



22 Nov 1951

CASE 5655/E

324498

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

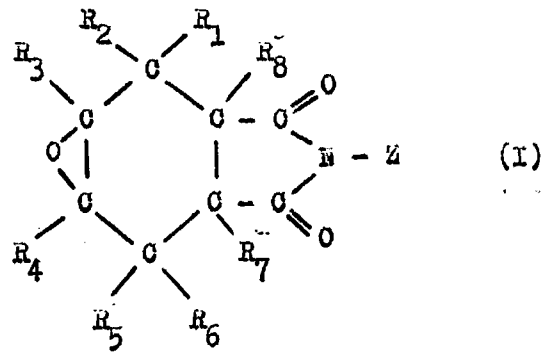
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS POLIEPOXIDOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, domiciliada en Basilea (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

El objeto de la presente invención son nuevos compuestos poliepóxidos de la fórmula general

5.





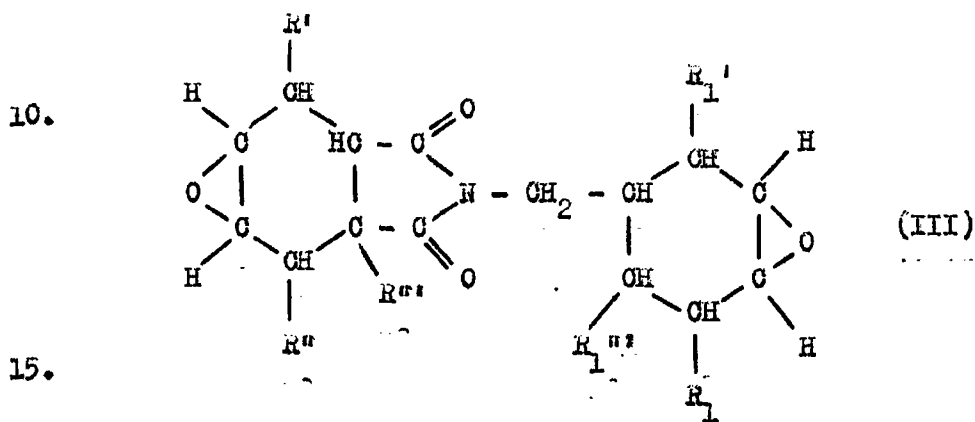


324498

22

x significa un número entero de preferencia de valor 1 a 9.

Además son fácilmente accesibles asimismo los grupos diepó-  
5. xidos de la fórmula



en la que

20. R' y R'' o bien R<sub>1</sub>' y R<sub>1</sub>'' significan cada una un átomo de hidrógeno o juntas el grupo metilénico, y R''' o bien R<sub>1</sub>''' se hallan para un átomo de hidrógeno o el grupo metílico.

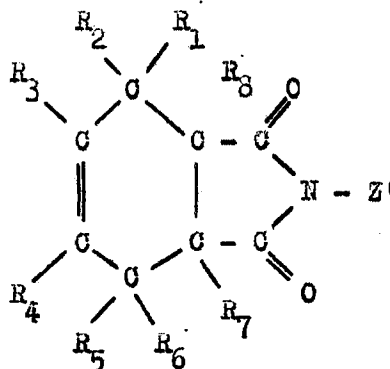
25. Los nuevos poliepóxidos se preparan de acuerdo con la invención al tratar en una o dos fases con agentes epoxidantes, las imidas de la fórmula



324498

22

5.



(IV)

10.

en la que

los radicales  $R_1$  a  $R_8$  tienen la misma significación que en la fórmula (I) y en donde

15.

$Z'$  significa un radical alifático o cicloalifático, exento de nitrógeno, que contiene por lo menos un grupo epóxido o un grupo epoxidable.

20.

Bajo el concepto "radical que contiene grupos epoxidables son de comprender primeramente radicales con dobles enlaces C=C epoxidables, como un radical alquílico, un radical butenílico, un radical dihidrodiciclopentadienílico o un radical tetrahidrobencílico.

25.

La epoxidación del doble enlace C=C se efectúa según métodos usuales, de preferencia con ayuda de perácidos orgánicos, como ácido peracético, ácido perbenzoico, ácido peradipínico, ácido monopereftálico, etc.; además se puede utilizar mezclas de  $H_2O_2$  y ácidos orgánicos, como ácido fórr-



324498

mico, o anhídridos de ácido, como anhídrido del ácido acético o anhídrido del ácido succínico. Como agentes epoxidantes también pueden utilizarse ácidos hipoclorosos, en donde en una primera fase se adiciona HOCl en el doble enlace, y

5. en una segunda fase, bajo acción de un agente desdoblador de HCl, por ejemplo álcalis fuertes, se origina el grupo epóxido.

Bajo el concepto "radical que contiene grupos epoxidables" se hallan además asimismo radicales con una agrupación de halogenohidrina

10.



(Hal = átomo de halógeno), como un radical beta-metil-glicerín-alfa-monoclorhidrina o un radical glicerín-alfa-monoclorohidrina. Notoriamente se deja transformar uno de tales grupos de halogenohidrina mediante tratamiento con agentes deshidrohalogenantes, como en especial álcalis, fuertes, por ejemplo hidróxido potásico o hidróxido sódico, especialmente en un grupo 1,2-epóxido.

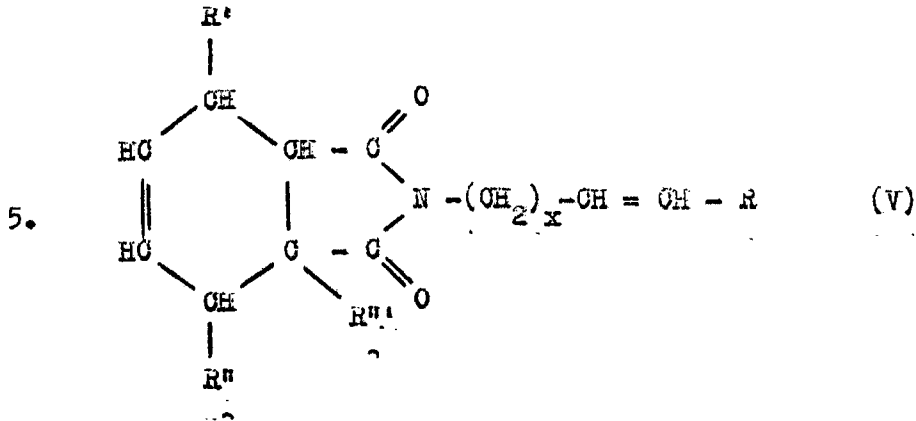
20.

Para la preparación de los compuestos ~~epóxidos~~ epóxidos de la fórmula (II) puede epoxidarse imidas de la fórmula

25.



324498



10.

en la que

$R'$ ,  $R''$ ,  $R'''$ ,  $R$  y  $x$  tienen la misma significación que en la fórmula (II).

15.

Tales imidas son por una parte cómodamente accesibles mediante condensación de anhídridos de ácido tetrahidrofáltico con una amina alifática insaturada, como por ejemplo alilamina u oleilamina, o una amina alicíclica insaturada, como  $\Delta^3$ -tetrahidrobencilamina, 6-metil- $\Delta^3$ -tetrahidrobencilamina ó 2,5-endometilen-6-metil- $\Delta^3$ -tetrahidrobencilamina.

20.

Ademas las imidas de la fórmula (V), también son accesibles mediante reacción del compuesto alcalinometálico de la tetrahidrofáltimida, como tetrahidrofáltimida-sódica con haluros alifáticos o cicloalifáticos, insaturados, como por ejemplo cloruro alílico, bromuro alílico.

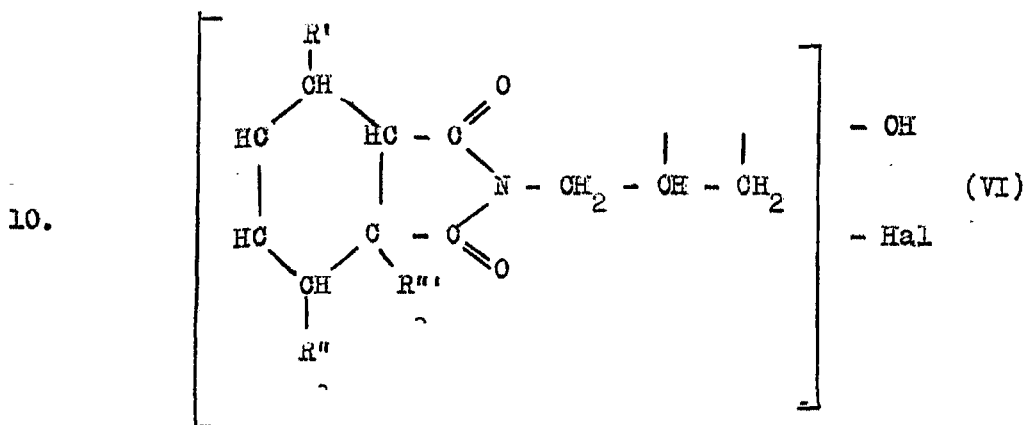
25.



# 324498

Además pueden alcanzarse mediante reacción de los compuestos alcalinometálicos de tetrahidroftalimida o su homólogo con glicerín-diclorohidrinás a las imidas de la fórmula

5.



15.

en la que

R', R'' y R''', tienen la misma significación que en la fórmula (II) y

20.

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

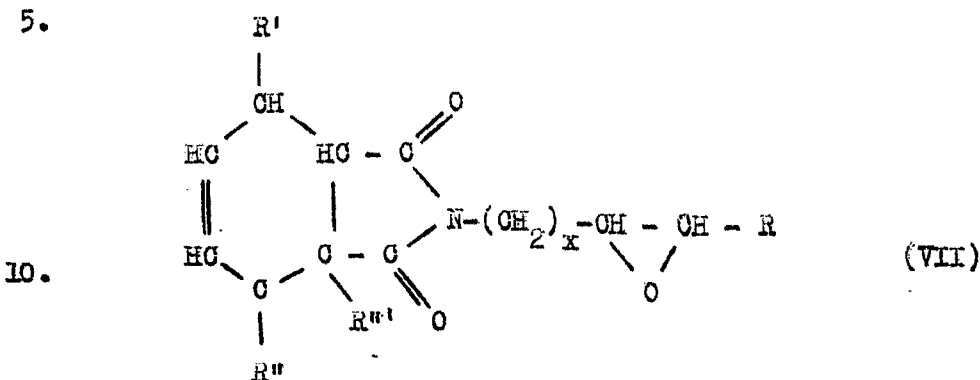
25.

que puede epoxidarse en cualquier sucesión en dos fases, en donde en una de las fases se epoxida el anillo de ciclohexeno, por ejemplo con ácido peracético, y en la otra fase se transforma el grupo halogenohidrinico mediante tratamiento con álcali, en el grupo epóxido.



324498

Para la preparación de los compuestos diepóxidos (II) también se pueda sin embargo epoxidar, monoepóxidos de la fórmula



15.

en la que

R', R'', R''' y R y x tienen la misma significación que en la fórmula (II).

20.

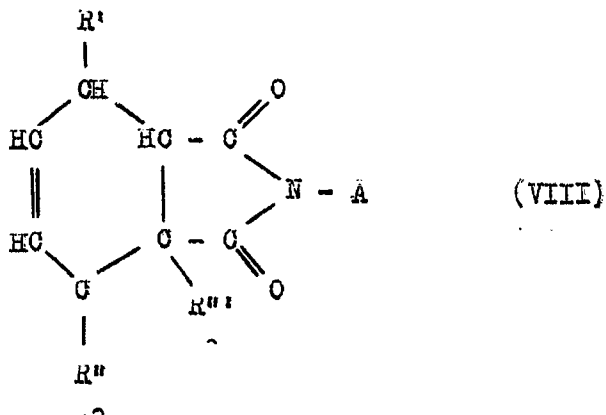
Los monoepóxidos de la fórmula (VII) son por una parte accesibles, por ejemplo mediante reacción de una imida alcalinométrica de la fórmula



22

324498

5.



10.

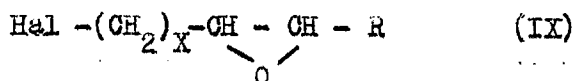
en la que

$R^1 - R^{11}$  tienen la significación arriba indicada y  
 $A$  significa un átomo alcalinometálico, en especial sodio o potasio,

15.

con un compuesto halogenoepóxido de la fórmula

20.



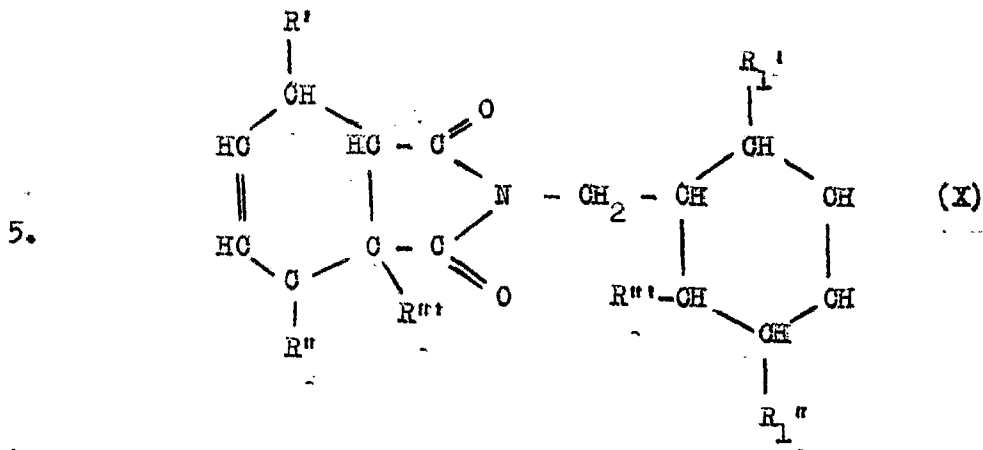
25.

(Hal = halógeno y a saber en especial con una epihalogenhidrina, como epibromhidrina o epiclorhidrina.

Para la preparación de los compuestos ~~di~~epóxidos de la fórmula (III) se epoxidan en general, imidas de la fórmula

324498

22



en la que

15.  $R', R'', R_1', R_1'', R_1'''$  y  $R_1''''$  tienen la misma significación que en la fórmula (III).

20. En la epoxidación de los dobles enlaces C=C, en los compuestos de partida de las fórmulas (IV), (V), (VI), (VII) o (X) se origina en general a consecuencia de las reacciones secundarias simultáneamente asimismo escasas partículas de epóxidos total o solo parcialmente hidrolizados, es decir compuestos, en los cuales los grupos epóxidos de los diepóxidos de las fórmulas (I) o bien (II) o (III) están desdoblados total o parcialmente a los grupos hidroxilo vecinos o bien grupos hidroxilo esterificados.

25.

Se determinó, que la presencia de tales subproductos influye en general favorablemente las propiedades técnicas

324498



22 MAR 1957

de los diepóxidos endurecidos. Por consiguiente se recomienda en general abstenerse de un aislado del diepóxido puro en la mezcla reaccional.

- Los nuevos poliepóxidos, de acuerdo con la invención
5. se muestran en general a temperatura ambiente, como resinas fluidoviscosas o de bajo punto de fusión con estabilidad a la temperatura notablemente buena. Por consiguiente son apropiadas tal cual, como termoestabilizadores para aceites de transformador, aceites hidráulicos y para resinas sintéticas, en especial cloruro de polivinilo. En las resinas sintéticas pueden actuar eventualmente en forma simultánea como plastificante.
- 10.

- Los poliepóxidos de acuerdo con la invención reaccionan además con los endurecedores usuales para los compuestos epóxidos. Por consiguiente se pueden reticular o bien endurecer mediante adición de tales endurecedores análogamente como otros compuestos epóxidos o bien resinas epóxidas polifuncionales. Como tales endurecedores pueden entrar en consideración compuestos básicos o en especial ácidos.
- 15.

- Como apropiados se han mostrado: las aminas o amidas, como aminas alifáticas y aromáticas, primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo la p-fenilenodiamina, el bis-(p-aminofenil)-metano, la etilenodiamina, la N,N-dietililendiamina, la dietilentriamina, la tetra-(oxietil)-dietilentriamina, la trietilientetramina, la N,N-dimetilpropilendiamina, las bases de Mannich, como el tri-(dimetilaminometil)-fenol; la dicianidamida, las resinas de urea-formaldehído, las resinas de melamina-formaldehído, las poliamidas, por
- 20.
- 25.



324498

- ejemplo las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos di- o trimerizados, insaturados, fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano, las resinas de fenol-formaldehído, los productos de reacción de los alcoholatos aluminicos o bien fenolatos aluminicos con compuestos de reacción tautómera del tipo ester acetatético, catalizadores Friedel-Crafts, por ejemplo  $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BF_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos, como por ejemplo complejos de  $BF_3$ -amina, fluoroboratos metálicos, como fluoroborato de cinc, ácido fosfórico; boroxinas, como trimetoxiboroxina.
- 5.
- 10.

- Se utiliza ventajosamente como endurecedores, ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo anhídrido del ácido ftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido metilhexahidroftálico, anhídrido del ácido endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido del ácido metil-endometilen-tetrahidroftálico (=Methylnadicanhydrid), anhídrido del ácido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido del ácido succínico, anhídrido del ácido adipínico, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido alilsuccínico, anhídrido del ácido dodecenilsuccínico; anhídrido del ácido 7-alil-biciclo-(2,2,1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico, anhídrido del ácido pirometílico o mezclas de tales anhídridos. De preferencia se utiliza a temperatura ambiente endurecedores fluidos.
- 15.
- 20.
- 25.

Se puede utilizar conjuntamente, eventualmente aceleradores, como aminas terciarias, sus sales o compuestos de amonio cuaternario, por ejemplo el tris(dimetilaminometil)



324498

fenol, la bencil-dimetilamina o el fenato bencildimetilamónico, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, como octoato de estaño (II) o alcoholatos alcalinometálicos, como por ejemplo hexilato sódico.

5. En el endurecimiento de los poliepóxidos de acuerdo con la invención, con anhídridos, se utiliza convenientemente sobre un equivalente gramo de grupos epóxidos, de 0,05 a 1,1 equivalentes gramo de grupos anhídrido.

10. El endurecimiento puede realizarse asimismo en dos fases, en donde por ejemplo en el caso de la N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida, en la primera fase, el grupo glicídilico reactivo se reticula a temperatura ambiente, por ejemplo con una poliamina y en una segunda fase el grupo epóxido menos reactivo en el anillo de ciclohexeno, se reticula en caliente, por ejemplo con un anhídrido de ácido policarboxílico.

15. La expresión "endurecimiento", como aquí se utiliza, significa la transformación de los diépóxidos existentes en productos reticulados, insolubles y no fundibles, y en general bajo conformación simultánea para piezas moldeadas, como piezas coladas, piezas prensadas o laminados o para formar superficies, como películas de barniz o encolados.

20. En caso deseado se puede adicionar los poliepóxidos de acuerdo con la invención para disminución de la viscosidad de diluyentes activos como por ejemplo butilglicidol, cresilglicidol o 3-vinil-2,4-dioxaspiro (5,5)-9,10-epoxi-undecano.

25. Los poliepóxidos, de acuerdo con la invención pueden adicionarse además como "elevadores" para mejorar la estabi-



324498

- lidad al calor de otros compuestos bi- o poliepóxidos endurecibles. Como tales se citan por ejemplo:
- éter poliglicídico de alcoholes polivalentes o en especial de fenoles polivalentes, como resorcina, bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano (=bisfenol A) o productos de condensación de formaldehído con fenoles (novalacas); éster poliglicídico de ácidos policarboxílicos, por ejemplo ácido ftálico; aminopoliepóxidos, como se obtienen mediante deshidrohalogenación de los productos reaccionales de epihalogenohidrina y aminas primarias o secundarias, como anilina o 4,4'-diaminodifenilmetano así como compuestos alicíclicos que contienen diversos grupos epóxidos, como dióxido vinilciclohexánico, diepóxido de dicitlopentadieno, bis(3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadien-8-il)-éter de etilenglicol, 3,4-epoxitetrahidrodiciclopentadienil-8-glicidiléter, carboxilato de (3',4'-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-epoxiciclohexano, carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metil-ciclohexano, bis(ciclopentil)éter-diepóxido o 3-(3',4'-epoxi-ciclohexil)-2,4-dioxospiro(5,5)-9,10-epoxiundecano.

Por consiguiente el objeto de la presente invención es asimismo mezclas endurecibles, que contienen los diepóxidos de acuerdo con la invención, eventualmente junto con otros compuestos bi- o bien poliepóxidos y además agentes de endurecido para las resinas epoxi, como de preferencia anhídridos de ácido bi- o policarboxílico.

Los compuestos poliepóxidos según la invención o bien sus mezclas con otros compuestos poliepóxidos y/o endurece-



324498

22

dores pueden además colocarse antes del endurecido, en cualquier fase con agentes de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias retardadoras de la combustión, aceites de desmoldeo.

5. Como diluentes y agentes de relleno pueden utilizarse asfalto, bitumen, fibras de vidrio, celulosa, mica, polvo de cuarzo, oxhidrato de aluminio, yeso, caolín, dolomita molida, anhídrido silícico coloidal con gran superficie específica (Aerosil) o polvo metálico, como polvo de aluminio.
10. Las mezclas endurecibles pueden utilizarse en estado no cargado o cargado, eventualmente en forma de soluciones de las emulsiones, como agentes auxiliares textiles, como agentes de recubrimiento, resinas para laminar, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de colada, compuestos
15. de moldeo, masas de recubrimiento por extensión y masas para espatular, masas para recubrir pisos, masas de incrustación y de aislado para la electrotécnica, adhesivos, así como para la preparación de tales productos.  
Sobre todo se establecen como especialmente ventajosos,
20. cuando se desea una elevada estabilidad al calor de los productos endurecidos.

En los ejemplos siguientes, los porcentajes significan tantos por ciento sobre el peso; las temperaturas se indican en grados Celsius.



22 MAR

324498

EJEMPLO 1.

a) Preparación de la 1,2,3,6-tetrahidroftalimida.

5. En 1100 cc de amoniaco al 27% se disuelven cautelosamente bajo refrigeración, 1216 g (8 moles de anhídrido del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico. La mezcla reaccional se concentra bajo condiciones normales y el concentrado se calienta a 180°. Cuando no se escapa más agua, la masa fundida originada se vierte sobre planchas de hojalata, se deja solidificar y se muele. Rendimiento 1204 g que corresponde al 100% del valor teórico.

10. Punto de fusión 127-131° (valor de la literatura 134-135°).

15. Tras recristalizar dos veces en etanol. Punto de fusión 133-134°.

b) Preparación de la 1,2,3,6-tetrahidroftalimida sódica

20. En 2500 cc de etanol absoluto se disuelven 184 g (8 moles de sodio y a continuación se adiciona en forma de porciones 1208 g (8 moles) de 1,2,3,6-tetrahidroftalimida. La imida va con ello en solución; simultáneamente se precipita sin embargo el compuesto sódico. Para completar la reacción se agita a 60° durante una hora bajo exclusión de humedad, luego se deja enfriar y el producto precipitado se filtra. El producto se lava con alcohol absoluto y a continuación se seca durante 15 horas a 50°/13 torr.

25. Se obtiene un rendimiento de 1282 g (que corresponde al 92,6% del valor teórico) del compuesto sódico incoloro.



324498

La determinación de la pureza del producto se efectúa mediante hidrólisis y titración del hidróxido sódico formado; el producto es al 99,4%.

5. c) Preparación de N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

692 g (4 moles) de 1,2,3,6-tetrahidroftalimida sódica se suspenden en 1480 g (16 moles) de epiclorhidrina y se calienta durante 16 horas a reflujo. Luego la mezcla reaccional se filtra y lo filtrado se concentra, después de lo cual llega la cristalización parcial.

Se obtienen 666 g de producto bruto (que corresponde al 80,5% del valor teórico). El producto tiene un equivalente epóxido de 241,5 (valor teórico = 207), que corresponde a 4,15 equivalentes epóxidos por kg.

15. Mediante recristalización en metanol, puede obtenerse una parte cristalina de 332 g, cuyo equivalente epóxido asciende a 239.

d) Preparación de la N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida

20. 262 g (1,28 moles) de N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida se disuelven en 1300 cc de benceno y se adicionan 22,4 g de bicarbonato sódico. En la detención justa de un intervalo de temperatura de 28-30° se adiciona a gotas durante 2 horas, eventualmente bajo débil refrigeración, 186 g de ácido peracético acuoso al 55% (1,28 moles + 5% de exceso). Tras finalizar la adición se agita durante una hora sin refrigeración. Tras la elaboración se obtienen 200,7 g de un producto de resina parcialmente solidificada con un contenido

324498

22 MAR 1956

epóxido de 8,27 equivalentes epóxidos por kg.

EJEMPLO 2

5. a) Preparación de la N-(1',2',5',6'-tetrahidrobencil)-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

A 800 cc de dioxano se adicionan 760,5 g (5 moles) de anhídrido del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico y se añade cuidadosamente 555,0 g (5 moles) de 1,2,5,6-tetrahidrobencilamina. Se produce la solución completa bajo reacción exotérmica.

10. La mezcla reaccional se concentra luego y a continuación se mantiene durante 2 horas a 180° y 0,1 Torr. La masa fundida obtenida se vierte sobre plancha de hojalata, se deja solidificar y se muele. El rendimiento asciende 1213 g (que corresponde al 99% del valor teórico); punto de fusión 71-76°.

15.

b) Preparación de la N-(3',4'-epoxi-hexahidrobencil)-4,5-epoxi-hexahidroftalimida

En 250 cc de benceno se disuelven 122,5 g (0,5 moles) de imida del ácido N-(1',2',5',6'-tetrahidrobencil)-1,2,3,6-tetrahidroftálico y se adicionan 16,8 g de bicarbonato sódico.

20. A esta mezcla reaccional se adicionan a gotas 139 g de ácido peracético acuoso al 60% de forma que incipientemente a temperatura ambiente, la mezcla reaccional se calienta a 40° mediante la reacción exotérmica. La adición continúa durante una hora bajo débil refrigeración temporal. Luego se elimina la refrigeración y se deja reaccionar durante 3 horas, con lo que la temperatura cae de nuevo a temperatura ambiente. Tras la elaboración se obtienen 96 g de una sustancia resinosa, viscosa, con un contenido de 6,1- equivalentes epóxidos por kg.

25.

324498

22 MAR



EJEMPLO 3.

5. Se mezcla 1 equivalente epóxido de la N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida obtenida según el ejemplo 1 d) con 0,8 equivalentes de anhídrido del ácido ftálico y se adiciona dimetilformamida de forma que se obtenga una solución al 30% de mezcla endurecedor-resina epóxida en dimetilformamida.

10. Esta solución se calienta a 140° durante una hora, por lo que se produce una formación de preaducto. La solución se utiliza para la preparación de películas de barniz. Para ello se recubre sobre placa de aluminio mediante la solución de forma que, tras la evaporación del disolvente, puede contarse con una capa de barniz de aproximadamente 30 micras de espesor. Después de 30 minutos a 150°, la capa de barniz se seca lo bastante para no tener polvo y es resistente al rayado y muestra, tras almacenado durante 16 horas a 250°, un valor para relieve, según Erichsen, de 6,5 mm.

EJEMPLO 4.

20. a) 4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida  
332 g (2 moles) de anhídrido del ácido 4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftálico se adicionan cuidadosamente a 284 g de emoniaci acuoso al 24%, con lo que se produce la solución total bajo reacción exotérmica. A continuación la mezcla reaccional se concentra y por último se mantiene a 160° bajo vacío de trompa de agua, hasta que no es apreciable ninguna burbuja de gas al mezclar cuidadosamente, para lo que se requiere aproximadamente 3 horas. El producto se obtiene luego en rendimien-

324498



to cuantitativo y cristaliza al enfriar.

Punto de fusión 99° (en etanol)

Análisis:  $C_9H_{11}NO_2$

5.

Calculado: C 65,44% H 6,71% N 8,48%

Hallado: C 65,57% H 6,68% N 8,51%

b) N-glicidil-4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

10.

247,5 g (1,5 moles) de 4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida, se disuelven en 2080 g (22,5 moles) de epíclorhidrina y se trata con 2,4 g de hidróxido bencil-trimetil-amónico.

15.

La mezcla reaccional se calienta a reflujo durante 3 horas y media y luego se deja enfriar a 60°. Después se adiciona en porciones durante 5 horas 74,1 g (1,5 moles + 20% de exceso) de hidróxido sódico pulverizado al 97%, con lo que se mantiene la temperatura en la mezcla reaccional a 60% parcialmente bajo refrigeración. Tras finalizar la adición

20.

se agita a 60° durante 30 minutos, luego se concentra a aproximadamente un tercio de volumen bajo vacío de trompa de agua, se filtra sobre tierra de diatomeas (protegida por la marca "CELLITE") y a continuación se concentra al alto vacío para la constancia de peso. Se obtienen 362 g del producto bruto con un contenido epóxido de 4,35 equivalentes epóxidos por kg.

25.

c) N-glicidil-4-metil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida.

318 g de la N-glicidil-4-metil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida arriba descrita se disuelven en 800 g de cloroformo y



324498

- 27,9 g de bicarbonato sódico. A esta mezcla reaccional se adicionan a gotas 255 g de ácido peracético acuoso al 49,5% de forma que bajo refrigeración temporal, se mantiene la temperatura en la mezcla reaccional, mediante reacción exotérmica,
5. continuamente a 33-35°. La adición finaliza después de una hora, después de lo cual se mantiene todavía durante 2 horas, eventualmente mediante calentamiento adicional, a 35°. Al elaborar, se neutraliza la mezcla reaccional con lejía de sosa acuosa al 30% de 0 a 10°, luego la fase orgánica se separa y la fase acuosa se lava con cloroformo. Las fases orgánicas se reúnen y se lavan con 50 cc de solución de fosfato monosódico al 14%, luego se seca con sulfato sódico exento de agua, se filtra y se concentra. Tras concentración para la constancia de peso al alto vacío se obtienen 260,8 g de resina epóxida amarilla por un contenido epóxido de 751 equivalentes epóxicos por kg.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 5.

a) N-oleoil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida.

20. 267 g (1 mol) de oleilamina se disuelven en 300 cc de dioxano y se adiciona cuidadosamente 152 g (1 mol) de anhídrido del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico. La solución del anhídrido se produce rápidamente en forma total mediante la reacción exotérmica. La mezcla reaccional se tinte de oscuro con
25. aumento de la duración reaccional. Tras finalizar la adición se concentra bajo vacío de trompa de agua inicialmente a 50°, incrementando posteriormente hasta 150° y se calienta hasta



324498

22 M

que no se escapan más burbujas de gas, lo que ocurre tras aproximadamente de dos a tres horas. El producto se obtiene como aceite viscoso, en rendimiento cuantitativo, de lo cual, tras destilación a 190-200°/0,03 torr, se obtiene un producto amarillo claro.

Análisis:  $C_{26}H_{43}NO_2$

Calculado: C 77,8% H 10,8% N 3,5%

10.

Hallado: C 78,1% H 11,2% N 3,6%

b) N-(9',10'-epoxi-octadecil)-4,5-epoxi-hexahidrotalimida

15.

399,1 g (0,92 moles) de N-oleil-1,2,3,6-tetrahidrotalimida se disuelven en 800 cc de tolueno y a ella se adiciona a gotas 342 g (1,84 moles + 10% de exceso) de ácido peracético acuoso al 45%, de forma que la mezcla reaccional, bajo débil refrigeración, se mantiene constante a 40° mediante la reacción exotérmica, para lo que se requieren aproximadamente 45 minutos. Tras finalizar la adición se mantiene

20.

ulteriormente a 40° y se guarda el final de la reacción exotérmica. Luego se elimina totalmente la refrigeración, con lo que la mezcla reaccional alcanza la temperatura ambiente tras aproximadamente de 2 a 3 horas. Para la elaboración se deja desprender en capas, la fase acuosa se separa y la fase orgánica se lava con solución de sosa saturada, mezclada con un poco de solución de sulfito sódico. A continuación se lava hasta neutralidad con solución de sal común, la fase

25.



324498

orgánica se seca con sulfato sódico exento de agua y se concentra para constancia de peso.

Se obtienen 417,7 g de una resina epóxida amarilla con un contenido epóxido de 3,92 grupos epóxidos por kg.

5.

EJEMPLO 6.

a) N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

10. 151 g (1 mol) de 1,2,3,6-tetrahidroftalimida (preparada como se describe en el ejemplo 1a) se suspenden en 1387,5 g (15 moles) de epiclorhidrina y se adicionan 1,6 g de hidróxido bencil-trimetil-amónico. Esta mezcla reaccional se calienta durante 3 horas a reflujo y a continuación se deja enfriar a 60°. Luego se adiciona 49,6 g (1 mol + 20% de exceso) de hidróxido sódico pulverizado al 97%, en el término de 10 minutos y en pequeñas porciones y se mantiene durante 15. una hora a 60°. A continuación se deja enfriar, la mezcla reaccional se concentra a un tercio del volumen aproximadamente y se filtra sobre tierra de diatomeas (protegidas por la marca "CELLITE"). Lo filtrado se concentra hasta constancia de peso. Se obtienen 182 g de un producto céreo con un 20. contenido epóxido de 4,68 equivalentes epóxidos por kg.

Del producto bruto puede obtenerse la N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida pura mediante cristalización en metanol.

25.

Punto de fusión 76-77°.

b) N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida

124 g de la N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida bruta



324498

- arriba obtenida se disolvieron en 300 g de cloroformo, se adicionaron 11,7 g de bicarbonato sódico y se adicionaron a gotas 107 g de ácido peracético acuoso al 49,5% de tal forma que la mezcla reaccional se mantuvo constante entre 33 y
5. 35° bajo débil refrigeración mediante la reacción exotérmica, lo que requería aproximadamente 15 minutos. Después de finalizar la reacción exotérmica, se agitó durante 2 horas. Para la elaboración se neutraliza a 0-10° la mezcla reaccional con lejía de sosa acuosa al 30%, la fase orgánica se separa,
10. y la fase acuosa se lava con cloroformo. Las fases orgánicas reunidas se lavan con 50 cc de solución de fosfato monosódico al 14%, luego se seca con sulfato sódico exento de agua, se filtra y se concentra para constancia de peso. Se obtienen 106,8 g de una resina epóxida parcialmente cristalina, amarillenta, con un contenido epóxido de 7,81 equivalentes epóxidos por kg. Mediante cristalización en etanol puede obtenerse la N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida pura. Punto de fusión 97-98°.

20. Análisis:  $C_{11}H_{13}NO_4$

Calculado: C 59,18% H 5,87%

Hallado: C 59,52% H 5,80%

25. EJEMPLO 7.

a) N-alil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

En 200 cc de dioxano se disuelven 57 g (1 mol) de alilamina y se adicionan cautamente 152 g (1 mol) de anhídrido



324498

del ácido 1,2,3,6-tetrahidroftálico. Después de que se produce la solución completa mediante la reacción exotérmica, se concentra bajo vacío de trompa de agua. Por último se mantiene a 140° hasta que no escapan más burbujas de gas;

5. además de eso debe apreciarse que no se origina en el producto ninguna pérdida por evaporización. Se obtienen 187,4 g del producto, que cristalizan lentamente.

Punto de ebullición 140°/0,1 torr, en el tubo de bola.

10. Análisis:  $C_{11}H_{13}NO_2$

Calculado: C 69,09% H 6,85% N 7,33%

Hallado: C 68,91% H 7,07% N 7,37%

15. b) Epoxidación de la N-alil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida

90 g (0,47 moles) de N-alil-1,2,3,6-tetrahidroftalimida se disuelven en 180 cc de tolueno y se adicionan a gotas 175 g (0,94 moles + 10% de exceso) de ácido peracético acuoso al 45%. Mediante la reacción exotérmica se lleva la mezcla reaccional durante 5-7 minutos a 40°. Durante la adición total, que dura aproximadamente 25 minutos, se mantiene la temperatura a 40° temporalmente mediante refrigeración. Tras finalizar la adición se espera el final de la reacción exotérmica, con lo que la temperatura no debe exceder los 40°.

20. Luego se retira totalmente la refrigeración por hielo, con lo que la mezcla reaccional alcanza tras 2 horas y media a tres la temperatura ambiente.



22

324498

Para la elaboración se deja separar en capas, y la fase acuosa se lava con solución de sosa saturada bajo adición de un poco de solución de sulfito sódico acuoso. Luego se lava hasta neutralidad con solución saturada de NaCl, se

5. seca con sulfato sódico exento de agua y se concentra para constancia de peso. Se obtienen 48,8 g de una resina epóxida de color pardo claro con un contenido epóxido de 5,4 equivalente epóxidos por kg.

10. EJEMPLO 8.

- 1.000 g de la resina epóxida (N-glicidil-4,5-epoxi-hexahidroftalimida) descrita en el ejemplo 1 d) con un contenido epóxido de 8,27 equivalentes epóxidos por kg, se tratan con 120 g de un alcoholato, preparado mediante reacción de 8,2 g de sodio con 1000 g de 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano, y 1160 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico. La mezcla se funde, se agita a fondo, se desgasifica y se vierte en moldes de aluminio (12 x 40 x 140 milímetros). A continuación se endurece durante 18 horas a 120° y durante 10 horas a 160°, con lo que se obtienen los resultados siguientes:

Estabilidad dimensional mecánica  
al calor según Martens

DIN en °C.	161
25. Resistencia a la flexión kg/mm <sup>2</sup>	11,2
Flexión mm	6,5
Resistencia al choque cmkg/mm <sup>2</sup>	5,7



324498

EJEMPLO 9.

- 1000 g de la resina epóxida N-(3',4'-epoxi-hexahidro-bencil)-4,5-epoxi-hexahidroftalimida, descrita en el ejemplo 2 b), con un contenido epóxido de 6,1 equivalentes epóxidos
5. por kg se tratan con 120 g de un alcoholato, preparado mediante reacción de 8,2 g de sodio con 1000 g de 2,4-dihidroxí-3-hidroximetil-pentano y 950 g de anhídrido del ácido hexahidroftálico. La mezcla se funde, se mezcla a fondo y se vierte en moldes de aluminio (12 x 40 x 140 mm). A continua-
10. ción se endurece durante 18 horas a 120° y durante 10 horas a 160°, con lo que se obtienen los resultados siguientes:

Estabilidad dimensional mecánica	
al calor según Martens	160
15. DIN en °C	
Resistencia a la flexión kg/mm <sup>2</sup>	7,6
Flexión mm	4,4
Resistencia al choque cmkg/cm <sup>2</sup>	6,1

= . =



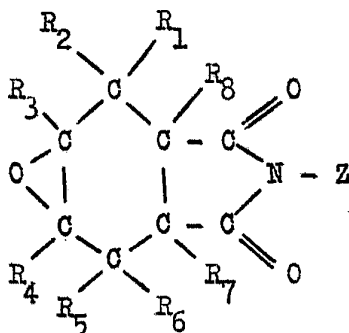
324498

N O T A

Descrito el invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de las demandas de patentes suizas N° 4044/65 del 23 de marzo de 1965 y N° 939/66 del 25 de enero de 1966, existiendo en 5. ambas unidad de invención.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos poliepóxidos, de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  y  $R_8$  se hallan para sustituyentes monovalentes, como átomos de halógeno, grupos alcoxi o radicales hidrocarburos alifáticos, de preferencia para grupos alquílicos con 1-4 átomos de carbono o para

25.



324498

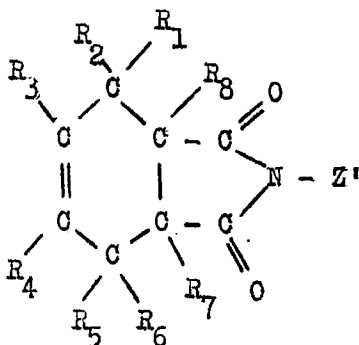
átomos de hidrógeno, y en donde  $R_1$  y  $R_5$  pueden significar juntas asimismo un radical alquileno como un grupo metilénico,

5. y en donde

Z se halla para un radical alifático o cicloalifático, exento de nitrógeno, que contiene por lo menos un grupo epóxido,

10. caracterizado porque se trata en una o dos fases con agentes epoxidantes, las imidas de la fórmula

15.



20.

en la que

25. los radicales  $R_1$  a  $R_8$  tienen la misma significación que la arriba indicada



324498

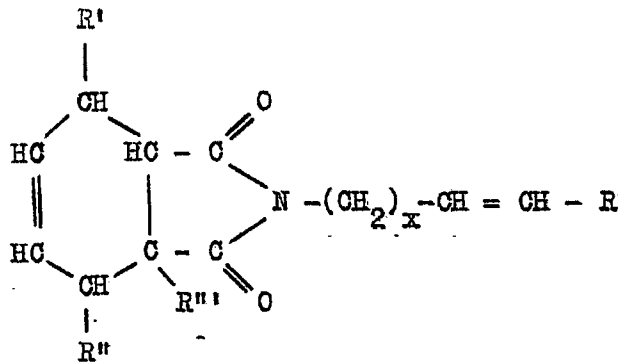
y en donde

Z' significa un radical alifático o cicloalifático, exento de nitrógeno, que contiene por lo menos un grupo epóxido o un grupo epoxidable.

5.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utilizan como compuestos de partida, imidas de la fórmula

10.



15.

en la que

20.

R' y R'' significan cada una un átomo de hidrógeno, o significan juntas el grupo metileno,

R''' se halla para un átomo de hidrógeno o el grupo metílico,

25.

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y

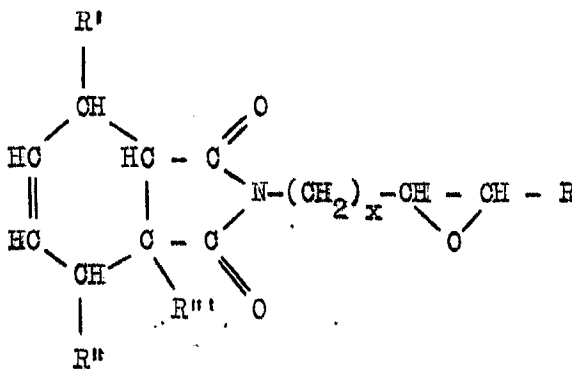
x significa un número entero, de preferencia de valor desde 1 a 9.



324498

3. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza, como compuestos de partida, imidas de la fórmula

5.



10.

en la que

15.

R' y R'' significan cada una un átomo de hidrógeno o significan juntas un grupo metileno,  
 R''' se halla para un átomo de hidrógeno o el grupo metílico,

20.

R significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico y  
 x significa un número entero de preferencia de valor desde 1 a 9.

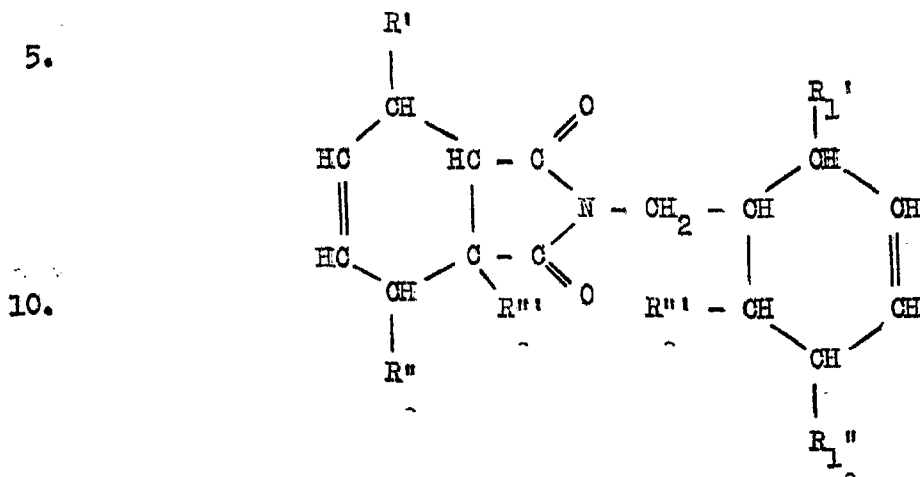
25.

4. Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque se utiliza, como compuesto de partida, N-glicidil-1,2,3,6-tetrahidroftálimida.



324498

5. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos de partida, se utilizan imidas de la fórmula



en la que

R' y R'' o bien R<sub>1</sub>' y R<sub>1</sub>'' significan cada una un átomo de hidrógeno o significan juntas el grupo metilénico, y

R''' o bien R<sub>1</sub>''' se hallan para un átomo de hidrógeno o el grupo metílico.

6. Procedimiento, según la reivindicación 5, caracterizado porque como compuesto de partida, se utiliza N-(1', 2', 5', 6'-tetrahidrobencil)-1,2,5,6-tetrahidroftalimida.



324498

22

7. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos púlipóxidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 22 de marzo de 1.966.

p. a.

JAIME ISERN

E. P.

Firmado: LUIS REY PADILLA