



PATENTE DE INVENCION

SC 2677

327104

327104

Memoria Descriptiva

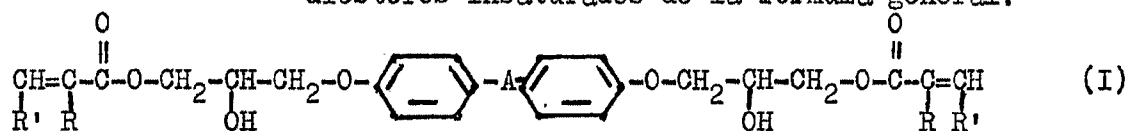
sobre:

"Procedimiento para la preparación de diésteres -
insaturados".

Solicitante: RHONE-POULENC., entidad francesa, residente en 22,
Avenue Montaigne, Paris 8e, Francia.

El presente invento se refiere a

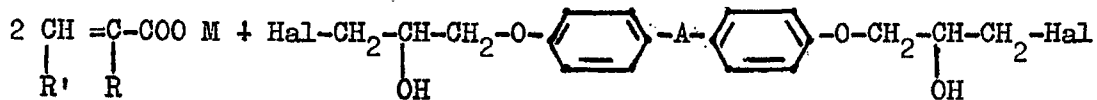
diésteres insaturados de la fórmula general:





ducirse en ausencia de cualquier disolvente orgánico, es preferible sin embargo, para facilitarla, operar en el seno de un disolvente orgánico inerte. A este efecto, puede utilizarse un hidrocarburo como el hexano, el ciclohexano, el benceno, el tolueno o un xileno.

5. Según una variante químicamente - equivalente, puede operarse según la reacción:



representando los símbolos Gal y M respectivamente un átomo de halógeno (con preferencia cloro o bromo) y un átomo de metal alcalino (con preferencia sodio).

10. Son bien conocidos los derivados glicídicos de partida. Así los éteres glicídicos de polifenoles pueden prepararse como se describe en la patente francesa 1 385 343, si bien los acrilatos (o metacrilatos) de glicidilo pueden prepararse por reacción de acrilatos (o metacrilatos) de metales alcalinos sobre una epihalohidrina, como se describe en Houben-Weyl, "Methoden der Organischen Chemie", Makro molekuläre Stoffe, II, pág. 549.

15. Los diésteres no saturados de fórmula I constituyen intermediarios precisos en síntesis orgánica. La presencia de dos dobles enlaces reactivos y de funciones alcohol les confiere un interés en la preparación de resinas endurecedoras, en particular como agentes de reticulación en composiciones de revestimientos.

20. 25.

327104



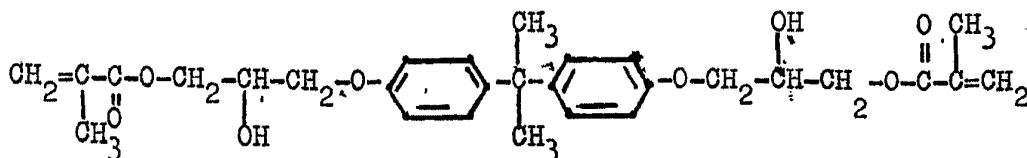
Los ejemplos siguientes ilustran el invento y muestran como puede ponerse en práctica:

EJEMPLO 1

5. En un matraz de 250 cm³ equipado con un sistema de agitación, una cubierta termométrica y un refrigerante ascendente, se carga:
- 10,35 g de bis(hidroxi-4 fenil)-2,2 propano
 - 0,25 g de sosa cáustica finamente triturada
10. - 19,5 g de xileno.
- Se calienta el contenido del matraz con agitación hasta la temperatura de reflujo del xileno y a continuación se cargan 13 g de metacrilato de glidicilo con un contenido de 0,85 g de hidroquinona.
15. Se mantiene durante 1 hora a reflujo y se deja enfriar después la masa reaccional. Una dosificación de los grupos epoxi, por el método descrito en la obra de KLINE "Analytical Chemistry of Polymers" Part. I, p. 129, muestra que todo el metacrilato de glidicilo ha reaccionado.
20. Se añade a la masa reaccional 50 cm³ de éter de petróleo para precipitar el producto de la reacción, se separa el precipitado por decantación y se seca después al vacío. Se disuelve el producto obtenido en 50 cm³ de acetona. Se filtra la solución y después se elimina la acetona al vacío.
25. Se toma entonces de nuevo el residuo por 60 cm³ de óxido de etilo, se lava la solución con 2 veces con 15 cm³ de agua. y se expulsa después el éter al vacío.
30. De esta forma se obtiene un producto viscoso -



amarillo pálido cuyo microanálisis centesimal y el espectro infrarrojo corresponden a los del producto de fórmula:



5. Este producto presenta 0,386 grupos hidroxilo por 100 g (teoría 0,391).

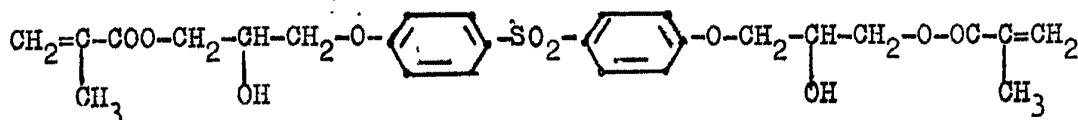
EJEMPLO 2

En la instalación descrita en el ejemplo 1, se carga:

10. - 10,9 g de bis(hidroxi-4 fenil)sulfona
 - 0,25 g de sosa cáustica finamente triturada
 - 19,5 g de tolueno.

15. Se calienta a reflujo y se añaden después 13 g de metacrilato de glidicilo estabilizado por 0,85 g de hidroquinona. Se mantiene una hora a reflujo con agitación y se deja enfriar después. - La dosificación de los grupos epoxi permite comprobar que todo el metacrilato de glidicilo ha reaccionado.

20. Se aísla el producto como en el ejemplo 1. El microanálisis centesimal y el espectro infrarrojo corresponden a los del producto de fórmula:





327104

EJEMPLO 3

Se funde bajo atmósfera de nitrógeno la mezcla

- | | | |
|----|--------------------------|-------|
| 5. | bisfenol A (0,5 mol) | 114 g |
| | epiclorhidrina | 20 g |
| | sosa finamente triturada | 1,5 g |

Se eleva progresivamente la temperatura a 210° y se añaden lentamente 72,5 g de epiclorhidrina, regulando volumen y caldeo para mantener la temperatura entre 205 y 210°C. La adición dura aproximadamente 10 horas.

Después de enfriar, se disuelve la mezcla reaccional a 80° en tolueno, se filtra el insoluble y se expulsa el disolvente al vacío durante una noche. El rendimiento en clorodiéter es del 95%.

Paralelamente, se disuelven 10 g de ácido metacrílico en 10 cm³ de alcohol absoluto y se añaden 120 cm³ de solución normal de potasa en el alcohol absoluto.

El metacrilato de potasio que precipita se filtra, se lava con el alcohol absoluto y se seca a 80° al vacío durante una noche.

Se disuelven 6 g del clorodiéter en 15 cm³ de tolueno y se añade:

- | | | |
|-----|----------------------------------|-------|
| 25. | metacrilato de potasio | 3 g |
| | hidroquinona | 50 mg |
| | cloruro de trimetilbencila monio | 20 mg |

Se calienta bajo agitación pri

327104



mer lugar, se destila aproximadamente 1 cm3 de tolueno para arrastrar el agua presente en el medio reaccional, y después se mantiene en reflujo durante una hora.

5. Se enfría, se filtra para eliminar el metacrilato que no ha reaccionado y el cloruro de potasio, y después se expulsa el disolvente al vacío a la temperatura ambiente: se obtiene un líquido viscoso semejante al producto obtenido en el ejemplo 1.

10. $[n]_{21,5} = 1,569$

EJEMPLO 4

15. Operando como en el ejemplo 3, pero a partir de acrilato de potasio, se obtiene el diéster acrílico del diglicidil bisfenol A bajo la forma de un líquido viscoso.

N O T A

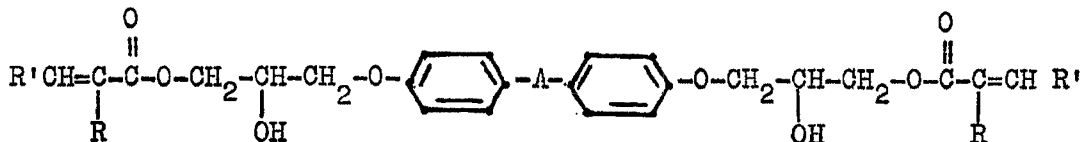
20. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 24 de Mayo de 1.965, bajo el número PV. 18.167, acogiéndose por tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENT

327104

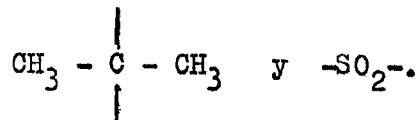


TO PARA LA PREPARACION DE DIESTERES INSATURADOS"; ca
racterizándose por lo siguiente:

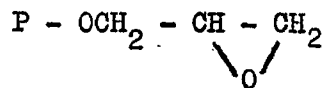
1ª.- Procedimiento para la prepara
ción de diésteres insaturados de fórmula general:



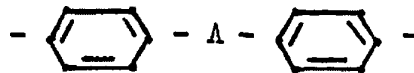
5. en la cual: - R y R' pertenecen al grupo que compren
de un átomo de hidrógeno y un radical metilo y - A -
está tomado del grupo de los radicales de fórmula:



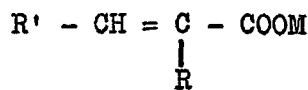
caracterizado porque se hace reaccionar un derivado
glicídico de fórmula general:



10. sobre un compuesto hidroxilado Q-OH, en cuya fórmula
uno de los simbolos P y Q representa el radical R'-CH
= C - CO - y el otro representa la mitad del radical
bivalente



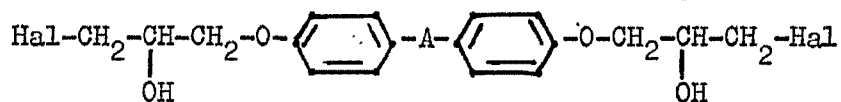
o hace reaccionar un derivado de fórmula



sobre un compuesto de fórmula:

327104

- 9 -



en los cuales Gal representa un átomo de halógeno y M un átomo de metal alcalino.

2ª.- Procedimiento para la preparación de diésteres insaturados; tal y como queda -
5. sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de nueva hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **24 MAY. 1966**

RHONE-POULENC, S.A.

J. GOMEZ ACEDO Y MODER
F. F. Firmado: A. GARCIA BRAVO