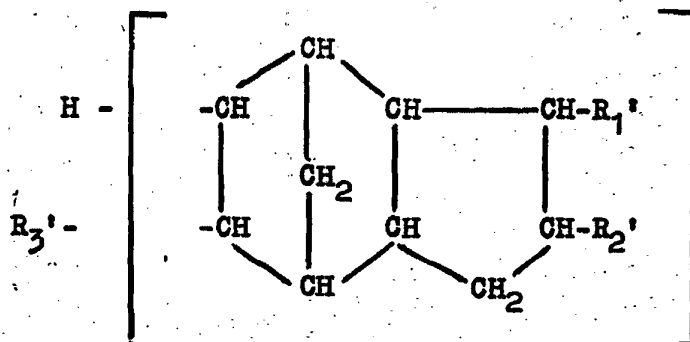
272081

Hecha la descripción del presente invento, lo que se declara como nuevas y de propia invención, las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las patentes suizas núms. 12905/60, del 17 de Noviembre de 1.960 y núm. 11874/61 del

5. 13 de Octubre de 1.961, existiendo en ambas unidad de invención

1. Procedimiento para la preparación de nuevas éteres glicidílicos, caracterizado por el hecho de que se hacen reaccionar alcoholes de la fórmula

10.



15.

en la que

R₁' , R₂' y R₃' significan cada uno un átomo de hidrógeno un átomo de halógeno, un grupo glicidoxi o un grupo hidroxilo, siendo uno por lo menos de los radicales R₁' , R₂' o R₃' un grupo hidroxilo,

20.

con epihalogenhidrinas o glicerindihalogenhidrinas.

25.

2. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en

272081

16



concepto de alcohol se emplea el triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-4(o 3)-cloro-decan-3(o 4),8(o 9)-diol.

5. 3. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de alcohol se emplea el triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decan-3(o 4),8(o 9)-diol.

10. 4. Procedimiento en conformidad con lo definido en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en concepto de alcohol se emplea el triciclo-(5,2,1,0^{2,6})-decan-3,4,8(o 9)-triol.

5. Procedimiento para la preparación de nuevos éteres glicidílicos.

15. Según se describe y reivindica en la presente memoria que consta de 18 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras, acompañadas de la documentación correspondiente.

Madrid, a 16 de Noviembre de 1.961

CIBA, SOCIETE ANONYME

p. a.

JAIMÉ ISERN MIRALLES
P.P.