



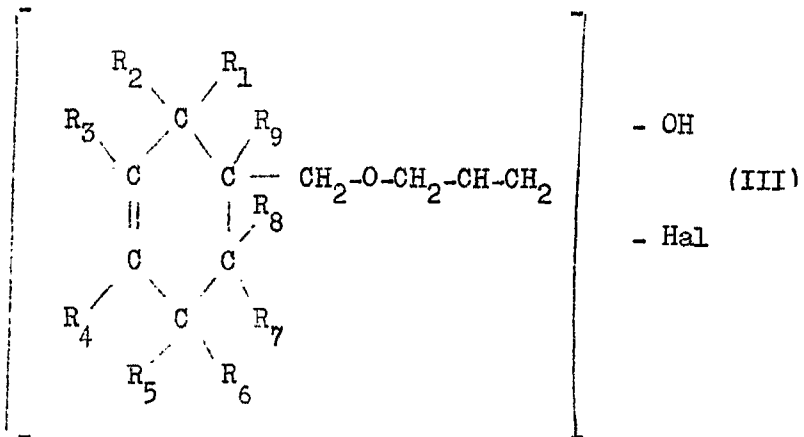
324130

R^u y R^v significan dos átomos de hidrógeno o, juntos, el grupo metilénico.

Los nuevos diepóxidos de las fórmulas (I) y (II) constituyen por lo general líquidos destilables, que, en combinación con los agentes de endurecimiento usuales para las resinas epóxicas, son particularmente aptos como resinas de impregnación y de laminación y que además constituyen valiosos diluentes activos para otras resinas epóxicas de mayor viscosidad.

10. Los compuestos de diepóxido de este invento pertenecientes a la fórmula (I) se sintetizan de preferencia procediendo en un compuesto de la fórmula

15.



20.

donde los radicales

R₁ a R₉ tienen el mismo significado que antes en la fórmula (I) y



324130

Hal significa un átomo de halógeno, como cloro o bromo,

por el orden de sucesión que se quiera, a transformar el grupo halogenhidrínico, por tratamiento con agentes deshidrohalogenantes, en el correspondiente grupo 1,2-epóxido

5. y a epoxidar el enlace doble C=C del anillo ciclohexénico por tratamiento con agentes epoxidantes.

En calidad de agentes deshidrohalogenantes para la transformación del grupo halogenhidrínico en un grupo epóxido son aptos en particular los álcalis fuertes, por ejemplo el hidróxido potásico o el hidróxido sódico.

- 10.

La epoxidación del enlace doble C=C del anillo ciclohexénico se efectúa por los métodos habituales, de preferencia con ayuda de perácidos orgánicos, como el ácido peracético, el ácido perbenzoico, el ácido peradípico, el ácido monoperftálico, etc.; y pueden emplearse además mezclas de H_2O_2 y ácidos orgánicos, como el ácido fórmico, o anhídridos de ácido, como el anhídrido de ácido acético o el anhídrido de ácido succínico. En calidad de agente epoxidante puede servir también el ácido hipocloroso, en cuyo caso se aduce, en una primera etapa, HOCl al enlace doble y en una segunda etapa, con acción de agentes disociadores de HCl (por ejemplo, álcalis fuertes), se origina el grupo epóxido.

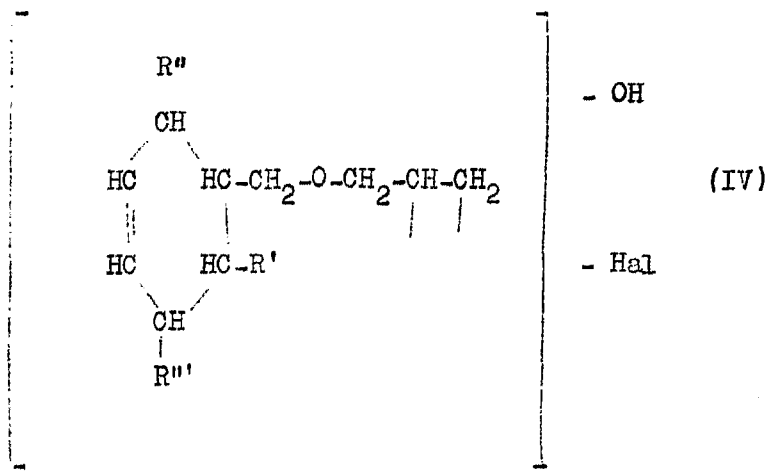
- 15.
- 20.

25. Para la síntesis del compuesto diepóxido de



la fórmula (II) se parte de compuestos de la fórmula

5.



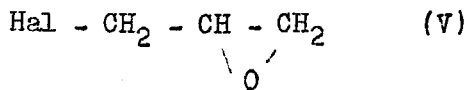
10.

R', R'' y R''' tienen el mismo significado que antes en la fórmula (II) y Hal significa un átomo de halógeno (como cloro o bromo).

15.

Las materias de partida de las fórmulas (III) y (IV) son a su vez cómodamente asequibles condensando una epihalogenhidrina de la fórmula

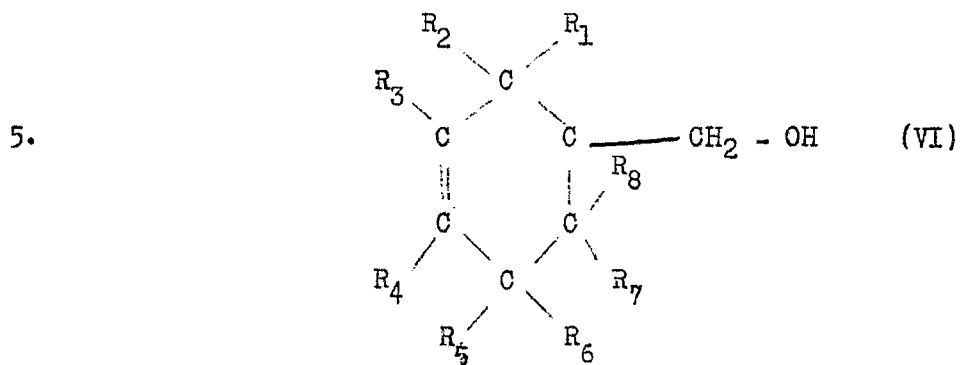
20.



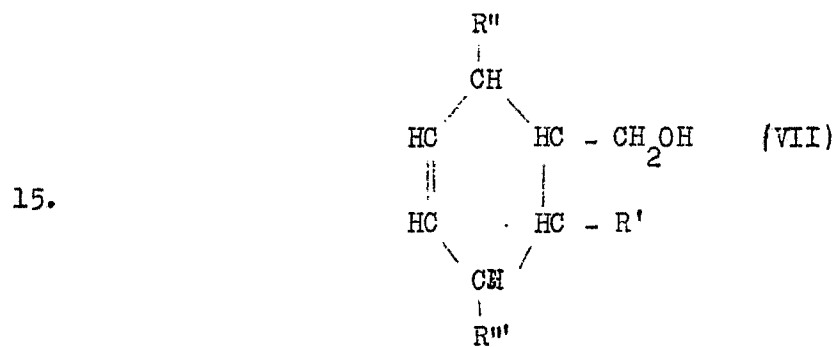


324130

con un alcohol de las fórmulas



10. o respectivamente



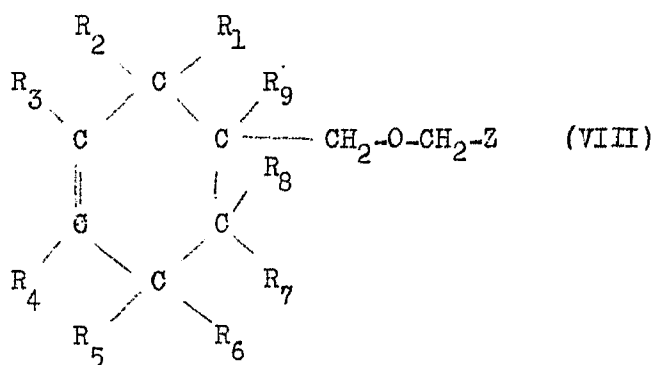
20. En calidad de epihalogenhidrinas de la fórmula (V) cabe citar la epibromohidrina y, en particular, la epiclorohidrina.



324130

Los nuevos diepóxidos de las fórmulas (I) y (II) pueden sintetizarse también tratando con agentes epoxidantes éteres alílicos o glicidílicos de la fórmula

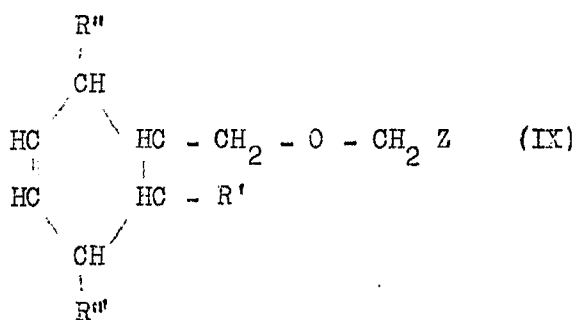
5.



10.

o respectivamente de la fórmula

15.



20.

en las que los radicales

R_1 a R_9 o respectivamente



R' a R''' tienen el mismo significado que en las fórmulas (I) y (II), mientras que

Z representa el radical $-\text{CH}=\text{CH}_2$ o $-\text{CH}-\text{CH}_2$.

5. Los éteres glicidílicos de las fórmulas (VIII) y (IX) pueden obtenerse cómodamente en forma directa, por ejemplo, mediante adición de Diels-Alder de éter alilglicidílico a dienos, como el butadieno o el ciclopentadieno (o respectivamente el dicitopentadieno, que durante la reacción se descompone en 2 moles de ciclopentadieno).

10. Durante la epoxidación del enlace doble C=C en los compuestos de partida de las fórmulas (III), (IV), (VIII) o (IX) se originan también simultáneamente, por lo general, a causa de reacciones secundarias, pequeñas proporciones de epóxidos total o sólo parcialmente hidrolizados, es decir, compuestos en los que los grupos epóxidos de los diepóxidos de las fórmulas (I) y (II) se han disociado total o parcialmente para convertirse en grupos hidroxílicos vecinos o grupos hidroxílicos esterificados.

15. Se ha comprobado que la presencia de tales productos secundarios influye por lo general favorablemente en las propiedades técnicas de los diepóxidos endurecidos, En consecuencia se recomienda renunciar al aislamiento de los diepóxidos puros separándolos de la mezcla reaccional.



Los diepóxidos de este invento reaccionan con los endurecedores habituales para los compuestos epóxidos. Por consiguiente, se los puede reticular o endurecer por adición de tales endurecedores, igual que los otros compuestos epóxidos polifuncionales o resinas epóxidas. En calidad de tales endurecedores entran en consideración los compuestos básicos o, en particular, los compuestos ácidos.

- Han demostrado ser aptos: las aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo la p-fenilendiamina, el bis-(p-aminofenil)-metano, la etilendiamina, la N,N-dietil-etilendiamina, la dietilentriamina, la tetra-(oxietil)-dietilentriamina, la trietilentetramina y la N,N-dimetil-propilendiamina; las bases Mannich, como el tris-(dimetil-aminometil)-fenol; la diciandiamida, las resinas de urea-formaldehído, las resinas de melamina-formaldehído, las poliamodas (por ejemplo, las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados), los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, el bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano, las resinas de fenol-formaldehído, los productos de la reacción de alcoholatos de aluminio o fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del éster acetoacético, los catalizadores de Friedel-Crafts (por ejemplo, $AlCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos, como



324130

por ejemplo los complejos BF_3 -amínicos), los fluoroboratos metálicos (como el fluoroborato de zinc); el ácido fosfórico; y las boroxinas, como la trimetoxiboroxina.

- Con preferencia se emplean en calidad de endurecedores los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos; por ejemplo, el anhídrido del ácido ftálico, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido hexahidroftálico, el anhídrido del ácido metilhexahidroftálico, el anhídrido del ácido endometilen-tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic), el anhídrido del ácido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, el anhídrido del ácido succínico, el anhídrido del ácido adípico, el anhídrido del ácido maleico, el anhídrido del ácido alilsuccínico, el anhídrido del ácido dodecenilsuccínico, el anhídrido del ácido 7-alil-biciclo(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico y el dianhídrido del ácido piromelítico, o mezclas de estos anhídridos. Se emplean preferentemente los endurecedores líquidos a la temperatura ambiente.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

- En ocasiones se pueden emplear al mismo tiempo aceleradores, como aminas terciarias, sus sales o compuestos amónicos cuaternarios, por ejemplo tris(dimetilaminometil)fenol, bencildimetilamina o fenolato de bencildimetilamonio, sales estánicas divalentes de ácidos carboxílicos, como el octoato de estaño divalente, o alcoho-
- 25.



324130

latos de metal alcalino, como por ejemplo el hexilato sódico.

Para el endurecimiento de los diepóxidos de este invento con anhídridos se emplean convenientemente, por 1 equivalente-gramo de grupos epóxidos, 0,5 a 1,1 equivalentes-gramo de grupos anhídridos.

El endurecimiento puede efectuarse también en dos etapas. En la primera etapa, por ejemplo, se reticula a la temperatura ambiente, por ejemplo con una poli-
10. amina, el grupo glicidílico más reactivo, y en la segunda etapa se reticula en caliente, por ejemplo con un anhídrido de ácido policarboxílico, el grupo epóxido menos reactivo del anillo ciclohexénico.

La expresión "endurecimiento", según aquí se
15. usa, significa la conversión de los diepóxidos antes mencionados en productos reticulados, insolubles e infusibles, y por lo general con moldeo simultáneo para formar cuerpos moldeados, como cuerpos de fundición, cuerpos prensados o cuerpos laminados, o bien estructuras planas, como pelícu-
20. las barnizadas o revestimientos.

Un empleo importante de los diepóxidos de este invento consiste además en la utilización como di-
luentes activos para otros compuestos poliepóxidos o re-
sinas epóxidas. La adición de los llamados "diluentes ac-
25. tivos" suele ser deseable en el empleo como resinas cola-



bles o laminables o como barnices sin disolvente, para obtener mezclas de resina endurecibles, líquidas a la temperatura ambiente, que tengan la viscosidad más baja posible.

En comparación con el conocido dióxido de vi-

5. nilciclohexeno, que a causa de su escasa viscosidad se utiliza bien como diluyente activo y que por su constitución es el compuesto que más se acerca a los diepóxidos de este invento, estos últimos se distinguen, sorprendentemente, por propiedades eléctricas considerablemente mejores después de la permanencia en agua de probetas endurecidas que se obtienen con los diluentes activos en cuestión a partir de mezclas endurecibles de resina epóxida.
- 10.

Como otros compuestos diepóxidos o poliepóxi-

15. dos que pueden usarse con los diepóxidos de este invento, particularmente para disminuir su viscosidad, cabe citar, a título de ejemplo: los éteres poliglicídílicos de alcoholes polivalentes, o, en particular, de fenoles polivalentes, como la resorcina, el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano (= bisfenol A) o los productos de la condensación
20. de formaldehído con fenoles (novolacas); los ésteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo el ácido ftálico, los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de reacción a base de epihalogenhidrina y aminas primarias o
25. secundarias, como la anilina o el 4,4'-diaminodifenilme-

324130



- tano; así como los compuestos alicíclicos que contienen varios grupos epóxidos, como el diepóxido de dicitlopentadieno, el éter etilenglicol-bis(3,4-epoxitetrahidrociclopentadien-8-ílico), el éter 3,4-epoxitetrahidrociclopentadienil-8-glicidílico, el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano, el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano, el diepóxido de éter bis(ciclopentílico) o el 3,4-epoxihexahidrobencal (3,3-epoxiciclohexan-1,1-dimetanol). De preferencia se emplean los compuestos poliepóxidos de esta índole que con líquidos a la temperatura ambiente.
- 5.
- 10.

- Objeto de este invento son también, por lo tanto, las mezclas endurecibles que contienen los diepóxidos de este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepóxidos y poliepóxidos y además endurecedores para las resinas epóxidas, como, de preferencia, los anhídridos de ácido dicarboxílico o policarboxílico.
- 15.

- Los compuestos diepóxidos de este invento, o sus mezclas con compuestos poliepóxidos y/o endurecedores, pueden además, antes del endurecimiento, tratarse en cualquier fase con agentes de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias incombustibilizantes y desmoldeadores.
- 20.

25. En concepto de agentes extensores y de relleno



pueden emplearse, por ejemplo, asfalto, bitumen, fibras de vidrio, celulosa, mica, polvo de cuarzo, hidróxido de aluminio, yeso, caolín, dolomita molida, dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o

5. metal en polvo, como polvo de aluminio.

Las mezclas endurecibles, en estado relleno o sin rellenar, eventualmente en forma de soluciones de las emulsiones, pueden servir de agentes auxiliares de la industria textil, agentes de revestimiento, resinas laminables, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas para colada, masas para moldeo, masas para extender y espátular, masas para el recubrimiento del suelo, masas de embutición y aislamiento para la industria electrotécnica y adhesivos, así como para la fabricación de tales produc-

10. tos.

Se aprovechan muy ventajosamente en todos los casos en que se desean sistemas fluidos, sin disolventes, que tengan la viscosidad más baja posible.

En los ejemplos que siguen, los porcentajes significan porcentajes en peso y las temperaturas están indicadas en grados centígrados.

20.



EJEMPLO 1

a) Preparación del alcohol Δ^3 -tetrahidrobencílico

5. En una autoclave agitadora se hidrogenan a 125° y con 150 atmósferas de presión inicial 1100 g (10 moles) de aldehído tetrahidrobenzoico (al 96 %) en presencia de 15 g de cromito de cobre. Durante la hidrogenación se produce un aumento de temperatura de 130 a 145°, según la actividad del catalizador. Después de absorbida la cantidad calculada de hidrógeno, se interrumpe la hidrogenación, se filtra la mezcla reaccional y se destila el filtrado en una instalación rectificadora.
- 10.

Rendimiento: 834 g de líquido incoloro, lo que corresponde al 77,6 % de la teoría.

Punto de ebullición: 75,5° a 76° / 7 Torr.

15. b) Preparación de 1-(Δ^3 '-tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2

20. Se añaden cautamente 10 cc de tetracloruro de estaño a 1200 cc de dioxano absoluto y la precipitación que entonces se origina se disuelve mediante ligero calentamiento a 40°, con exclusión de la humedad. Se añaden luego 1120 g (10 moles) de alcohol tetrahidrobencílico y se calienta la mezcla reaccional a 40°. Se instilan a continuación 943,5 g (10 moles + 2 % de exceso) de epoclorohidrina,



- procediendo de modo que la mezcla reaccional, con ligera refrigeración a causa de la reacción exotérmica, se mantenga siempre entre 40° y 42°. La adición dura unas 3 horas. Terminada esta adición, se descarta la refrigeración cuando ya no puede percibirse ningún aumento más de temperatura. La mezcla reaccional se enfría entonces hasta la temperatura ambiente en el curso de 1 hora. Para eliminar el tetracloruro de estaño, se añaden agitando 25 g de sosa (calcinada) y 7 cc de agua. Al cabo de unos 30 minutos se separa por filtración el cieno formado, se concentra el filtrado y se le destila.
- 5.
- 10.

Rendimiento: 1469,6 g (lo que corresponde al 71,8 % de la teoría) de líquido oleoso

Punto de ebullición: 107°/0,3 Torr - 110°/0,5 Torr

15. n_D^{20} : 1,4917

Análisis: $C_{10}H_{17}O_2Cl$

calculado: 58,68% de C 8,37% de H

hallado: 58,85% de C 8,26% de H

20. c) Preparación de éter 3',4'epoxi-hexahidrobencil-glicídico

Se disuelven en 1000 cc de benceno 722,5 g (3,53 moles) de 1-(Δ ^{3'}-tetrahidrobenciloxi)-3-cloropropanol-2 y se añaden a la solución 62 g de bicarbonato sódico.



En esta mezcla reaccional, empezando a la temperatura ambiente, se instilan 487 g de ácido paracético acuoso al 58 % (3,53 moles + 5 %), de tal modo que la temperatura en la mezcla reaccional se mantenga siempre a 30°, eventualmente con refrigeración temporal. La adición debe durar unas 2 horas. Terminada esta adición, la reacción exotérmica perdura durante unos 30 minutos todavía, después de los cuales se deja durante 1 1/2 horas más que la reacción se acabe con apartamiento de la refrigeración.

- 5.
10. Para la elaboración final, se deja que la mezcla reaccional se divida en capas y se separa la fase acuosa, que tiene un pH de 5,8. Se lava la solución bencénica de 1-(3',4'-epoxi-hexahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2 con solución de sosa saturada y con solución de cloruro sódico saturada, se la seca con sulfato sódico anhidro, se la filtra y se la utiliza directamente para la formación del correspondiente éter glicidílico.
- 15.

20. Para ello se incorporan a la solución bencénica, agitando a temperatura entre 25 y 35° y en el curso de 15 minutos, 155,0 g (3,53 moles) de NaOH finamente pulverizado; con tal fin es preciso refrigerar de cuando en cuando. A continuación se deja proseguir la reacción a 35° durante 30 minutos y a 50° durante 1 hora. Después del enfriamiento, se filtra, se concentra y se destila.



324130

Rendimiento: 515 g (correspondientes al 79,3 %
de la teoría) de líquido incoloro

Punto de ebullición: 138°-144°/10 Torr

Contenido de epóxido: 10,7 equivalentes de epóxido por kg

5: Análisis: $C_{10}H_{16}O_3$

calculado: C 65,19 % H 8,75 %

hallado: C 64,94 % H 8,69 %

EJEMPLO 2

10. a) Preparación del éter Δ^3 -tetrahidrobencil-glicídilico

Se disuelven en 250 cc de dioxano 204,5 g
(1 mol) de 1-(Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloropropanol-2
(preparado según el Ejemplo 1, apartado b) y se añaden a
la solución, en pequeñas porciones, 44,0 g (1,1 moles) de
15. hidróxido sódico finamente pulverizado. Cuando ha remitido
la reacción exotérmica (incremento de la temperatura hasta
37°), se calienta la mezcla reaccional a 60° durante 1 hora.
A continuación se deja enfriar, se filtra, se lava bien
con dioxano el residuo del filtro y se concentra y destila
20. el filtrado junto con el dioxano del lavado final.

Rendimiento: 151,5 g (correspondientes al 90,2
% de la teoría) de líquido incoloro

Contenido de epóxido: 5,9 equivalentes de epóxido por kg



Punto de ebullición: 105°/11 Torr - 113°/13 Torr

n_D^{20} 1,4752.

5. El éter Δ^3 -tetrahidrobencil-glicidílico puede obtenerse también sin aislamiento previo del 1-(Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2 procediendo como sigue:

10. Se actúa en todo igual que para la síntesis del 1-(Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloropropanol-2 según el Ejemplo 1, apartado b), pero al final de la reacción no se descarta el tetracloruro de estaño. A las cantidades introducidas de 1120 g (10 moles) de alcohol Δ^3 -tetrahidrobencilico y 943,5 g de epiclorhidrina (10 moles + 2 % de exceso) se incorporan ahora en la mezcla reaccional 400 g (10 moles) de hidróxido sódico pulverizado, en pequeñas porciones y a temperatura entre 25 y 35°. La reacción exotérmica
15. que se origina es atenuada mediante refrigeración de cuando en cuando. Terminada la adición (que dura unos 30 minutos) se calienta la mezcla reaccional a 60° durante 1 hora. Una muestra de la mezcla reaccional da luego en agua reacción todavía fuertemente alcalina. A continuación se filtra, se
20. concentra el filtrado y se le destila.

Rendimiento: 1088 g (que corresponden al 64,8 % de la teoría) de líquido incoloro

Punto de ebullición: 104°/11 Torr - 109°/13 Torr

Análisis: $C_{10}H_{16}O_2$



324130

calculado: C 71,39% H 9,59%

hallado: C 71,14% H 9,60%

Contenido de epóxido: 5,9 equivalentes de epóxido por kg

b) Preparación del éter 3,4-epoxi-hexahidrobencil-glici-

5. dílico

- Se disuelven en 1000 cc de benceno 504 g (3 moles) de éter Δ^3 -tetrahidrobencilglicidílico y se añaden a la solución 55 g de bicarbonato sódico. A continuación se instilan 420 g de ácido peracético acuoso al 59,8 % (3 moles + 10 %), de tal manera que 2/3 de la cantidad se incorporan a la mezcla reaccional en 20 minutos y el resto en los 100 minutos siguientes. Durante toda la instilación, la mezcla reaccional, que empieza a la temperatura ambiente, no debe sobrepasar los 29-30° por causa de la reacción exotérmica. Para ello hay que enfriar constantemente. Terminada la adición, la mezcla reacciona todavía exotérmicamente, de modo que durante otras 2 horas debe vigilarse la temperatura, con refrigeración de cuando en cuando para mantenerla a 29-30°. Luego la reacción exotérmica remite y, ^{en}cuanto se ha llegado a la temperatura ambiente, se procede a la elaboración final acostumbrada.

La solución bencénica seca se concentra y se destila.

Rendimiento: 487 g (que corresponden al 88,3 % de la teoría)

25.

324130



Punto de ebullición: 80°/0,1 Torr
Contenido de epóxido: 10,6 equivalentes de epóxido por kg (valor teórico = 10,9 equivalentes de epóxido por kg)

5. EJEMPLO 3

a) Preparación del alcohol 2,5-metilen- Δ^3 -tetrahidrobencílico

10. En una autoclave se calienta a 180° durante 10 horas una mezcla de 1510 g (26 moles) de alcohol alílico y 1720 g (13 moles) de dicitlopentadieno y a continuación se la destila, con lo cual se recuperan 205 g de alcohol alílico.

Rendimiento: 1751 g (que corresponden al 62,8 % de la teoría respecto al alcohol alílico introducido)

15.

Punto de ebullición: 90°-92°/13 Torr

n_D^{20} = 1,5010

b) Preparación de 1-(2',5'-metilen- Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2

20.

Se añaden con precaución a 500 cc de dioxano 10 cc de tetracloruro de estaño y, con ligero calentamiento



- a 40° y excluyendo la humedad, se disuelve la substancia sólida originada. Se agregan luego 620,5 g (5 moles) de alcohol 2,5-metilen- Δ^3 -tetrahidrobencílico y en esta mezcla reaccional, empezando a la temperatura ambiente, se
5. instilan 485,5 g (5,25 moles) de epiclorohidrina, procediendo de tal modo que la reacción exotérmica ponga la mezcla reaccional a 30°. Esta temperatura se mantiene durante todo el curso de la adición, que dura 3 horas, eventualmente por medio de refrigeración temporal. Terminada
10. la adición, se prosigue la agitación a la temperatura ambiente durante 2 horas y, para eliminar el tetracloruro de estaño, se introducen, agitando, 25 g de sosa (calcínada) y 7 cc de agua. Al cabo de 30 minutos se separa por filtración el cieno formado, se concentra el filtrado y se
15. le destila.

Rendimiento: 814,6 g, que corresponden al 75,1 % de la teoría

Punto de ebullición: 94-98°/0,3 - 0,4 Torr

n_D^{20} = 1,4997

20. c) Preparación del éter 2,5-metilen-3,4-epoxi-hexahidrobencilglicídico

Se disuelven en 200 cc de benceno 108 g (0,5 moles) de 1-(2',5'-metilen- Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)3-cloropropanol-2 y se añaden 8,4 g (0,1 mol) de bicarbonato



- sódico. Empezando a la temperatura ambiente, se instilan entonces 70 g de ácido peracético acuoso al 60 % (0,55 moles), de tal modo que la temperatura, a causa de la reacción exotérmica, suba a 29°-31° y se mantenga a este nivel. Esto puede
5. lograrse bien, eventualmente, mediante refrigeración temporal. Terminada la instilación (al cabo de 1 hora), se deja reaccionar durante 4 horas todavía y en cuanto la reacción exotérmica remite se aparta también por completo la refrigeración y se deja que la temperatura se acerque otra vez a la
10. ambiente.

- Se deja separar luego en capas la mezcla reaccional y se lava la fase bencénica con solución sódica saturada, solución de sulfito sódico al 20% y solución de sal común, saturada. Se obtienen 120 g de concentrado bruto
15. de 1-(2',5'-metilen-3',4'-epoxihexahidrobenciloxi)-3-cloropropanol-2. Se disuelve este concentrado otra vez en 200 cc de benceno y se añaden 22 g (0,55 moles) de hidróxido sódico finamente pulverizado.

- La adición puede efectuarse rápidamente. Se
20. produce una reacción moderadamente exotérmica. Terminada la adición, se calienta en reflujo durante 2 horas, se deja enfriar, se filtra la mezcla reaccional, se la concentra y se la destila.

- Rendimiento: 36 g de éter 2,5-metilen-3,4-epoxi-
25. tetrahidrobencil-glicídico
- Punto de ebullición: 101°-107°/0,15 Torr



EJEMPLO 4

a) Preparación de éter 2,5-metilen- Δ^3 -tetrahidrobencil-glicídílico

5. α) Se diluyen con 400 cc de dioxano 1082,5 g (5 moles) de 1-(2',5'-metilen- Δ^3 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2 (preparado como en el Ejemplo 3, apartado b), y, agitando, se añaden en pequeñas porciones, durante 30 minutos, 204 g (5,1 moles) de hidróxido sódico finamente pulverizado. La reacción exotérmica hace que la temperatura de la

10. mezcla reaccional suba hasta 35°. Se mantiene esta temperatura durante todo el curso de la adición, empleando refrigeración si es preciso.

15. Terminada la adición, se calienta a 60° durante 1 hora todavía, para completar la reacción. Después del enfriamiento se filtra, se concentra y se destila.

Rendimiento: 810 g (correspondientes al 89 % de la teoría)

20. Punto de ebullición: 75-80°/0,2-0,5 Torr

β) La preparación del éter 2,5-metilen- Δ^3 -tetrahidrobencil-glicídílico puede efectuarse también directamente, como sigue:

Se mezclan 228 g (2 moles) de éter alil-gli-



324130

cidílico y 198 g (1,5 moles) de diciticlopentadieno y se calienta la mezcla en reflujo durante 24 horas. A continuación se destila la mezcla reaccional, con lo que se recuperan 68,7 g de éter alilglicídico

5.

Rendimiento: 204,3 g (que corresponden al 81,4 % de la teoría respecto al éter alilglicídico que se ha hecho reaccionar)

10.

Punto de ebullición: 79°-82°/0,1-0,3 Torr

b) Preparación de éter 2,5-metilen-3,4-epoxi-hexahidrobencil-glicídico

Se disuelven en 200 cc de benceno 90 g (0,5 moles) de éter 2,5-metilen- \triangle^3 -tetrahidrobencil-glicídico y se añaden 8,4 g (0,1 mol) de bicarbonato sódico. Se instalan entonces 70 g de ácido peracético acuoso al 60% (0,55 moles), de tal modo que la mezcla reaccional a causa de la reacción exotérmica y con refrigeración temporal, se mantenga siempre a 30°. La adición debe durar 1 horar aproximadamente. Cuando, al final de la adición, la reacción ya no tiene curso exotérmico, se aparta la refrigeración y se procede al acabado después de un total de 5 horas de período postreaccional. Se deja separar la mezcla en capas. El pH final de la fase acuosa es de 4 - 5. Se lava la fase

20.



324130

bencénica con solución sódica saturada, solución de sulfito sódico al 20 % y solución saturada de sal común, se seca luego con sulfato sódico anhidro, se concentra y se destila.

Rendimiento: 58,7 g (que corresponden al 59,9 % de la teoría)

5.

Punto de ebullición: 106°-115° / 0,15-0,3 Torr

EJEMPLO 5

a) Preparación de alcohol 2-metil- Δ^4 -tetrahidrobencílico

En una autoclave agitadora se hidrogenan a 135-140° y 50 atmósferas de presión inicial 496 g (4 moles) de aldehído 2-metil- Δ^4 -tetrahidrobenzoico en presencia de 11 g de cromito de cobre. Después de absorbida la cantidad calculada de hidrógeno (lo que requiere unas 22 horas), se interrumpe la hidrogenación, se separa el catalizador por filtración y se destila el producto bruto.

15.

Se obtienen 325 g de alcohol 2-metil- Δ^4 -tetrahidrobencílico, de punto de ebullición 96-98°/16 mm de Hg. El rendimiento corresponde al 62,5 % del teórico.

Análisis: $C_8H_{14}O$

20.

calculado:	C 76,14 %	H 11,18 %
hallado:	C 76,36 %	H 11,24 %



b) Preparación de 1-(2'-metil- Δ^4 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2

- Se disuelven en 340 cc de tolueno 177 g (1,4 moles) de alcohol 2-metil- Δ^4 -tetrahidrobencílico y se añaden a la mezcla 3,2 cc de tetracloruro de estaño. En esta mezcla reaccional se instilan 132,1 g (1,4 moles + 2 % de exceso) de epoclorohidrina, de tal modo que la mezcla reaccional, bajo ligera refrigeración a causa de la reacción exotérmica, se mantenga siempre entre 39° y 41°. La instalación dura cerca de una hora. Luego se aparta la refrigeración, lo que hace que al cabo de unos 90 minutos la mezcla alcance la temperatura ambiente. Para descomponer el tetracloruro de estaño, se mezclan por agitación 8,25 g de sosa y 5 cc de agua y se agita bien durante 30 minutos.
15. A continuación se filtra, se concentra el filtrado y se destila. Se obtienen 202 g de 1-(2'-metil- Δ^4 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-propanol-2 (correspondientes al 66,3 % de la teoría).

Punto de ebullición: 120°/0,05 mm de Hg - 124°/0,09 mm

20.

de Hg

Análisis: $C_{11}H_{19}O_2Cl$

calculado: C 60,41% H 8,76%

hallado: C 60,47% H 8,58%

324130



c) Preparación de éter-2-metil-4,5-epoxi-hexahidrobencil-
eliciídílico

- Se disuelven en 300 cc de tolueno 202 g (0,92 moles) de 1-(2'-metil- Δ^4 -tetrahidrobenciloxi)-3-cloro-
5. propanol-2 y se añaden 16,8 g de bicarbonato sódico. En esta mezcla reaccional se instilan 172 g de ácido peracético acuoso al 45% (0,92 moles + 10 % de exceso), de tal modo que la temperatura (eventualmente, con refrigeración simultánea) se mantenga siempre entre 30° y 32°. La insti-
10. lación queda terminada al cabo de 1 hora. Se deja luego acabar la reacción durante 3 horas, lo que hace que al cabo de unos 90 minutos la mezcla alcance la temperatura ambiente. A continuación se procede al acabado en la forma que se ha descrito en el Ejemplo 1, apartado c). La solución seca
15. del producto en tolueno, que así se obtiene, se concentra hasta unos 300 - 400 cc y se destina directamente a la reacción alterior. Para ello se agregan a la temperatura ambiente 40,8 g (1,02 moles) de hidróxido sódico pulverizado, lo que hace que se inicie una reacción ligeramente exotér-
20. mica. Se deja reaccionar la mezcla a 50° durante 1 hora y luego se la filtra y se la concentra.

Se obtiene una resina epóxida algo amarillenta, con un contenido epoxidico de 9,8 grupos de epóxido por kg.



324130

EJEMPLO 6

- En una primera muestra, se mezclan 1000 g de una resina epóxida de bisfenol A (con un contenido epoxídico de 5,4 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad de 10,800 cP a 25°; preparada por reacción de bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano con epoclorohidrina en presencia de álcali) con 430 g de éter epoxihexahidrobencilglicidílico (con un contenido epoxídico de 10,4 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad de 23 cP a 25°); y
5. en una segunda muestra, se mezclan 1000 g de la resina epóxida mencionada antes con 315 g de óxido de 3,4-epoxiciclohexiletieno (= dióxido de vinilciclohexeno), con un contenido de 13,2 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad de 23 cP a 25°. Ambas mezclas tienen una viscosidad de 500 cP a 25°. La muestra 1 se trata con 250 g, y
10. la muestra 2 con 285 g, de trietilentetramina, se agita homogéneamente, se cuele a continuación en moldes de aluminio (2 x 150 x 150 mm) y luego se endurece durante 24 horas a 40°. Como puede verse por la tabla que sigue, las propiedades eléctricas de la muestra 1, endurecida conforme al
15. invento, son superiores a las de la muestra 2, endurecida según el modo conocido, después de permanencia en agua.
- 20.



324130

Composición en g		Muestra 1	Muestra 2
	resina epóxida de bisfenol A	1000	1000
5.	éter 3,4-epoxihexahidrobencilglicídico	430	
	óxido de 3,4-epoxiciclohexiletieno		315
	trietilentetramina	250	286
10.	Endurecimiento	24 ^h 40°C	24 ^h 40°C
<u>Factor de pérdida tg δ</u>			
	Valor inicial	0,46.10 ⁻²	0,6.10 ⁻²
15.	Después de permanencia en agua a 20°C durante		
	1 día	0,7.10 ⁻²	1,4.10 ⁻²
	2 días	0,9.10 ⁻²	1,8.10 ⁻²
	3 "	1,1.10 ⁻²	2,1.10 ⁻²
	5 "	1,3.10 ⁻²	2,4.10 ⁻²
	7 "	1,4.10 ⁻²	2,7.10 ⁻²
	11 "	1,6.10 ⁻²	3,0.10 ⁻²
	17 "	1,8.10 ⁻²	3,4.10 ⁻²
	20 "	1,85.10 ⁻²	4,1.10 ⁻²
<u>Resistencia específica Ω en cm</u>			
20.	Valor inicial	6,1.10 ¹⁵	2,3.10 ¹⁵
	Después de permanencia en agua a 20°C durante		
	1 día	3,1.10 ¹⁵	8,3.10 ¹²
	2 días	1,5.10 ¹⁵	3,3.10 ¹²
	3 "	5,0.10 ¹⁴	1,8.10 ¹¹
	5 "	2,4.10 ¹⁴	6,8.10 ¹¹
	7 "	1,4.10 ¹⁴	3,7.10 ¹¹
25.	11 "	1,2.10 ¹⁴	1,5.10 ¹¹
	17 "	1,0.10 ¹⁴	1,3.10 ¹¹
	20 "	9,5.10 ¹³	1,2.10 ¹¹



324 130

Otra parte de las mezclas anteriores de resina colable se vertió en moldes de aluminio de 12 x 40 x 140 mm y se endureció igualmente a 40° durante 24 horas. En las probetas así obtenidas se determinaron las propiedades si-

5. guientes:

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
Estabilidad de la forma en caliente según Martens en ° DII	57	89
Resistencia a la flexión, en kg/mm ²	13,6	13,6
10. Flexión, en mm	12,0	11,9
Resistencia a la flexión por impacto, cmkg/cm ²	16,1	12,3

EJEMPLO 7

15. Se diluye hasta 10.000 y, respectivamente, 500 cP, de una parte con el éter 3,4-epoxi-hexahidrobencilglicídico descrito en el Ejemplo 1 y de otra parte con óxido de 3,4-epoxiciclohexil-etileno (marca registrada "UNOX 206"), 9-(3,4-epoxiciclohexil)-2,3-epoxi-8,10-dioxaspiroundecano con un contenido epoxídico de 6,3 equivalentes de epóxido por kg y una viscosidad de 140.000 cP a 25°. 1000 partes de esta mezcla de resina se combinan a 120° con 120 partes de un alcoholato (preparado por reacción de 8,2 partes de sodio con 1000 partes de 3-hidroximetil-2,4-dihidroxi-pentano) y con anhídrido de ácido hexahidroftálico

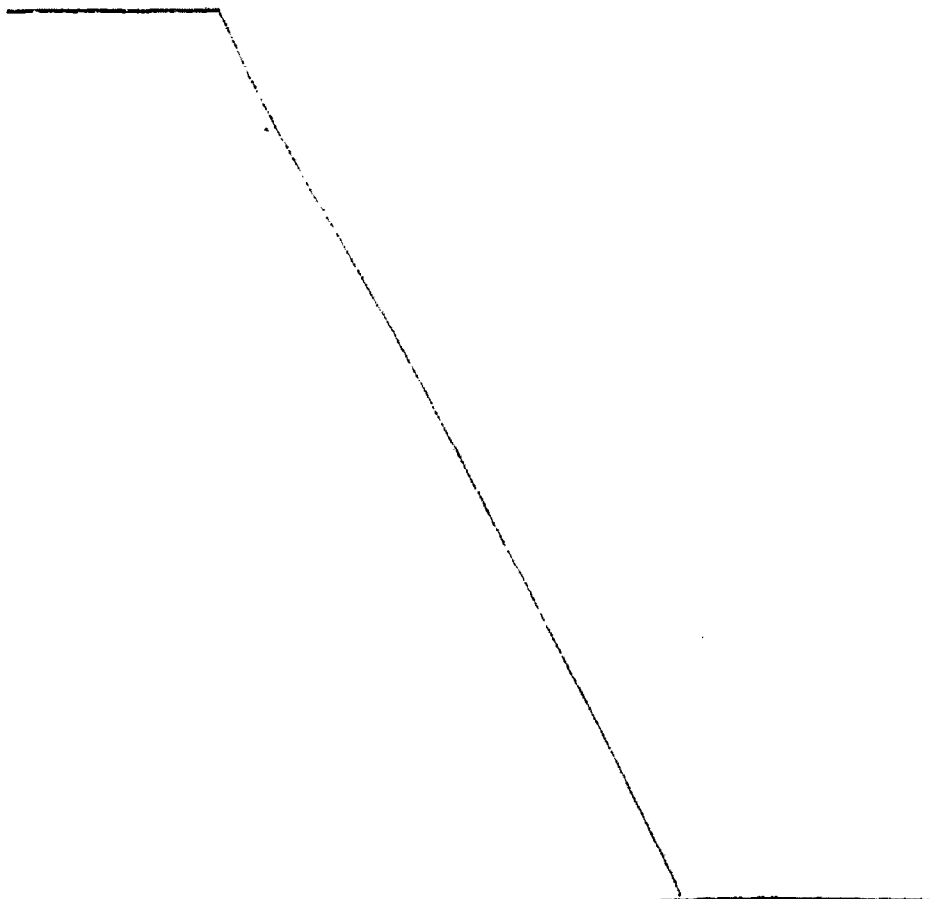
20.

25.

324130



(1 mol por equivalente de grupo epóxido), se cuele la mezcla en moles de aluminio (12 x 40 x 140 mm) y se la endurece a 120° durante 24 horas. Como puede verse por la tabla que sigue, en dilución fuerte con óxido de 3,4-epoxi-ciclohexileno las probetas de la muestra de comparación 4 resultan defectuosas, pues a causa de la intensa reacción exotérmica se originan poros y burbujas reaccionales.





324130

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>	<u>Muestra 3</u>	<u>Muestra 4</u>
	9-(3,4-eposiciclohexil) -2,3-epoxi-8,10-dioxas- pioundecano partes			
	830	560	880	690
5.	éter 3,4-epoxihexahi- drobencilglicidílico partes			
	170	440		
	óxido de 3,4-epoxiciclo- hexiletileno partes			
			120	310
	alcoholato sódico			
	120	120	120	120
10.	anhídrido de ácido hexahidroftálico partes			
	1090	1260	1130	1350
	viscosidad de la mezcla de resina y diluyente, en cP			
	10'000	500	10'000	500
15.	Duración de uso a 120° (1500 cP), en minutos			
	19	25	15	20
	Estabilidad de la forma en caliente, según Martens, DIN, en °C			
	159	150	158	+))
	Resistencia a la fle- xión, en kg/mm ²			
	8,4	9,9	8,6	+))
20.	Flexión, en mm			
	4,5	4,7	4,7	+))
	Resistencia a la fle- xión por impacto, en cmkg/cm ²			
	5,9	9,7	11,2	+))
25.	+) Cuerpos de fundición atravesados por poros y burbu- jas reaccionales a causa de la reacción exotérmica.			



324.130

EJEMPLO 8

1000 partes de éter 6-metil-3,4-epoxihexahidro-
 bencil-glicidílico, con un contenido de epóxido de 9,5 equi-
 valentes epoxídicos por kg y una viscosidad de 31 cP a 25°,
 5. se mezclan con 120 partes de un alcoholato empleado en el
 Ejemplo 7 y con 1450 partes de anhídrido de ácido hexahidro-
 ftálico y se procede a colar como en el ejemplo 7. El en-
 durecimiento se efectúa a 80°, durante 10 horas, y a con-
 tinuación a 120°, durante 24 horas.

10. Las combinaciones de resina endurecidas mos-
 traron las propiedades siguientes:

	Estabilidad de la forma en caliente, según Martens, DIN	°C	116
	Resistencia a la flexión	kg/mm ²	8,8
15.	Flexión	mm	4,8
	Resistencia a la flexión por impacto	cmkg/cm ²	6,8



REIVINDICACIONES

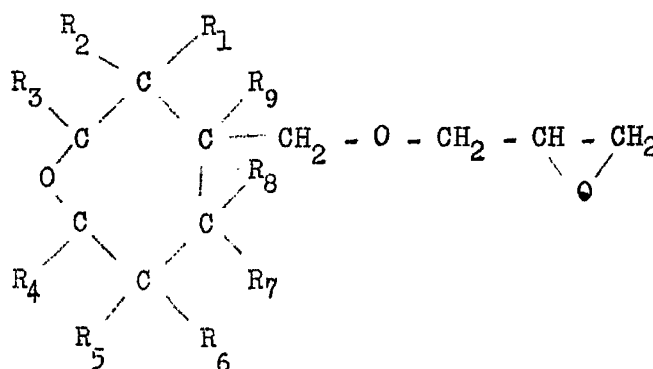
Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las solicitudes de patentes suizas núms.

3487/65 del 12 de Marzo de 1965 y de 20 de Enero de

5. 1966, existiendo en ellas unidad de invención.

1. Procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos de diepóxido, de la fórmula

10.



15.

on la que

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ representan substituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, grupos alcoxi o radicales de hidrocarburos

20.



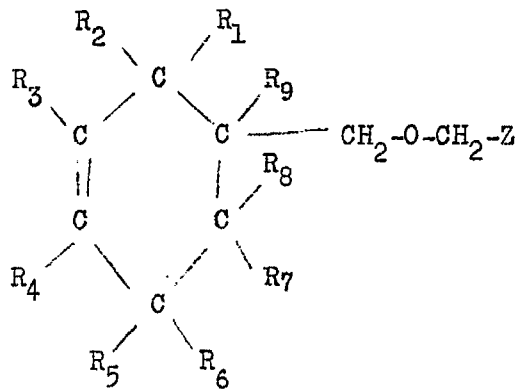
324130

drohalogenantes, en el correspondiente grupo 1,2-epoxídico y se epoxida, por tratamiento con agentes epoxidantes, el enlace doble C=C del anillo ciclohexénico,

o bien

- 5. b) se trata con agentes epoxidantes un compuesto de la fórmula

10.

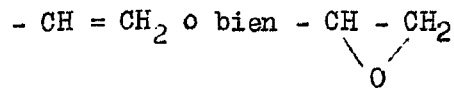


15.

donde los radicales

R_1 a R_9 tienen el mismo significado que antes y
 Z representa el radical

20.



- 2. Procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos de diepóxido, de la fórmula



11 MAR

- 40 -

324130

3. Procedimiento para la síntesis de nuevos compuestos de diepóxido.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 hojas foliadas y escritas a

5. máquina por una sola cara.

Madrid, a 11 MAR. 1966

p. a. JAIME ISERN
P. P.

Firmado: LUIS REY PASILLA