

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



CAS 6363/E

362636

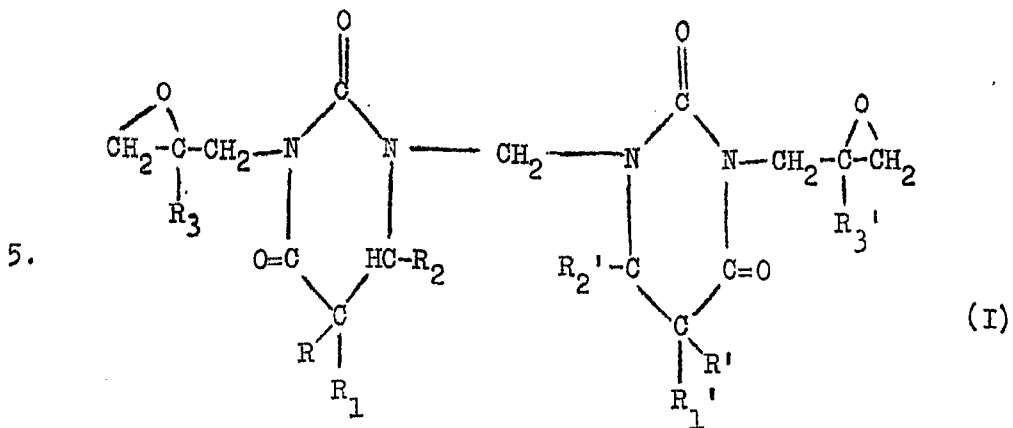
P A T E N T E  
 D E  
 I N V E N C I O N

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

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

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





en la que

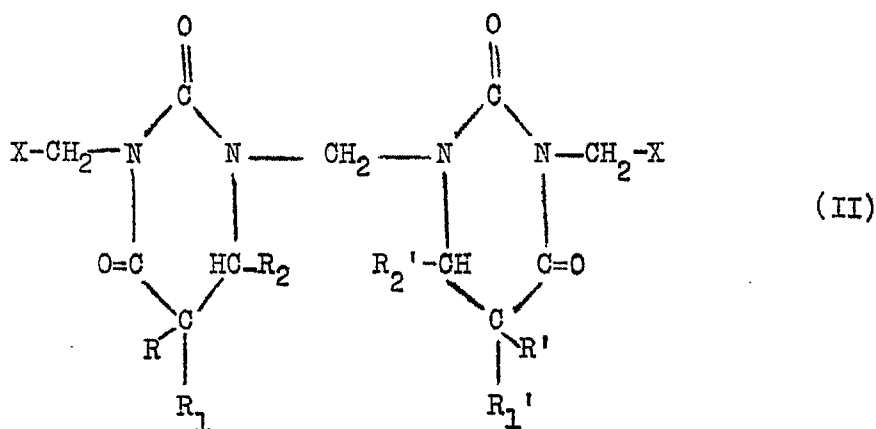
5.  $R, R', R_1, R'_1, R_2$  y  $R'_2$ , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, como en particular un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono,

mientras que

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

De preferencia, en la fórmula anterior uno de los dos radicales  $R_1$  y  $R_2$ , o respectivamente  $R'_1$  y  $R'_2$ , significa un átomo de hidrógeno y el otro significa un grupo metílico, o bien todos los radicales  $R$  son átomos de hidrógeno.

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



20.



en la que

$R, R', R'_1, R''_1, R'_2$  y  $R''_2$  tienen el mismo significado que antes

mientras que los radicales

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

a convertir 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 átomos de carbono diferentes, en particular un radical 2-halogen-1-hidroxietílico o un radical 2-halogen-1-hidroxi-1-metil-etílico. Los átomos de halógeno son en tal caso principalmente átomos de cloro o de bromo. La reacción se efectúa de
15. la manera ordinaria, sobre todo en presencia de agentes provistos 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
20. carbonato sódico o el carbonato potásico.

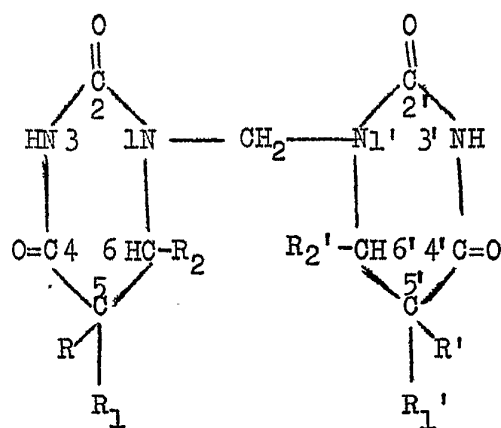
- Otro radical X convertible en el radical 1,2-epoxietílico es, por ejemplo, el radical etenílico, que de manera conocida, como principalmente por reacción con
25. peróxido de hidrógeno o con perácidos (por ejemplo, áci-



do 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 de sí conocida. Así, por ejemplo, puede

5. hacerse reaccionar un bis-dihidrouracilo de la fórmula



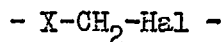
10.

en la que

R, R', R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R'<sub>2</sub> tienen el mismo significado que antes,

con un compuesto de la fórmula

15.



en la que

Hal representa un átomo de halógeno y

X tiene el mismo 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-epihalogenhidrina, 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'-dimetil-anilina 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 metiltriethylamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina, que también puede utilizarse en forma cuaternizada; las sales alcalinas, 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. 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.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 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.

Una modalidad preferida de realización del procedimiento consiste pues, por ejemplo, en hacer reaccionar una epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina (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-beta-metilhidrina del

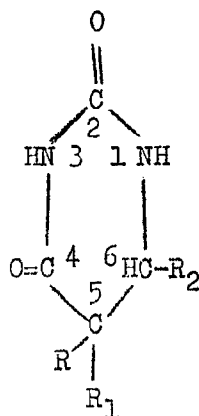


bis-dihidro-uracilo. La epiclorohidrina o respectivamente la beta-metilepiclorohidrina, que actúan de aceptores del cloruro de hidrógeno, se convierten entonces parcialmente en glicerinodichlorohidrina o respectivamente beta-metilglicerinodichlorohidrina.

5.

Los compuestos de partida de la fórmula (III) pueden obtenerse fácilmente y con buenos rendimientos por condensación de 2 moles de un 5,6-dihidro-uracilo de la fórmula

10.



(IV)

15.

en la que

R, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen el mismo significado que en la fórmula I,

con 1 mol de formaldehído, en medio ácido.

20.

En calidad de 5,6-dihidro-uracilos de la fórmula (IV) cabe mencionar, por ejemplo:

el 5,6-dihidro-uracilo,

el 6-metil-5,6-dihidro-uracilo,

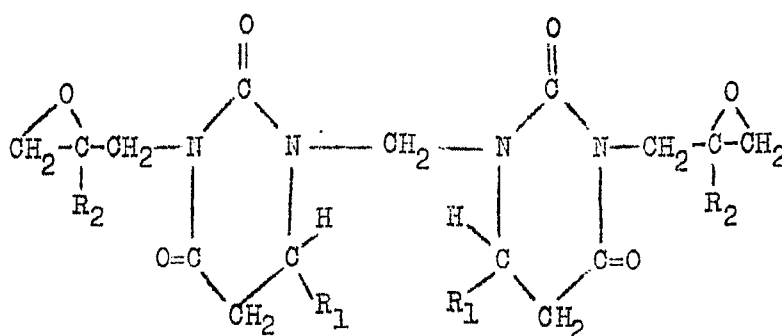


el 6-fenil-5,6-dihidrouracilo,  
el 6-isopropil-5,6-dihidro-uracilo y  
el 5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo.

5. Los 1,1'-metilen-bis-dihidro-uracilos de la fórmula (III) no se han descrito antes en la literatura. Por lo tanto, se reivindica también protección para esta nueva clase de compuestos.

10. En calidad de productos intermediarios para la preparación de los compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos de este invento cabe señalar sobre todo el 1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo) y el 1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo).

15. Los nuevos compuestos de N,N'-diglicidilo o respectivamente N,N'-di-(beta-metilglicidilo) obtenibles de ellos mediante adición de epihalogenhidrina o respectivamente beta-metilepihalogenhidrina por el procedimiento que se ha descrito antes, son polvos cristalinos incoloros, de la estructura siguiente:



5. donde

$R_1$  y  $R_2$  son iguales a H o  $CH_3$ .

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, como por ejemplo:
- la m-fenilendiamina,
  - la p-fenilendiamina,
20. el bis-(p-aminofenil)-metano,
- la etilendiamina,
  - la hexametilendiamina,



- la trimetilhexametilendiamina,
- la N,N-dietiletildiamina,
- 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 dicianidamida,
- la melamina y
- el ácido cianúrico;
- 15. - 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;
- los productos de reacción de alcoholatos o
- 25. fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del acetato de etilo;



- los catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos, como por ejemplo, los complejos de  $\text{BF}_3$ -amina;
- 5. - los fluoroboratos metálicos, como
  - el fluoroborato de zinc;
  - el ácido fosfórico;
  - las boroxinas, como
    - la trimetoxiboroxina;
- 10. - los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo:
  - el anhídrido ftálico,
  - el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
  - el anhídrido hexahidroftálico,
  - 15. el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
  - el anhídrido 3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
  - el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
  - 20. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,
  - el anhídrido succínico,
  - el anhídrido adípico,
  - 25. el anhídrido maleico,
  - el anhídrido acelaico,



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

- En el endurecimiento con anhídridos pueden eventualmente emplearse al mismo tiempo aceleradores, como aminas terciarias, sus sales o compuestos amónicos cuaternarios por ejemplo 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, bencildimetilamina o fenolato de bencildimetilamonio, sales estánicas bivalentes de ácidos carboxílicos, como el octoato de estaño bivalente, o alcoholatos de metal alcalino, como por ejemplo el hexilato sódico.

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

20. 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.

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

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

10. - los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes o, en particular, de fenoles polivalentes, como:
- la resorcina,
  - el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano
15. ( = bisfenol A),
- la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona o
  - los productos de condensación de formaldehído con fenoles (novolacas);
20. - los éteres di- y poli-(beta-metilglicidílicos) de los polialcoholes y polifenoles indicados antes;
- los ésteres poliglicidílicos de ácidos policarboxílicos, como por ejemplo:
    - el éster diglicidílico de ácido ftálico o



- el éster diglicídico de ácido hexahidrof-  
tálico;
- el isocianurato de triglicídilo;
  - los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen
5. por deshidrohalogenación de los productos de reac-  
ción de epihalogenhidrina y aminas primarias o se-  
cundarias, como:
- la anilina o
  - el 4,4'-diaminodifenilmetano;
10. - Lo mismo que los compuestos alicíclicos que  
contienen varios grupos epóxidos, como:
- el epoxietil-3,4-epoxiciclohexano ( = die-  
póxido de vinilciclohexeno),
  - el diepóxido de dicitlopentadieno,
15. el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodiciclo-  
pentadien-8-ílico) de etilenglicol,
- el éter 3,4-epoxitetrahidrodiciclopenta-  
dienil-8-glicídico,
  - el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexil-
20. metil)-3,4-epoxiciclohexano,
- el carboxilato de 3',4'-epoxi-6'-metilci-  
clohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexa-  
no,
  - 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 epoxidas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

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.

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, la 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.

Las mezclas endurecibles, 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 los compuestos diglicídicos de las fórmulas (V) 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 resina para colada, resina electrotécnica o resina de laminación, sino también en los polvos de sinterización por turbulencia.

10.

15.

Los artículos endurecidos hechos de estas resinas presentan, además de buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad térmica y buenas propiedades eléctricas.

20.

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



I. Ejemplos de preparación

=====

Ejemplo 1

a) Preparación de 1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidrou-  
racilo)

5. Se agita con intensidad, a la temperatura del ambiente, una mezcla homogénea de 1177,0 g de 5,6-dihidrou-  
racilo (2,4-dihidroxi-5,6-dihidropirimidina) (10,32 moles) y  
2580,0 cc de ácido clorhídrico concentrado (al 37%). En  
el curso de 10 minutos se instilan 386,8 g de solución de  
10. formaldehído (al 40 %; corresponde a 5,16 moles), lo que hace  
que la reacción se vuelva perceptible por un aumento de tem-  
peratura de unos 10 a 15° C. Se agita la suspensión, de co-  
lor gris blancuzco, durante 60 minutos todavía y se la deja  
en reposo por una noche. Luego se neutraliza la mezcla reac-  
15. cional por instilación de solución de sosa saturada y a con-  
tinuación se filtra para separar el producto. Se lava  
éste, para separar la sal, con agua fría y a continuación  
con un poco de etanol y se seca a 110° C el producto inco-  
20. loro, finamente cristalino. El rendimiento asciende a  
857,3 g (correspondientes al 69,4 % de la teoría) de pro-  
ducto seco, que funde a 328° C, con descomposición. Des-  
pués de recristalizar una muestra en sulfóxido de dimetilo,  
se obtienen cristallitos incoloros, que funden a temperatura



de 344 a 345<sup>o</sup> C, con descomposición.

El análisis elemental da:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>	
	44,94 % de C	45,00 % de C	
5.	5,09 % de H	5,04 % de H	
	23,39 % de N	23,33 % de N	

Además, el espectro de masas depone por la existencia de 1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidrouracilo) fundándose en las señales m/e en 240, 169, 149, 128, 127, 126, 113, etcétera.

b) Glicidilación

Se calientan a temperatura de 116 a 120<sup>o</sup> C, con agitación intensa, 525 g de 1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidrouracilo) (preparado según el Ejemplo 1, a) (2,185 moles) y 10 013 g de epiclorohidrina, junto con 3,63 g de cloruro de tetraetilamonio (1 % molar),

Al cabo de 11 horas de reacción, se enfría hasta 60<sup>o</sup> y, con agitación intensa, se añaden en el curso de 30 minutos 546 g de hidróxido sódico sólido, finamente pulverizado.

Después de añadido el álcali se agita a 60<sup>o</sup> C durante 20 minutos todavía. Luego se destila a 60<sup>o</sup> C y unos 40 mm de Hg, con buena agitación, hasta que se ha extraído



aceotrópicamente toda el agua originada en la reacción.

Se filtra entonces la solución para separar la sal originada y se lava ésta con un poco de epíclorohidrina. Las soluciones de epíclorohidrina, combinadas, se concentran

5. a 60° C en vacío de chorro de agua, hasta que ya no se destila más epíclorohidrina, y a continuación se trata el residuo a 0,2 Torr hasta que quedan eliminados los últimos vestigios de porciones volátiles.

10. Se obtienen 530 g (correspondientes al 67,0 % de la teoría) de una resina líquida, de color amarillo claro, que cristaliza con el enfriamiento. El contenido de epóxido es de 5,18 equivalentes epoxídicos por kg (o sea 91,4 % de la teoría). Recristalizando en metanol una muestra del
15. 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo) bruto, se obtienen cristalitas brillantes, incoloros, que funden a temperatura de 106 a 107°C y tienen un contenido de epóxido de 5,45 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 96 % de la teoría). El análisis elemental da:

20.	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	51,00 % de C	51,13 % de C
	5,80 % de H	5,72 % de H
	15,95 % de N	15,90 % de N



Por ósmosis de presión de vapor se determina un peso molecular de 357 (en teoría, 352,3). El espectro de resonancia magnética nuclear depone, a base de las señales en 5,1; 4,2; 4,0-3,5; 3,0, 2,8-2,5 y 2,0 ppm, por la presencia de la sustancia.

Ejemplo 2

a) Preparación de 1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo)

Se agita con intensidad, a la temperatura ambiente, una mezcla homogénea de 20,0 g de 6-metil-5,6-dihidrouracilo (2,4-dihidroxi-6-metil-5,6-dihidro-pirimidina) (0,156 moles), 2,5 g de paraformaldehído (0,078 moles) y 11,7 cc de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calienta espontáneamente hasta unos 45° C en el curso de 30 minutos y luego se la calienta todavía por 30 minutos a 70° C, agitando. Se deja la mezcla en reposo por una noche, se deslíen en ella 150 cc de agua y se filtra. La sustancia finamente cristalina, de color blanco puro, se lava con agua fría hasta que las lavazas dan reacción neutra. Después de secar a 120° C, se obtienen 16,0 g (72,1 % de la teoría) de 1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo), de punto de fusión 288 a 290° C. Una muestra recristalizada en agua aparece constituida por plaquitas incoloras, que funden a tem-



peratura de 289a 290<sup>o</sup> C y cuyo análisis elemental dió los datos siguientes:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	49,16 % de C	49,25 % de C
	6,03 % de H	6,01 % de H
5.	20,92 % de N	20,89 % de N

b) Glicidilación

Se calienta a temperatura de 115 a 117<sup>o</sup> C y agitando, por 6 horas, una mezcla de 6,67 g (0,25 moles) de 1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo) (preparado según el Ejemplo 2, a), 92,5 g (1 mol, correspondiente a 20 moles por mol de NH) de epiclorohidrina y 0,041 g (1 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Después del enfriamiento hasta 60<sup>o</sup> C, se añaden en pequeñas porciones, con agitación intensa y en el curso de 30 minutos 2,2 g (0,055 moles) de hidróxido sódico sólido finamente pulverizado. La elaboración final se efectúa como en el Ejemplo 1, b), y da 8,7 g (92,3 % de la teoría) de una resina flúida e incolora, que al enfriarse se solidifica en cristallitos incoloros; el contenido de epóxido es de 5,15 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 98,0 % de la teoría) y el punto de fusión es de 121 a 122<sup>o</sup> C. Se recrystalizó una muestra en metanol. Recrystalizado una vez, el 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-ura-



cilo) funde a temperatura de 128 a 129° C, su contenido de epóxido es de 5,19 equivalentes epoxídicos por kg (98,8 % de la teoría), el contenido de cloro es del 0,5 % y el análisis elemental da:

5.	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	53,48 % de C	53,67 % de C
	6,37 % de H	6,36 % de H
	14,60 % de N	16,73 % de N

Los cristales incoloros se disuelven con facilidad en metanol, etanol, acetona, cloroformo, etcétera. La solubilidad en agua a 20° C es de unos 15 g por litro; a 90° C, se disuelven alrededor de 150 g por litro.

El espectro infrarrojo muestra la ausencia de las frecuencias de NH y las nuevas absorciones de los grupos epóxidos.

### Ejemplo 3

a) Preparación de 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo)

A la temperatura ambiente, sin calefacción ni refrigeración, se agita con intensidad durante 3 horas una suspensión homogénea de 42,6 g (0,3 moles) de 5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo (2,4-dihidroxi-5,5-dimetil-5,6-dihidropirimidina), 75 cc de ácido clorhídrico concentrado (al



37 %) y 11,3 g de solución de formaldehído (al 40 %). La temperatura puede remontarse entonces hasta unos 30° C. Se deja reposar la mezcla reaccional por una noche y luego se la ajusta a un pH de 6 aproximadamente por adición de lejía de sosa cáustica al 50 %.

Se filtra rigurosamente por succión, para separar el producto incoloro, y, con objeto de eliminar la sal común, se le lava con unos 600 cc de agua fría y se le seca.

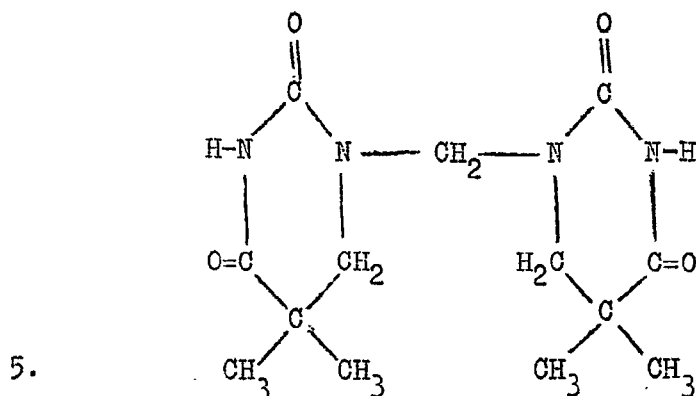
Se obtienen como producto bruto 38,1 g (correspondientes al 85,5 % de la teoría) de cristales blancos, cuyo punto de fusión se halla entre 207 y 210° C.

El producto se purifica por recristalización en etanol. Se obtiene el 1,1'-metilen-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo) de pureza analítica, con punto de fusión de 222 a 223° C.

El análisis de combustión da:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	52,70 % de C	52,69 % de C
	6,79 % de H	6,80 % de H
20.	19,04 % de N	18,91 % de N

El espectro infrarrojo y el de resonancia magnética nuclear indican la estructura siguiente:



b) Glicidilación

10. Se agitan a 90° C, durante 2 horas y 30 minutos, 59,2 g (0,2 moles) de 1,1'-metileno-bis-(5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilo) (preparado según el Ejemplo 3, a) junto con 740,0 g (8 moles) de epoclorohidrina y 1,33 g (4 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. La mezcla reaccional es una solución límpida e incolora. Se enfría la mezcla hasta 60° C y se le añaden todavía 0,66 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego, con agitación enérgica, en
15. ligero vacío y a 60° C, se instilan en el curso de una hora 43,2 g (0,54 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, al mismo tiempo que se elimina de la mezcla, por destilación aceotrópica recirculante, el agua que se halla en ella. Se enfría hasta la temperatura ambiente, se elimina
20. por filtración la sal común originada y, para quitar los residuos del catalizador, se lava la solución límpida con 150 cc de agua. Se concentra la solución de epoclorohidrina en vacío de chorro de agua, a 60° C de temperatura



del baño, hasta que ya no se destila epoclorohidrina y a continuación se trata a 0,1 Torr (60° C) la resina resultante hasta que han desaparecido los últimos vestigios de porciones volátiles.

5. Se obtiene, con el 100 % de rendimiento (81,6 g), una resina epóxida viscosa, ligeramente amarillenta, con un contenido de epóxido de 4,91 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 100 % de la teoría)

10. Esta resina se manifiesta en las reacciones con anhídridos dicarboxílicos más reactiva que los productos preparados en los Ejemplos 1 y 2. Se la puede endurecer ya a 80° C.

#### Ejemplo 4

15. Preparación de 3,3'-di-(beta-metilglicidil)-  
1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo)

20. Se agita a temperatura de 122 a 125° C, durante 36 horas, una mezcla de 60,1 g (0,25 moles) de 1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidrouracilo (preparado según el Ejemplo 1, a), 7,9 g de bromuro de tetraetilamonio y 1065,5 g (10 moles) de beta-metilepoclorohidrina. La suspensión, que al principio era blanca y opaca, se convierte entonces en una solución de color amarillo claro, prácticamente límpida.



A continuación se añaden en el curso de 30 minutos 34,0 g (0,67 moles) de sosa cáustica finamente pulverizada, a 60° C y con agitación enérgica. Se prosigue agitando a 60° C por 20 minutos y luego se destila azeotrópicamente, bajo presión reducida y a 60° C, el agua originada en la reacción, junto con beta-metilepiclorohidrina. Se enfría la mezcla hasta la temperatura ambiente y se separa la sal común por filtración. Los cristales de la sal común se lavan con 100 cc de beta-metilepiclorohidrina y las soluciones combinadas de metilepiclorohidrina se sacuden con 80 cc de H<sub>2</sub>O, se separan de la fase acuosa y se concentran a 60° C/20 Torr. A continuación, para eliminar los últimos vestigios de las porciones volátiles, se trata el producto a 60° C y 0,05 Torr hasta constancia de peso.

Se obtienen 90,8 g (95,5 % de la teoría) de 3,3'-di-(beta-metilglícidil)-1,1'-metilen-bis-(5,6-dihidro-uracilo), en forma de resina viscosa, de color amarillo claro y con 4,65 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 88,6 % de la teoría).

Por trituración con metanol, la resina cristaliza en forma de cristallitos incoloros. Estos funden a temperatura de 99 a 101° C. El análisis elemental del producto bruto cristalino da:



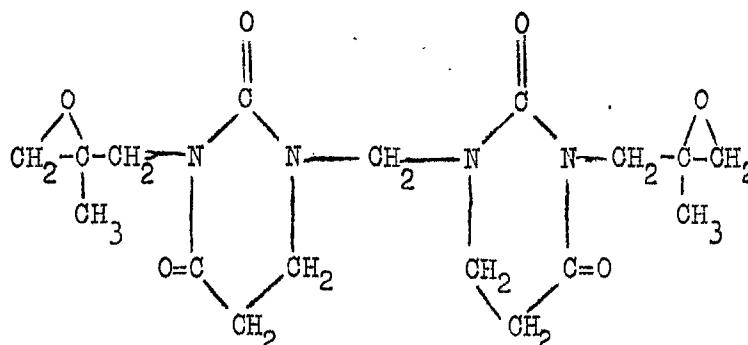
hallado:

53,43 % de C  
14,48 % de N  
0,5 % de cloro

calculado:

53,96 % de C  
14,81 % de N  
0,00 % de cloro

5. El producto puede purificarse todavía más por re-  
cristalización en metanol. Funde entonces a temperatura de  
100,5 a 101,5<sup>o</sup> C, el contenido de epóxido asciende a 4,90  
equivalentes por kg (93,5 % de la teoría) y el espectro infra-  
rojo muestra, además de las absorciones de los anillos de  
dihidrouracilo, las absorciones ocasionadas por las funcio-  
nes epóxicas; faltan las absorciones de las agrupaciones  
-N-H. Esto demuestra la estructura siguiente:



15.



Ejemplos de empleo

=====

Ejemplo A

- Se funde, agitando, 26 partes en peso de 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidro-uracilo) (preparado según el Ejemplo 2, b) y se introducen rápidamente en
5. la fusión, agitando, 24 partes en peso de una mezcla de endu-  
recedor anhídrido, líquida a la temperatura ambiente, que  
contiene 9 partes de anhídrido ftálico, 13 partes de anhí-  
drido tetrahidroftálico, 78 partes de anhídrido hexahidrof-  
tálico y 15 partes de cresilglicida. Se desgasifica breve-  
mente en vacío la mezcla caliente y se la cuele en moldes  
10. de aluminio. El endurecimiento se efectúa por 5 horas a 120°  
C y por 14 horas a 150° C. Se obtienen probetas claras como  
el vidrio, de color amarillo pálido y que presentan una es-  
tabilidad mecánica de la forma en caliente, según Martens  
15. (DIN 53 458), de 137° C.

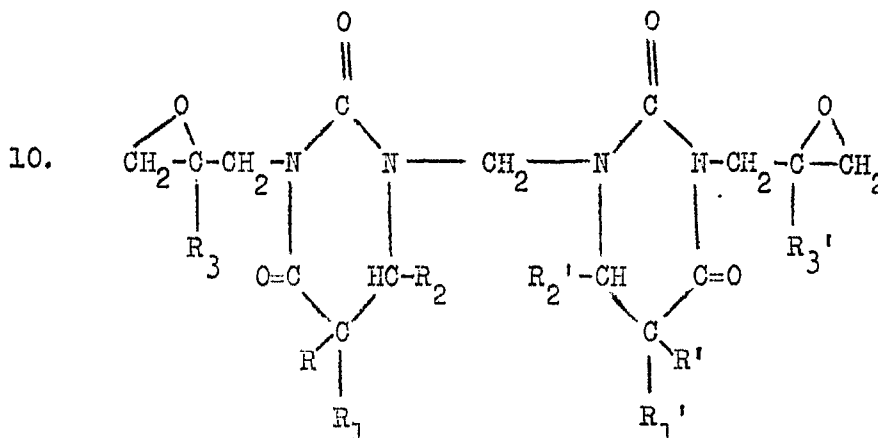
- Si en este ejemplo se emplea, en lugar de 3,3'-digli-  
cidil-1,1'-metilen-bis-(6-metil-5,6-dihidrouracilo), una  
cantidad igual de 3,3'-diglicidil-1,1'-metilen-bis-(5,6-  
dihidro-uracilo) (preparado según el Ejemplo 1, b), se ob-  
20. tienen asimismo probetas sólo ligeramente coloreadas, con  
buenas propiedades eléctricas y mecánicas.



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 nº 759/68 del 18 de Enero de 1.968 y nº 17682/68 del 26 de Noviembre de 1.968.

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



en la que

15. R, R', R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R'<sub>2</sub>, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical hidrocarburo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático,



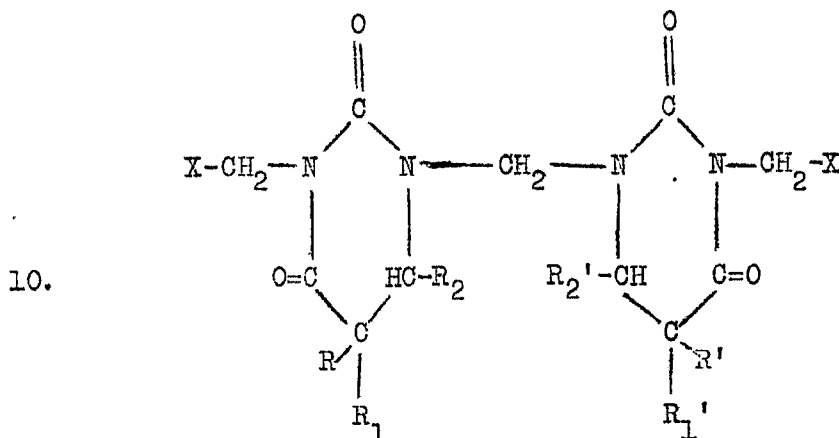
como en particular un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono;

mientras que

$R_3$  y  $R'_3$  significan cada uno un átomo de hidrógeno o

5. el grupo metílico,

caracterizado en que en un compuesto de la fórmula



en la que

$R$ ,  $R'$ ,  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  y  $R'_2$  tienen el mismo significado

15. que antes,

mientras que los radicales

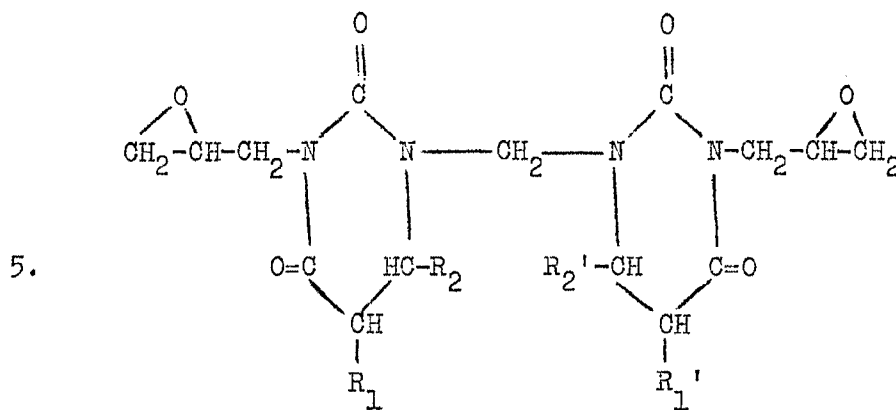
$X$  son radicales convertibles en radicales 1,2-epoxietílicos o 1-metil-1,2-epoxietílicos,

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

2. Procedimiento según la reivindicación 1, para



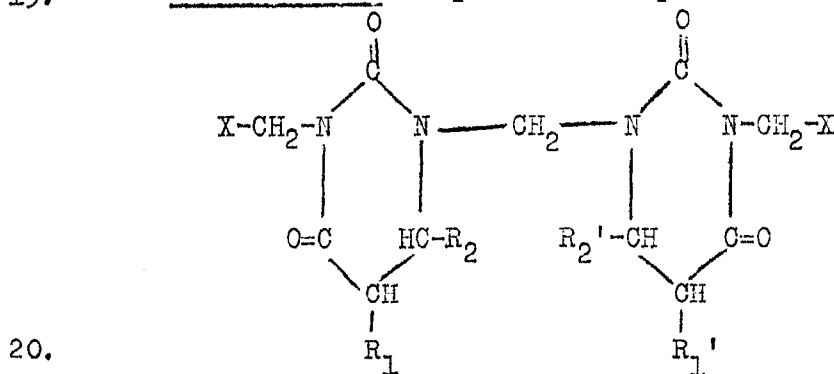
la preparación de nuevos compuestos de N,N'-diglicidilo binucleares heterocíclicos, de la fórmula



en la que

10.  $R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  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,

15. caracterizado en que en un compuesto de la fórmula





en la que

$R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  y  $R'_2$  tienen el mismo significado que antes, mientras que los radicales

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

5.

se convierten estos radicales en radicales epoxietílicos.

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.

10.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa un radical 2-halogen-1-hidroxietílico.

15.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa un radical 2-halogen-1-hidroxi-1-metiletílico.

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5 caracterizado por hacerse reaccionar con agentes disociadores de haluro de hidrógeno.

20.

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.

8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2,



caracterizado por partirse de compuestos en los que X representa el radical etenílico.

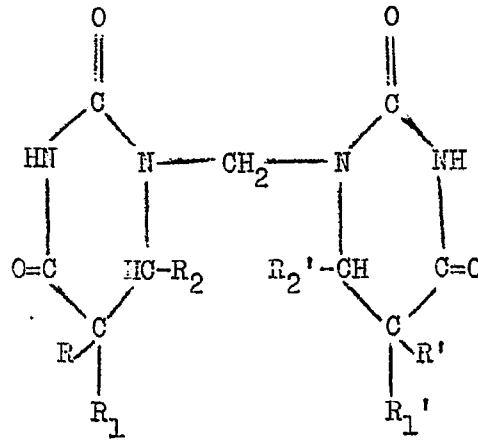
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 8, caracterizado por hacerse reaccionar con perácido o con peróxido de hidrógeno.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse de un compuesto obtenible 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 o, sin aislarla, pasarla a la elaboración ulterior.

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



5.



donde

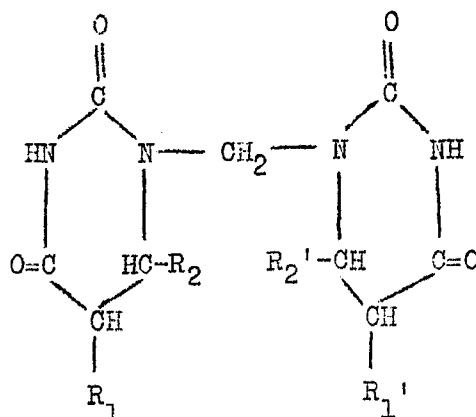
R, R', R<sub>1</sub>, R'<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R'<sub>2</sub> tienen el significado que se ha expuesto en la reivindicación 1,

10.

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

15.

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



5.

en la que

$R_1$ ,  $R'_1$ ,  $R_2$  y  $R'_2$  tienen el significado que se ha expuesto en la reivindicación 2,

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

10.

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

15.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 35 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Enero de 1.969

P. a.

JAIMÉ ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ

mg