

362 561



CA 5358/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE C 07
SUBCLASE D

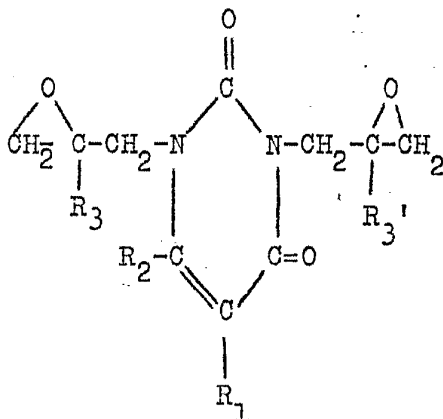
P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DE N,N'-DIGLICIDILO HETEROCICLICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos compuestos de N,N'-diglicidilo heterociclicos de la fórmula



(I)

5.



en la que

R_1 y R_2 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático; cicloalifático aralifático o aromático, como en particular un radical alquílico inferior de 1 a 4 átomos de carbono;

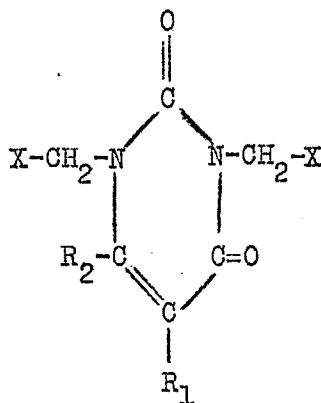
mientras que

R_3 y R'_3 significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico.

10.

De preferencia, en la fórmula anterior uno de los dos radicales R_1 y R_2 significa un átomo de hidrógeno, mientras el otro significa un grupo metílico.

15. Los nuevos diepóxidos se preparan por métodos ya de sí conocidos. Para ello se procede de preferencia a convertir, en un compuesto de la fórmula



(II)

20.



en la que

R_1 y R_2 tienen el significado expuesto antes, mientras que los radicales

X son radicales convertibles en radicales

5. 1,2-epoxietílicos,

estos radicales en radicales epoxietílicos.

10. Un radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es sobre todo un radical hidroxihalogenetílico que lleva los grupos funcionales en diversos átomos de carbono, y en particular un radical 2-halogen-1-hidroxietílico o un radical 2-halogen-1-hidroximetiletílico. Los átomos de halógeno son en tal caso principalmente átomos de cloro o de bromo. La reacción se efectúa de la manera ordinaria, sobre todo en presencia de agentes disociadores

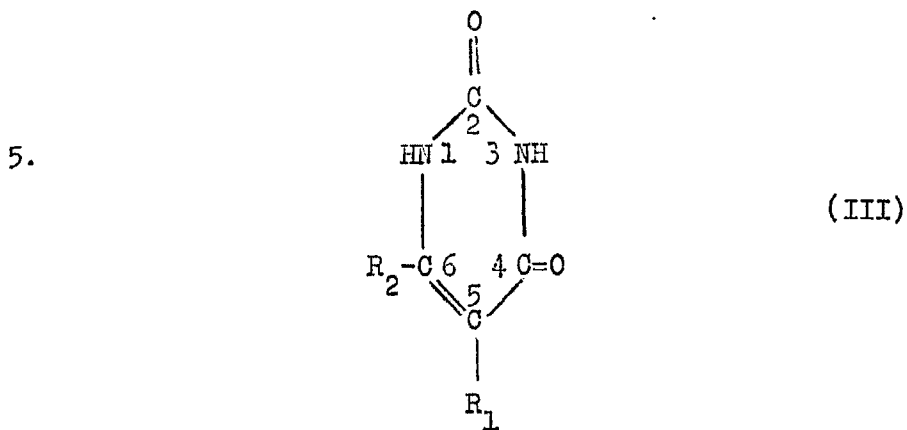
15. de haluro de hidrógeno, como los álcalis fuertes (por ejemplo, hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica). Pero también pueden hallar empleo otros reactivos alcalinos fuertes, como el hidróxido potásico, el hidróxido de bario, el hidróxido cálcico, el carbonato

20. sódico o el carbonato potásico.

25. Otro radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es, por ejemplo, el radical etenílico, que de manera conocida, como principalmente por reacción con peróxido de hidrógeno o con perácidos (por ejemplo, ácido peracético, ácido perbenzoico o ácido monoperftálico), puede ser convertido en el radical 1,2-epoxietílico.



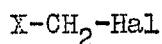
Las materias de partida de la fórmula (II) se obtienen de manera ya conocida. Así, por ejemplo, puede hacerse reaccionar un uracilo de la fórmula



en la que

10. R_1 y R_2 tienen el significado que se ha expuesto antes,

con un compuesto de la fórmula



donde

15. Hal representa un átomo de halógeno,

mientras que

X tiene el significado que se le ha atribuido antes.

20. De preferencia se hace reaccionar el compuesto de la fórmula (III) con una epihalogenhidrina o beta-metil-epi-



- halogenhidrina, sobre todo epiclorohidrina o beta-metil-epiclorohidrina, en presencia de un catalizador, como, en particular, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria. En calidad de catalizadores para la adición de epiclorohidrina o beta-metil-epiclorohidrina sirven sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la bencildimetilamina, la N,N'-dimetilanilina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de tetrametilamonio, el cloruro de tetraetilamonio, el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltrietilamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina, que también puede utilizarse en forma cuaternizada; los haluros de álcali, como el cloruro lítico, el cloruro potásico y el cloruro, el bromuro o el fluoruro sódicos; y además las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios o cuaternarios, lo mismo que los cambiadores de iones con grupos de amida de ácido.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

En calidad de catalizador pueden actuar también las impurezas básicas que pueden hallarse en las formas comerciales técnicas de los compuestos de partida (III). En tales casos no es necesario añadir un catalizador especial.

25. El invento se refiere también a las modalidades de



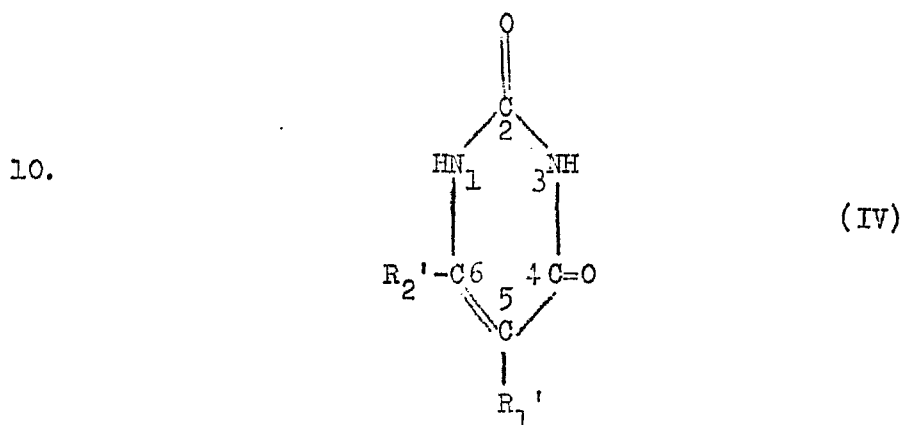
realización del procedimiento en las que se parte de un compuesto obtenible como producto intermedio en cualquier etapa y se realizan los pasos que faltan; o bien se forma una materia de partida en las condiciones de la reacción y, sin aislar, se prosigue la elaboración.

5. Una modalidad preferida de realización del procedimiento consiste pues, por ejemplo, en hacer reaccionar una epihalogenhidrina o betametilepihalogenhidrina (de preferencia, epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina), en presencia de un catalizador (como, preferentemente, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria), con un compuesto de la fórmula (III) y, en una segunda etapa, tratar con agentes disociadores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupos halogenhidrónicos que se ha originado. En estas reacciones se procede de la manera que se ha descrito antes, y como catalizadores para la adición de epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina, o respectivamente para la deshidrohalogenación, pueden hallar empleo los compuestos que se han mencionado antes. Se obtienen así rendimientos particularmente buenos si se emplea un exceso de epiclorohidrina o de beta-metilepiclorohidrina. Durante la primera reacción, antes de añadir el álcali, se produce ya una epoxidación parcial de la diclorohidrina o respectivamente la dicloro-betametilhidrina del uracilo. La epiclorohidrina o
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.



respectivamente la beta-metil-epiclorohidrina, que actúan de aceptores del cloruro de hidrógeno, se convierten entonces parcialmente en glicerinodichlorohidrina o respectivamente beta-metilglicerinodichlorohidrina.

5. La preparación de los compuestos de N,N'-diglicidilo se logra, por el procedimiento descrito antes, con suma facilidad cuando se parte de uracilos de la fórmula



en la que

15. R'_1 y R'_2 significan ambos hidrógeno; o bien uno de los dos radicales significa un átomo de hidrógeno y el otro radical significa un grupo metílico.

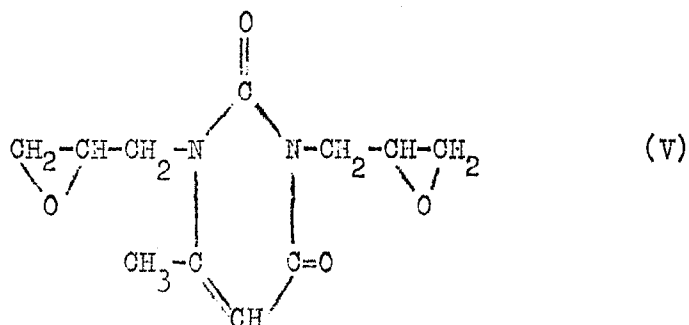
20. Los uracilos de la fórmula (IV) son el uracilo propiamente dicho y además el 6-metil-uracilo y la timina (=5-metil-uracilo).



Sumamente fáciles de glicidilar son los 5- o 6-metil-uracilos. La adición de la epihalogenhidrina o de la beta-metilepihalogenhidrina a los metiluracilos puede pues realizarse por procedimientos conocidos, con disolventes o

5. sin ellos, con exceso pequeño o grande de epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina y a temperaturas hasta 140° C, bajo la acción catalítica de aminas terciarias, sales amónicas cuaternarias, haluros de álcalis y otros catalizadores de acción aniónica, en 30 a 360 minutos. La deshidrohalogenación consecutiva puede efectuarse a 40-70° C, con álcalis sólidos o líquidos y, eventualmente, con destilación azeotrópica del agua que se origina. La separación del haluro de álcali se lleva a cabo por procedimientos conocidos.
- 10.

15. Los 1,3-diglicidil- o 1,3-di-(beta-metil-glicidil)-uracilos resultantes se aíslan por destilación del exceso de epihalogenhidrina o betametilepihalogenhidrina y, eventualmente, del disolvente. Se presentan en forma de líquidos viscosos o de papilla cristalina, con rendimiento hasta
20. el 100 %. El 1,3-diglicidil-6-metil-uracilo de la fórmula



5. por ejemplo, puede obtenerse con la pureza que se desee mediante recristalización repetida.

Los diepóxidos de la fórmula (I) conformes a este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos epóxidos. Por lo tanto, se pueden reticular, o respectivamente endurecer, por adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epóxidos polifuncionales. Como endurecedores de este tipo entran en cuenta compuestos básicos o ácidos.

HAN demostrado ser aptos:

15. - las aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo:
- la m-fenilendiamina,
 - la p-fenilendiamina,
20. el bis-(p-aminofenil)-metano,
- la etilendiamina,
 - la hexametilendiamina,



- la trimetilhexametilendiamina,
- la N,N-dietiletetilendiamina,
- la dietilentriammina,
- la tetra-(hidroxietil)-dietilentriammina,
- 5. la trietilentetramina,
- la N,N-dimetilpropilendiamina,
- el bis-(4-aminociclohexil)-dimetilmetano
y
- la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina;
- 10. - las bases Mannich, como
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol,
la dicianidiamina,
la melamina y
- 15. el ácido cianúrico
- las resinas de urea-formaldehído y
las resinas de melamina-formaldehído;
- las poliamidas, por ejemplo las de poliaminas
alifáticas y ácidos grasos insaturados,
dimerizados o trimerizados;
- 20. - los fenoles polivalentes, por ejemplo:
la resorcina,
el bis-(4-oxifenil)-dimetilmetano y
las resinas de fenol-formaldehído;
- 25. - los productos de reacción de alcoholatos o



fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del acetato de etilo;

- los catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo $AlCl_3$, $SbCl_4$, $ZnCl_2$, BF_3 y sus complejos con compuestos orgánicos, como por ejemplo los complejos de BF_3 -amina;
- los fluoroboratos metálicos, como el fluoroborato de zinc;
- el ácido fosfórico;
- 10. - las boroxinas, como la trimetoxiboroxina;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo:
 - el anhídrico ftálico,
 - 15. el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
 - el anhídrido hexanidroftálico,
 - el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
 - el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
 - 20. el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
 - el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
 - 25. el anhídrido succínico,



- el anhídrido adípico,
 - el anhídrido maleico,
 - el anhídrido acelaico,
 - el anhídrido alilsuccínico,
 - 5. el anhídrido dodecenilsuccínico,
 - el anhídrido 7-alil-biciclo-(2.2.1)-
hept-5-en-2,3-dicarboxílico,
 - el anhídrido piromelítico
- o las mezclas de estos anhídridos.

10. En el endurecimiento con anhídrido pueden eventual-
mente emplearse al mismo tiempo aceleradores, como aminas
terciarias, sus sales o compuestos amónicos cuaternarios,
por ejemplo 2,4,6-tris-(dimetilaaminometil)-fenol, bencil-
dimetilamina o fenolato de bencildimetilamonio, sales es-
tánnicas bivalentes de ácidos carboxílicos, como el octoato
15. de estaño bivalente, o alcoholatos de metal alcalino, co-
mo por ejemplo el hexilato sódico.

20. En el endurecimiento de los poliepóxidos de este
invento con anhídridos se emplean convenientemente, por
1 equivalente-gramo de grupos epóxidos, 0,5 a 1,1 equiva-
lentes-gramo de grupos anhídridos.

La expresión "endurecimiento", en la forma como
aquí se usa, significa la conversión de los diepóxidos
mencionados antes en productos reticulados, insolubles e



infusibles, y ello por lo general con formación simultánea en cuerpos moldeados, como cuerpos de fundición, cuerpos prensados o cuerpos laminados, o bien en estructuras superficiales, como revestimientos, películas de barniz o adhesiones.

5.

Si se quiere, para reducir la viscosidad pueden añadirse a los diepóxidos de este invento diluentes activos, como por ejemplo butilglicida, cresilglicida o 3-vinil-2,4-dioxaspiro (5.5)-9,10-epoxi-undecano.

10.

Los diepóxidos de este invento pueden emplearse además en mezcla con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos endurecibles. Como tales cabe citar, por ejemplo:

- los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes o, en particular, de fenoles polivalentes como:

15.

la resorcina,
el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano
(= bisfenol A),
la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona o

20.

los productos de condensación de formaldehído con fenoles (novalacas);

- los éteres di- y poli-(beta-metilglicidílicos) de los polialcoholes y polifenoles indicados antes;

25.

- los ésteres poliglicidílicos de ácidos



policarboxílicos, como por ejemplo:

el éster diglicídico de ácido ftálico
o el éster diglicídico de ácido hexa-
hidroftálico;

5. - el isocianurato de triglicídilo;
- los aminopoliepóxidos, como los que se ob-
tienen por deshidrohalogenación de los pro-
ductos de reacción de epihalogenhidrina y
aminas primarias o secundarias, como:
10. la anilina o
el 4,4'-diaminodifenilmetano;
- lo mismo que los compuestos alicíclicos
que contienen varios grupos epóxidos, como:
el epoxietil-3,4-epoxiciclohexano (diepóxi-
do de vinilciclohexéno),
15. el diepóxido de dicitlopentadieno,
el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodiciclo-
pentadien-8-ílico) de etilenglicol,
el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexil-
metil)-3,4-epoxiciclohexano,
20. el carboxilato de 3',4'-epoxi-6'-metil-
ciclohexil)-3,4-epoxi-6-metoxiciclohexano,
el diepóxido de éter bis-(ciclopentílico)
o
25. el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-
(5,5)-9,10-epoxiundecano.



Objeto de este invento son también, por lo tanto, las mezclas endurecibles, aptas para la preparación de cuerpos moldeados (con inclusión de las estructuras superficiales), que contienen los diepóxidos de este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos y asimismo endurecedores para las resinas epóxicas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

10. Los compuestos diepóxidos de este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepóxidos y/o con endurecedores, pueden además tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes extensores, de relleno y de refuerzo, plastificantes o ablandadores, pigmentos, colorantes, materias ignífugas, desmoldeadores, etcétera.

15. En calidad de agentes extensores, de relleno y de refuerzo pueden emplearse, por ejemplo, el asfalto, el bitumen, las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, de celulosa, la mica, el polvo de cuarzo, el hidróxido de aluminio, el yeso, el caolín, la dolomita molida, el aerogel de ácido silícico (Aerosil) o polvo metálico, como el polvo de aluminio.

20.

Las mezclas endurecible, con relleno o sin él, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas de laminación, de pinturas, de barnices,



de resinas de inmersión, de resinas de impregnación, de resinas para colada, de masas para prensa, de polvos de sinterización, de masas para extender y espatular, de masas para el revestimiento del suelo, de masas para embutición y aislamiento en la industria electrotécnica, de adhesivos y asimismo para la preparación de productos de esta clase.

5. Especialmente las mezclas de 1,3-diglicidil-6-metiluracilo con poliaminas o con anhídridos policarboxílicos constituyen sistemas muy reactivos de resina y endurecedor, y el componente de resina, a causa de su cristalinidad, puede emplearse, no sólo como resinas para colada, resina electrotécnica o resina de laminación, sino también especialmente en las masas para prensa y los polvos de sinterización por turbulencia.

10. Los artículos endurecidos hechos de esta resina presentan, además de buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad térmica y buenas propiedades eléctricas.

15. En los ejemplos que siguen, las partes significan partes en peso, y los porcentajes, porcentajes en peso; las temperaturas están expresadas en grados centígrados.

20.



I. Ejemplos de preparación

=====

Ejemplo 1

- Con agitación y ligera introducción de nitrógeno, se calienta a 90° C una mezcla de 378,5 g de 6-metil-uracilo (3,0 moles), 8325,0 g de epíclorohidrina (90 moles; corresponde a un exceso 15-molar por grupo de NH) y 2,48 g de cloruro de tetraetilamonio (0,5 % molar). Se agita a dicha temperatura durante 180 minutos, con lo cual todo el 6-metiluracilo se va disolviendo y al cabo de 130 minutos la solución tiene color amarillo pálido y está límpida. Se enfría la mezcla hasta 60° C y, mientras se mantiene esta temperatura y se agita enérgicamente, se le añaden en pequeñas porciones y en el curso de 30 minutos 434,0 g (10,8 moles) de hidróxido sódico sólido, finamente pulverizado. Después de la adición del álcali, se agita a 60° C por 20 minutos todavía.

- A continuación se destila a 60° C y unos 40 mm de Hg, agitando bien, hasta que ha pasado aceotrópicamente toda el agua originada en la reacción. Se separa de la solución, por filtración, la sal originada y se la lava con un poco de epíclorohidrina. Las soluciones de epíclorohidrina, combinadas, se concentran luego a 60° C en vacío de chorro de agua hasta que ya no se destila más epíclorohi-



drina. A continuación se trata el residuo a 0,2 Torr hasta que se han eliminado los últimos vestigios de porciones volátiles.

5. Se obtiene, con 92 % de rendimiento (657,0 g), una papilla cristalina de color ocre. El producto bruto contiene 7,95 equivalentes de epóxido por kg (= 94,6 % de la teoría) y 1,4 % de cloro. El producto consta pues ampliamente de 1,3-diglicidil-5-metil-uracilo.

10. Para la purificación, puede recristalizarse el producto en metanol; después de una sola recristalización, se obtienen cristales de color amarillo pálido hasta incoloro, con punto de fusión de 107 a 107,5° C. El contenido de epóxido es de 8,36 equivalentes epoxídicos por kg (99,7 % de la teoría).

15. El análisis elemental da:

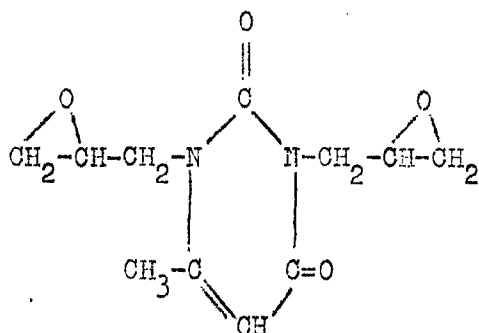
	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	55,21 % de C	55,49 % de C
	5,90 % de H	5,92 % de H
	11,67 % de N	11,76 % de N
20.	menos de 0,3 % de Cl	0 % de Cl

La nueva sustancia no sólo es soluble en muchos disolventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, cloruro de metileno, cloroformo o epiclorohidrina), sino también, hasta unos 48 g/litro, en agua. El espectro infrarrojo



muestra la pureza del 1,3-diglicidil-6-metil-uracilo por la ausencia de frecuencia de NH y la presencia de frecuencias de epóxido. El espectro ultravioleta (en CHCl_3) muestra, con su único máximo de absorción en 265 milimicras, la existencia de la estructura

5.



10.

Se trata pues del producto di-(n-glicidílico), no existe O-glicidilación.

Ejemplo 2

15. Se hierven en reflujo a 116-119° C, agitando bien y durante 120 minutos, 50,4 g de 6-metiluracilo (0,4 moles) 1480,0 g de epíclorohidrina (16 moles; exceso 20 veces molar por 1 grupo de NH) y 0,66 g de cloruro de tetraetilamino (1 % molar), lo que hace que se origine una solución de color castaño rojizo.

20.

Luego se enfría la mezcla reaccional hasta 60° C y, en el curso de 35 minutos y agitando intensamente, se le



añaden en 4 porciones 35,2 g de hidróxido sódico sólido, finamente pulverizado. Para completar la deshidrohalogena- ción, se agita a 60° C durante una hora todavía. La elabo- ración ulterior se desarrolla como en el Ejemplo 1.

5. Con rendimiento del 97,7 %, (92,2 g) se origina una resina tenaz, de color rojo castaño, con un contenido de epóxido de 7,65 equivalentes epoxídicos por kg (91,2 % de la teoría). Al añadir un poco de metanol, el producto cris- taliza inmediatamente. Los cristales, amarillentos, tienen un contenido de epóxido de 8,29 equivalentes epoxídicos por kg (98,6 % de la teoría) y un contenido de cloro de 0,5 %.
- 10.

Ejemplo 3

15. Se agita a 115-118° C, por 300 minutos, una mezcla de 61,06 g de 6-metiluracilo, 925,0 g de epíclorohidrina (exceso unas 10 veces molar por 1 grupo de NH) y 0,21 g de cloruro de litio (1 % molar).

20. Al cabo de 120 minutos se añaden una vez más 0,21 g de cloruro de litio (1 % molar). Se origina una solución de color castaño rojizo, la cual se enfría hasta 60° C des- pués del tiempo indicado. En el curso de 30 minutos se le añaden en pequeñas porciones 48,0 g de sosa cáustica en pol- vo y se procede, de la manera que se ha descrito en el Ejem- plo 1, a eliminar el agua originada en la reacción. La sal



- resultante se separa por lavado con agua y luego se seca la solución de epíclorohidrina con sulfato sódico y se aísla la resina de la manera que se ha indicado en el Ejemplo 1. Se obtienen 96 g de un líquido viscoso (83 % de la teoría),
5. de color anaranjado y que presenta un contenido de epóxido de 7,1 equivalentes epoxídicos por kg (84 % de la teoría)

Ejemplo 4

- Se mezclan 63,0 g de 6-metiluracilo (0,5 moles)
10. 1 850,0 g de epíclorohidrina (20 moles; corresponde a un exceso de 20 veces respecto al NH) y 0,83 g de cloruro de tetraetilamonio (1 % molar) y se agita la mezcla en reflujo a 115-117° C durante 180 minutos. Luego se enfría hasta 60° C y se instila despacio una solución de 52,0 g de hidróxido sódico en 50 cc de agua, al mismo tiempo que
15. se elimina por destilación recirculante el agua que se halla en el medio reaccional. Después de elaboración definitiva como en el Ejemplo 1, se obtienen 125,0 g de una resina de color castaño claro, viscosa y parcialmente cristalizada, con un contenido de epóxido de 6,90 equivalentes epoxídicos por kg (82,0 % de la teoría). La recristalización en etanol origina cristales de color amarillo pálido, con un contenido de epóxido de 8,2 equivalentes epoxídicos por kg (97,8 % de la teoría) y un contenido de cloro de 0,3 %.
- 20.



Ejemplo 5

Se calientan a 90° C y agitando, por 180 minutos, 81,5 g de uracilo (2,4-dihidroxipiridina) (0,728 moles) y 2020 g de epiclorohidrina (correspondiente a un exceso de 15 veces por grupo de NH) junto con 0,60 g de cloruro de tetraetilamonio (0,5 % molar. Al cabo de 150 minutos todo el uracilo está disuelto y el medio reaccional tiene color anaranjado. Después del enfriamiento hasta 60° C, se añaden en el curso de 30 minutos, en 10 porciones y agitando bien, 104,7 g de hidróxido sódico sólido, finalmente pulverizado. Luego se agita a 60° C por 15 minutos todavía y se procede a la elaboración final tal como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Se originan 145,5 g de una resina rojiza (89,5 % de rendimiento), que presenta un contenido de epóxido de 8,23 equivalentes epoxídicos por kg (92,3 % de la teoría).

Ejemplo 6

Se agita a 90° C, durante 3 horas, una mezcla de 31,5 g de timina (5-metiluracilo) (0,25 moles), 925 g de epiclorohidrina (10 moles; corresponde a un exceso de 20 veces por grupo de NH) y 0,414 g de cloruro de tetraetilamonio (0,5 % molar). Se origina una solución límpida, incolora. Se la enfría hasta 60° C y, a esta temperatura



y agitando enérgicamente, se le añaden en pequeñas porciones 34,0 g de hidróxido sódico sólido, finamente pulverizado. Luego se agita a 60° C por 20 minutos todavía y se procede a la elaboración final como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5.

Con 91,6 % de rendimiento (54,5 g) se origina una resina límpida, de color amarillo pálido, que cristaliza con el enfriamiento lento. El contenido de epóxido del producto bruto es de 7,90 equivalentes epoxídicos por kg (correspondiente al 94,2 % de la teoría).

10.

La recristalización por una vez en metanol de cristalitos incoloros, que funden a 94-95° C. El contenido de epóxido es de 8,25 equivalentes epoxídicos por kg (correspondiente al 98,4 % de la teoría). El 1,3-diglicidil-5-metiluracilo es fácilmente soluble en metanol, etanol, tetrahidrofurano, acetona, benceno, cloruro de metileno y cloroformo; el producto es además soluble hasta unos 57,5 g por litro en agua de 20° C.

15.

El espectro infrarrojo muestra, por la ausencia de las frecuencias de NH y la presencia de frecuencias de epóxido, la pureza del compuesto. El espectro ultravioleta (en CHCl₃) muestra, por su único máximo de absorción en 270 milimicras, que existe N,N'-diglicidilación pura (compárese el Ejemplo 1).

20.



El análisis elemental da los índices siguientes:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	55,16 % de C	55,49 % de C
	5,86 % de H	5,92 % de H
5.	11,68 % de N	11,76 % de N

Ejemplo 7

- Se agita bien a 120-123° C, durante 45 minutos, una mezcla de 25,2 g de 6-metiluracilo (0,2 moles), 3,15 g de cloruro de tetretilamonio (7,5 moles %) y 853,0 g de beta-metil-epiclorohidrina (8 moles). Trancurrido dicho tiempo, la mezcla reaccional es una solución límpida de color amarillo. Se la enfría hasta 58° C y se instilan en ella 43,5 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 55%, durante 1 1/2 hora, a 55-60° C y con exclusión continua, por destilación aceotrópica recirculante, del agua que se va originando en la mezcla reaccional. La mezcla, una vez enfriada hasta la temperatura ambiente, se filtra para eliminar la sal común y se sacude con 80 cc de agua. Después de separar la capa acuosa, se concentra la fase orgánica a 60° C y en vacío de chorro de agua y luego, para eliminar las últimas porciones volátiles, se la somete a un vacío de 0,1 Torr a 60° C.

Se obtienen 51,0 g de una resina de color ocre



(95,8 % de la teoría). El contenido de epóxido es de 6,28 equivalentes por kg (84 % de la teoría). La resina constituye un líquido muy viscoso.

II. Ejemplos de empleo

=====

5. Ejemplo A

Agitando, se calienta a 75° C una mezcla a base de 40 partes en peso de 1,3-diglicidil-6-metiluracilo, con un contenido de epóxido de 8,36 equivalentes epoxídicos por kg (preparado según el Ejemplo 1) y 61 partes en peso de una mezcla de endurecedores anhídridos, líquida a la temperatura ambiente y que contiene 90 partes de anhídrido ftálico, 13 partes de anhídrido tetrahidroftálico, 78 partes de anhídrido hexahidroftálico y 15 partes de cresilglicida, lo que hace que se origine una solución límpida de color rojo anaranjado. Se cuele luego la mezcla en moldes de aluminio y se la endurece durante 4 horas a 120° C y a continuación durante 10 horas a 150° C.

Para comparar, se prepara una mezcla conocida, de resina para colada, con cuyo fin se reemplazan en este ejemplo las 40 partes de 1,3-diglicidil-6-metiluracilo por 61 partes de una resina epóxida de bisfenol A, líquida a la temperatura ambiente y con un contenido de epóxido de



5,3 a 5,5 equivalentes epoxídicos por kg (preparada por reacción de epiclorohidrina en exceso molar con 2,2-bis-(p-hidroxifenil)-propano en presencia de álcali).

En la tabla que sigue se confrontan las propiedades eléctricas y mecánicas de los cuerpos de colada endurecidos:

Propiedad	Norma	Componente resinoso de la mezcla de resina para colada	
		1,3-diglicidil-6-metiluracilo	resina epóxida de bisfenol A
tensión de ruptura al cabo de 1 minuto (kV/cm)	VDE 0303	226	200-220
resistencia específica ($\Omega \cdot \text{cm}$) a 90° C	VDE 0303	1×10^{16}	$7-8 \times 10^{15}$
10. resistencia al arco voltaico (grado)	VDE 0303	I4	I4
constante de dielectricidad (ϵ) a 90° C	DIN 53483	3,50	3,3 - 3,5
factor de pérdida dieléctrica ($\text{tg} \delta$) a 120° C (50 Hz)	DIN 53483	0,027	0,095
15. resistencia a la flexión en kg/mm^2	VSM 77103	10,5	13 - 15
resistencia mecánica de la forma en caliente, según Martens (° C)	DIN 53 458	121	78 - 85



Las probetas preparadas con la resina epóxida según este invento tienen mejoras propiedades eléctricas y una resistencia mucho más elevada de la forma en caliente.

Ejemplo B

5. Se prepara como en el Ejemplo A una mezcla de resina para colada a base de 122,2 partes de 1,3-diglicidil-6-metiluracilo, con un contenido de epóxido de 8,36 equivalentes epoxídicos por kg, y 131,0 partes de anhídrido tetrahidroftálico y se forman cuerpos de colada como en el Ejemplo A. Las muestras endurecidas presentan las propiedades siguientes:

	Estabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens (DIN)	161	g c
15.	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	12,7	kg/mm ²
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	9,8	kgcm/cm ²
	Flexión en la rotura	7,4	mm
20.	Factor de pérdida dieléctrica tg δ a 140° C (50 Hz)	0,014	
	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303)	grado KA 3 c	
25.	Resistencia al arco voltaico (VDE 0303)	grado I 4	



Resistencia específica a		
20° C	7.10 ⁻¹⁶	(lx cm)
Tensión de ruptura (momentánea)	202	(kv/cm)

Ejemplo C

5. A partir de 123 partes de 1,3-diglicidil-6-metiluracilo con un contenido de epóxido de 8,36 equivalentes epoxídicos por kg (preparado según el Ejemplo 1), 152 partes de anhídrido tetrahidroftálico, 10 partes de estearato cálcico y 713 partes de caolín calcinado, se prepara una
10. masa para prensa por mixturación en un molino batidor de mazos.

La masa para prensa así obtenida se comprime uniformemente a 150° para formar cuerpos de ensayo, empleando para el prensado las condiciones siguientes:

15. Varillas normalizadas según
Martens (DIN 53 453): 500 kg/cm², 8 minutos
a 150° C
- Varillas para medir la resistencia a la flexión (DIN 53 452):
500 kg/cm², 4 minutos
a 150° C
20. Varillas para medir la tenacidad al impacto o al impacto con entalla (DIN 53 453): 500 kg/cm², 4 minutos
a 150° C



En los cuerpos de ensayo se midieron
las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (DIN 53 452):	156,7	Kp/cm ²
5.	Tenacidad al impacto (DIN 53 453):	1,31	cmKp/cm ²
	Tenacidad al impacto con entalla (DIN 53 453):	1,74	cmKp/cm ²
10.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458):	94	° C



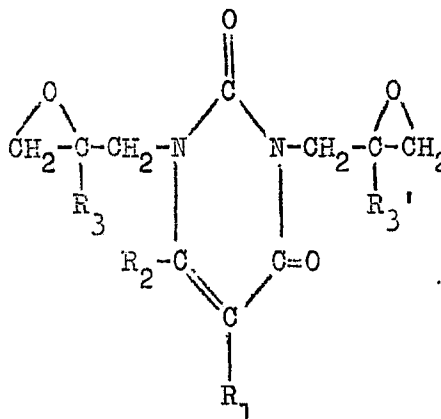
N O T A

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de las demandas de patentes suizas núms 676/68 del 17 de Enero de 1.968 y 18196/68 del 5 de Diciembre de 1.968.

5.

1. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos, de la fórmula

10.



en la que

15.

R₁ y R₂ independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, como en particular un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

20.

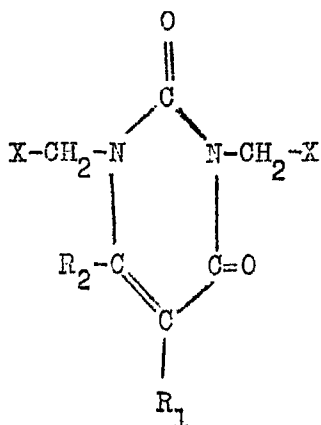
mientras que

R₃ y R'₃ significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico,



caracterizado en que, en un compuesto de la fórmula

5.



donde

10.

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes, mientras que los radicales

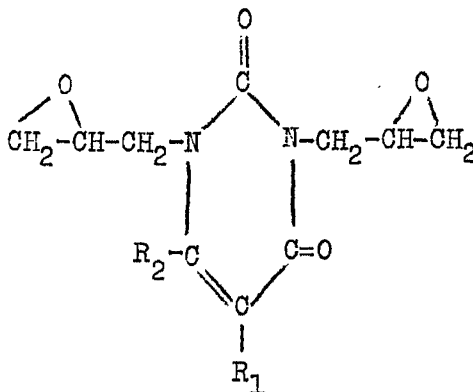
X son radicales 1,2-epoxietílicos o 1-metil-1,2-epoxietílicos,

se convierten estos radicales en radicales epoxietílicos o, respectivamente, 1 metil-1,2-epoxietílicos.

15.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para preparar nuevos compuestos de N,N'-diglicídilo heterocíclicos de la fórmula

20.

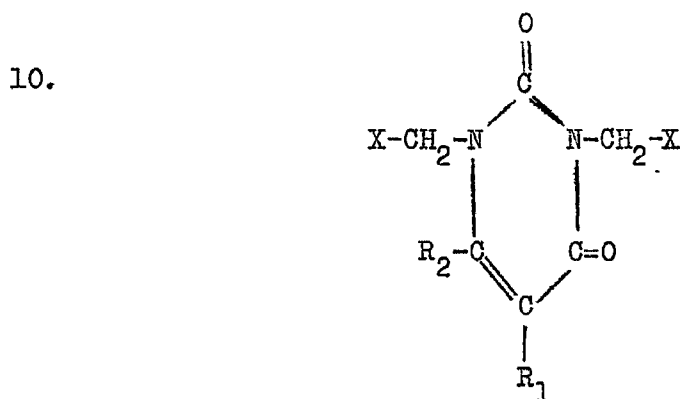




en la que

5. R_1 y R_2 independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, como en particular un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

caracterizado en que, en un compuesto de la fórmula



15. donde

R_1 y R_2 tienen el mismo significado que antes, mientras que los radicales

X son radicales convertibles en radicales 1,2-epoxietílicos,

20. se convierten estos radicales en radicales epoxietílico.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa un radical hidroxihalogenetílico que lleva los



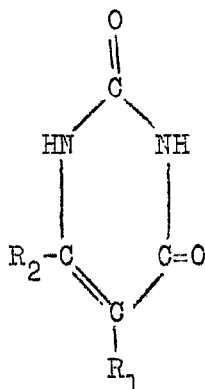
grupos funcionales en átomos de carbono diferentes.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa un radical 2-halogen-1-hidroxiétilico.
5. 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa un radical 2-halogen-1-hidroxi-1-metilétilico.
6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, caracterizado por hacerse reaccionar con agentes disociadores de haluro de hidrógeno.
10. 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, caracterizado por emplearse, en calidad de agentes disociadores de haluro de hidrógeno, álcalis fuertes.
15. 8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa el radical etenílico.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 8 caracterizado por hacerse reaccionar con perácido o con peróxido de hidrógeno.
20. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado por partirse de un compuesto obte-



nible como producto intermediario en cualquier etapa, y efectuarse los pasos que falten, o por formarse una materia de partida en las condiciones de la reacción y, sin aislarla, pasarla a la elaboración ulterior.

5. 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por hacerse reaccionar una epihalogenhidrina (de preferencia, epiclorohidrina), en presencia de un catalizador (como, preferentemente, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria), con un uracilo de la fórmula
- 10.



15.

donde

R_1 y R_2 tienen el significado expuesto en la reivindicación 1,

20. y, en una segunda etapa, tratarse con agentes disociadores de haluro de hidrógeno el producto resultante, provisto de grupos halogenhidrónicos.

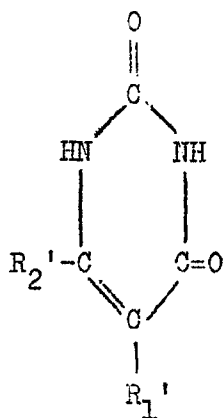
12. Procedimiento según las reivindicaciones 10



Y 11, caracterizados por emplearse una beta-metilepihalogenhidrina (de preferencia, beta-metilepiclorohidrina).

13. Procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado por partirse de uracilos de la fórmula

5.



10.

donde

R'_1 y R'_2 significan ambos hidrógeno; o bien uno de los dos radicales significa un átomo de hidrógeno y el otro radical significa un grupo metílico.

15.

14. Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de N,N'-diglicidilo heterociclicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 36 páginas foliadas y



escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 16 de Enero de 1.969

p.a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSE RODRIGUEZ

mg