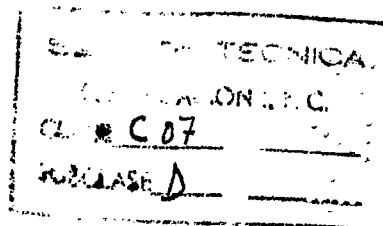


370129



Case 6537/E



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

En una solicitud de patente suiza más antigua, la nº 676/68, del 17 de Enero de 1968, se describe la glicidilación de uracilos 5- o 6-substituidos (2,4-dihidroxipirimidinas) para formar compuestos diglicidilicos cristalinicos, que tienen buenas propiedades de aplicación técnica como resinas epóxicas endurecibles.

5.

Además, en otra solicitud antigua de patente suiza, la nº 759/68, del 18 de enero de 1968, se describe la glicidilación de 1,1'-metilen-bis-(2,4-dioxohexahidro-pirimidinas) substituidas con alquilo inferior,

10.



para formar los derivados 3,3'-diglicidílicos, los cuales tienen igualmente propiedades favorables de aplicación técnica en calidad de resinas epóxicas.

- En cambio, han fallado los intentos de llegar,
5. por tratamiento de dihidrouracilos mononucleares (= 2,4-dioxo-hexahidro-pirimidinas), como el 5,6-dihidro-uracilo o el 6-metil-5,6-dihidro-uracilo, con exceso de epiclorohidrina y por métodos análogos, a los respectivos compuestos diglicidílicos. Por esta vía sólo se han podido obtener com-
10. puestos monoglicidílicos en los que el único grupo glicidílico radica presumiblemente junto al átomo de nitrógeno más ácido en posición 3 del anillo 2,4-dioxo-hexahidro-pirimidínico.

- Con extraordinaria sorpresa se ha descubierto
15. ahora que las 2,4-dioxo-hexahidro-pirimidinas mononucleares en las que el átomo de carbono en posición 5 del anillo está bisustituido por grupos alquílicos pueden transformarse fácilmente, por tratamiento con epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina en presencia de catalizadores y
20. deshidrohalogenación consecutiva de manera ya conocida, en el compuesto diglicidílico o respectivamente el compuesto di-beta-metilglicidílico.

- La mayor facilidad de glicidilación de estas
25. 2,4-dioxo-hexahidro-pirimidinas 5,5-disustituidas respecto a los derivados menos sustituidos era inesperada, porque los dos sustituyentes alquílicos en la posición 5 no



permitían prever ninguna acidificación del átomo de nitrógeno cíclico en posición 1.

La única explicación del fenómeno observado podría residir en la mejor solubilidad de las 2,4-dioxo-
5. hexahidro-pirimidinas 5,5-disustituidas en la epiclorohidrina o, respectivamente, la bet-ametilepiclorohidrina.

Los espectros infrarrojos (IR) y de resonancia magnética nuclear del átomo de hidrógeno (RMN) muestran inequívocamente que los productos de la glicidilación son
10. 1(N), 3(N')-diglicidil- o 1(N), 3(N')-di-beta-metilglicidil-5,5-dialquil-2,4-dioxo-hexahidro-pirimidinas.

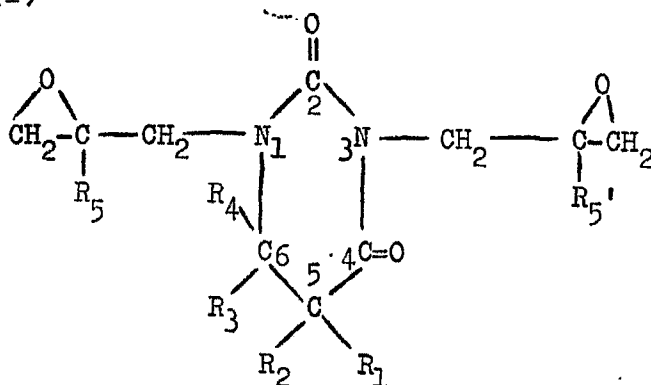
Los derivados pueden, en la posición 6, estar insustituidos o alquil-sustituidos.

Los nuevos compuestos diglicidílicos son resinas epóxidas muy reactivas, que se gelifican con los anhídridos dicarboxílicos ya a partir de 80°C y que reaccionan con las poliaminas a temperaturas relativamente bajas, endureciéndose.
15.

Objeto de este invento son por tanto nuevos
20. compuestos de N,N'-diglicidilo N-heterocíclicos, de la fórmula



(I)



5.

en la que

10.

R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono;

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquí-

15.

lico; y

R_5 y R_5' significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico.

20.

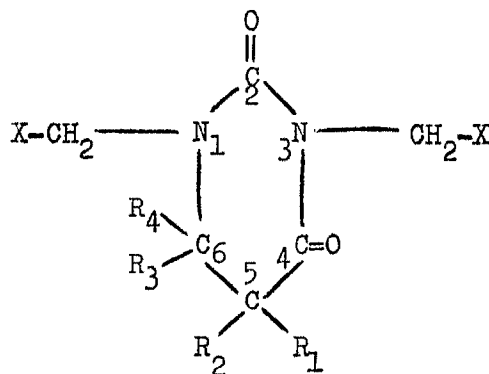
De preferencia, en la fórmula anterior los dos radicales R_1 y R_2 significan grupos metílicos, R_3 es un átomo de hidrógeno o un radical alquílico inferior con 1 a 4 átomos de carbono y R_4 significa un átomo de hidrógeno.

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)



5.

10.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado que se ha expuesto antes,

mientras que los radicales

X son radicales convertibles en radicales

15.

1,2-epoxietílicos o 1-metil-1,2-epoxietílicos,

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

20.

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-hidroxietil-1-metil

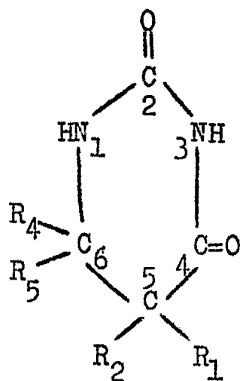


etílico. Los átomos de halógeno son en tal caso principalmente átomos de cloruro o de bromo. La reacción se efectúa de la manera ordinaria, sobre todo en presencia de agentes disociadores de haluro de hidrógeno, como los álcalis fuertes (por ejemplo, hidróxido sódico anhidro o lejía acuosa de sosa cáustica). Pero también pueden hallar empleo otros reactivos alcalinos fuertes, como el hidróxido potásico, el hidróxido de bario, el hidróxido cálcico, el carbonato 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 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 5,6-dihidro-uracilo de la fórmula

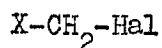
(III)





en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado expuesto antes, con un compuesto de la fórmula



5. donde
- Hal significa un átomo de halógeno
mientras que
X tiene el significado que se le ha atribuido
antes.
10. 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 epiclorhidrina 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 tretaetilamonio, el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltriethylamonio; las hidracinas con un
- 15.
- 20.
25. átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina,



- que también puede utilizarse en forma cuaternaria; 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. En calidad de catalizadores 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.

- 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.
- 15.

- Una modalidad preferida de realización del procedimiento consiste pues, por ejemplo, en hacer reaccionar una epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina (de preferencia, epíclorohidrina o beta-metilepíclorohidrina), 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 halogenhidrí-
- 20.
- 25.

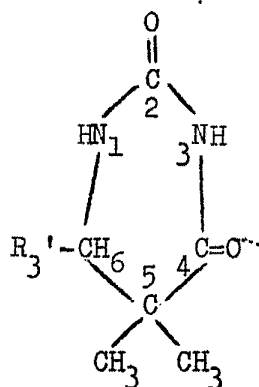


- nicos que se ha originado. En estas reacciones se procede de la manera que se ha descrito antes, y como catalizadores para la adición de epiclorohidrina o beta-metilepiclorohidrina, o respectivamente para la deshidrohalogenación, pueden hallar empleo los compuestos que se han mencionado antes.
5. Se obtienen aquí 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-metilhidriba del dihidrouracilo. La epiclorohidrina o respectivamente la beta-metilepiclorohidrina, que actúan de aceptores del cloruro de hidrógeno, se convierten entonces parcialmente en glicerinodichlorohidrina o respectivamente beta-metil-glicerinodichlorohidrina.
- 10.
- 15.

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

20.

(IV)



25.



en la que

R_3' es un átomo de hidrógeno o un radical alquí-
lico con 1 a 4 átomos de carbono.

5. 5,6-dihidrouracilos de la fórmula (IV) son el 5,5-dimetil-5,6-dihidrouracilo (= 2,4-dioxo-5,5-dimetil-hexahidro-pirimidina) y el 5,5-dimetil-6-isopropil-5,5-dihidrouracilo (= 2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidro-pirimidina).

10. La adición de la epihalogenhidrina o respectivamente de la beta-metilepihalogenhidrina a los dihidrouracilos puede ^{pues} realizarse por procedimientos conocidos, con disolvente o sin disolvente, con exceso pequeño o grande de epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina y a temperaturas hasta 140°C, bajo la acción catalítica de
15. aminas terciarias, sales amónicas cuaternarias, haluros de álcali y otros catalizadores de acción aniónica, en 30 a 360 minutos. La deshidrhalogenación consecutiva puede efectuarse a 40-70°C, con álcalis sólidos o líquidos y, eventualmente, con destilación azeotrópica del agua que se origina. La
20. separación del haluro del álcali se lleva a cabo por procedimientos conocidos y los derivados de 1,3-diglicidil- o 1,3-di-beta-metilglicidil-dihidrouracilo resultantes se aíslan por destilación del exceso de epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina y, eventualmente, el disolven-
25. te. Se obtienen, con rendimientos hasta del 100% de la



teoría, compuestos diglicidílicos líquidos, incoloros hasta débilmente amarillentos y con contenidos de epóxido casi teóricos. Los nuevos compuestos diglicidílicos resultantes pueden depurarse por destilación en vacío.

5. 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.

En calidad de endirecedores apropiados cabe señalar, a título de ejemplos:

- 1 - las aminas o anidas, como las aminas alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo
15. la monoctanolamina,
la etilendiamina,
la hexametilendiamina,
20. la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
la trietilentetramina,
la tetraetilpentamina
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
25. la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,



- el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano,
la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina
("isoforondiamina");
5. - las bases Mannich, como
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la m-fenilendiamina,
la p-fenilendiamina,
el bis-(4-aminofenil)-metano,
10. la bis-(4-aminofenil)-sulfona y
la m-xililendiamina;
- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos (como
óxido de etileno u óxido de propileno) a poli-
alquilenpoliaminas (como la dietilentriamina o
15. la triilentetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilen-
triamina o la triilentetramina) en exceso y
poliepóxidos, como los éteres poliglicídicos
de diometano;
20.
- las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o metil-
etilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
25. - las poliamidas, en particular las que proceden de po-



liaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID"),

5. - los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
- la dicianidamida,
las resinas de anilina y formaldehido;
10. - los fenoles polivalentes, por ejemplo
resorcina
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o
las resinas de fenol-formaldehido;
15. - el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como los complejos de BF_3 -éter y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);
- el complejo de acetanilida- BF_2 ;
20. - el ácido fosfórico;
- el fosfito de trifenilo;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos,
25. por ejemplo



- el anhídrido ftálico,
el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido hexahidroftálico,
el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
5. el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido 4-metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),
10. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
15. el anhídrido sebácico,
el anhídrido maleico,
el anhídrido dodecenil-succínico,
el dianhídrido piromelítico
o las mezclas de estos anhídridos.
20. En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando se emplean polímeros o anhídridos policarboxílicos; aceleradores de esta índole son, por ejemplo: las aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el
25. 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina,



el 2-etil-4-metil-imidazol, la 4-aminopiridina y el fenolato de triamilamonio; y los acilatos de estaño II, como el octoato de estaño II, o los alcoholatos de metal alcalino, como, por ejemplo, el hexantriolato sódico.

5. La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de los diepóxidos que se han mencionado en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello normalmente con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de fundición, cuerpos de prensa o laminados, o en estructuras superficiales, como recubrimientos, películas de barniz o adherencias.

10. Si se desea, para disminuir la viscosidad pueden añadirse a los diepóxidos de este invento diluentes activos, como, por ejemplo, óxido de estireno, éter butilglicidílico, éter isooctilglicidílico, éter fenilglicidílico, éter cresilglicidílico, ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos sintéticos, muy ramificados, principalmente terciarios ("CARDURA E") o monoepóxidos cicloalifáticos, como el 3-vinil-2,4-dioxaspiro-(5.5)-9,10-epoxi-undecano.

15. Los diepóxidos de este invento pueden emplearse además en mezcla con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos endurecibles. Como tales cabe citar, por ejemplo,
20. - los éteres poliglicidílicos de alcoholes polivalentes, como



- el 1,4-butandiol,
los polietilenglicoles,
los polipropilenglicoles o
el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;
5. - los éteres poliglicídicos de fenoles polivalentes,
como
el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano (= diome-
tano),
10. el 2,2-bis-(4'-hidroxi-3',5'-dibromo-fenil)-
propano,
la bis-(4-hidroxifenil)-sulfona,
el 1,1,2,2-tetrakis-(4'-hidroxifenil)-etano; o
- los productos de condensación, preparados en medio
15. ácido, de formaldehido con fenoles, como
las fenol-novolacas o
las cresol-novolacas;
- los éteres di- o poli-(beta-metilglicídicos) de los
20. polialcoholes y polifenoles indicados antes;
- los ésteres poliglicídicos de ácidos policarboxí-
licos, como, por ejemplo,
los ésteres diglicídicos de ácido ftálico,
los ésteres diglicídicos de ácido tetrahí-
25. droftálico o



los ésteres diglicídicos de ácido hexahidrof-
tálico;

- el isocianurato de triglicídilo,
5. - la N,N'-diglicídil-5,5-dimetil-hidantoina,
- los aminopoliepóxidos, como los que se obtienen por deshidrohalogenación de los productos de reacción de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias, como:
10. la anilina o
el 4,4'-diaminodifenilmetano;
- y los compuestos alicíclicos que contienen varios grupos epóxidos, como:
15. el diepóxido de vinilciclohexeno,
el diepóxido de dicitlopentadieno,
el éter bis-(3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol,
20. el adipato de bis-(3,4-epoxiciclohexilmetilo),
el carboxilato de (3',4'-epoxiciclohexilme-
til)-3,4-epoxiciclohexano,
el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilci-
clohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano,
el diepóxido de éter bis-(ciclopentílico) o
25. el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxaspiro-
(5.5)-9,10-epoxi-undecano.



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 poliepóxidos de este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos y asimismo endurecedores para las resinas epoxidas, como poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

Los N,N'-diglicidil-dihidro-uracilos 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 de modificación usuales, como agentes extensores, agentes de relleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes orgánicos, plastificantes, deslizantes, agentes tixotropantes, materias ignífugas o desmoldeadores.

Como agentes extensores, agentes de refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden incluirse en las mezclas endurecibles de este invento cabe citar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno, el polvo de polipropileno, la mica, el amianto, el polvo de cuarzo, el polvo de esquisto, el trihidrato de alúmina, el polvo de creta, el yeso, el trióxido de antimonio, las bentonas, el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), el litopón, el espato pesado, el trióxido



de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o polvos metálicos, como el polvo de aluminio o el polvo de hierro.

5. En calidad de disolventes orgánicos son aptos para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo: el tolueno, el xileno, el n-propanol, el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometílico, monoetílico y monobutílico de etilenglicol.
10. En calidad de plastificantes pueden incluirse para la modificación de las mezclas endurecibles, por ejemplo: el ftalato de dibutilo, de dioctilo y de dinonilo, el fosfato de tricresilo, el fosfato de tri-xilenilo y asimismo los polipropilenglicoles.
15. Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos N,N'-diglicidil-dihidrouracilos pueden esterificarse total o parcialmente, de manera conocida, con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos insaturados superiores. También es posible añadir a dichas formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.
20. Las mezclas endurecibles, con relleno o sin él, y eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden
- 25.



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.

10. Especialmente las mezclas de 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-5,6-dihidro-uracilos con poliaminas o con anhídridos de ácido carboxílico constituyen sistemas muy reactivos de resina y endurecedor.

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

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

25. Se agita intensamente a 90° C, durante 2½ horas, una mezcla de 36,85 g (0,2 moles) de 2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina, 222,0 g (2,4 moles) de epi-



5. clorohidrina (lo que corresponde a un exceso del séxtuplo molar por grupo de NH) y 0,6684 g (2 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Al cabo de 75 minutos se origina ya, de la suspensión que al principio era blanca, una solución incolora y límpida.

10. Se enfría entonces la mezcla reaccional hasta 60° C y, con agitación enérgica y en vacío débil, se ins-tilan en el curso de 60 minutos 36,82 g (0,46 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 % (lo que corresponde a un exceso estequiométrico del 15 % respecto al consumo teórico), al mismo tiempo que se va eliminando por desti-lación aceotrópica recirculante, bajo 40-60 Torr, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Se enfría luego

15. hasta la temperatura ambiente y se separa por filtración la sal común que se ha producido. Se lava la sal con 50 cc de epiclorohidrina y, para eliminar los residuos de cata-lizador, se sacuden con 100 cc de agua las soluciones epiclo-rohidrónicas combinadas. Después de separar la fase acuosa,

20. se concentra la solución epiclorohidrónica a 60° C de tempe-ratura del baño y en vacío de chorro de agua, hasta que ya no se destila epiclorohidrina. A continuación se trata el residuo a 0,1 Torr y 60° C hasta que desaparecen los últimos vestigios de porciones volátiles.

25. Con rendimiento del 91,2 % (54,0 g), se obtie-



ne una resina epóxida técnica de color anaranjado, líquida y nítidamente transparente, constituida principalmente por 1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropi-
rimidina. El producto bruto contiene 6,54 equivalentes de epóxido por kg (= 96,7 % de la teoría) y 1,4 % de cloro.

5.
Para la purificación, puede destilarse el producto bruto; el punto de ebullición se halla entre 166 y 168° C a 0,1 Torr. El destilado incoloro tiene un contenido de epóxido de 6,63 equivalentes epoxídicos por kg (= 97,9 % de la teoría) y la viscosidad es de 6900 centipoises a 25° C.

El análisis elemental da:

	<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
15.	60,00% C	60,79% C
	8,20% H	8,16% H
	9,43% N	9,45% N
	0,9% Cl	0 % Cl

20. Determinación del peso molecular:

M (de la ósmosis por tensión de vapor)	= 297,0
M (del espectro de masas)	= 296,0
M (en teoría)	= 296,4

25. El nuevo compuesto diglicidílico es miscible con muchos disolventes orgánicos, como el metanol, el eta-



nol, la acetona, el cloruro de metileno, el cloroformo, la epíclorohidrina, el tetrahidrofurano, etcétera.

- El espectro infrarrojo muestra la pureza de la 1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina por la ausencia de las frecuencias de NH en 3,07 micras y 3,22 micras y la presencia de frecuencias de epóxido. Asimismo, el espectro RMN-H demuestra la estructura de la sustancia por la ausencia de las absorciones -N-H- originariamente presentes y por la presencia de las resonancias protónicas, que proceden de los protones de los radicales glicidílicos.
- 5.
- 10.

Ejemplo 2

- Se repite la preparación del Ejemplo 1, pero en lugar de 2 % molar de cloruro de tetraetil-amonio se emplea 5 % molar (= 1,6570 g) y en lugar de 36,82 g de lejía sódica al 50 % se añaden 41,80 g (0,522 moles).
- 15.

- El desarrollo de la reacción y el aislamiento del producto se realizan exactamente como en el Ejemplo 1.
- 20.

- Se obtiene, con 100 % de rendimiento (59,2 g), una resina epóxida técnica, límpida, poco viscosa y de color pardo claro, con un contenido de epóxido de 6,34 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 93,8 % de la teoría).
- 25.



Ejemplo 3

5. Se repite la preparación del Ejemplo 1, pero en vez de 2 % molar de cloruro de tetraetilamonio se emplea únicamente 1 % molar (0,3342 g) y se agita a 90° C sólo durante 2 horas. La elaboración y el aislamiento de la 1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidro-pirimidina se realizan como en el Ejemplo 1.

10. Con 91,5 % de rendimiento (54,2 g), se obtiene una resina límpida de color amarillo pálido, con un contenido de epóxido de 6,14 equivalentes epoxídicos por kg (90,8 % de la teoría) y una viscosidad de 14 900 centipoises a 20 ° C.

Ejemplo 4

15.

20. Se agita a 90° C durante 2 horas una mezcla de 36,85 g (0,2 moles) de 2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina, 925,0 g (10 moles) de epiclorohidrina (lo que corresponde a un exceso molar de 25 veces por grupo de NH) y 0,6684 g (2 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Se enfría la mezcla hasta 60° C y, con agitación intensa, se le añaden en el curso de 30 minutos y en pequeñas porciones 27,2 g (0,656 moles) de sosa cáustica en polvo al 97%. Después de la adición del álcali, se agita 25. a 60° C por 10 minutos todavía y a continuación, agitando



bien, a 60° C y unos 40 Torr, se destila hasta que toda el agua originada durante la reacción se ha separado aco-
trópicamente.

Se filtra entonces para separar de la solución

5. la sal común originada y se lava con un poco de epíclorohidri-
na. Las soluciones de epíclorohidrina, combinadas, se sa-
cuden con 80 cc de agua y, después de separar el agua, se
concentra la solución epíclorohidrínica a 60° C y en vacío
de chorro de agua hasta que ya no se destila más epícloro
10. hidrina. A continuación se trata el residuo a 0,1-0,2 Torr
y 60° C hasta que quedan eliminados los últimos vestigios
de porciones volátiles.

- Se obtienen 55,2 g (93,3 % de rendimiento) de
15. un producto constituido principalmente por 1,3-diglicidil-
2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropilhexahidropirimidina, con
un contenido de epóxido de 6,35 equivalentes epoxídicos por
kg (lo que corresponde al 93,9 % de la teoría) y en forma
de resina límpida, fluida y poco viscosa.

20.

Ejemplo 5

- Se mezclan a la temperatura ambiente 28,45 g
(0,2 moles) de 2,4-dioxo-5,5-dimetil-hexahidropirimidina,
740,0 g (8,0 moles) de epíclorohidrina (lo que corresponde
25. a un exceso molar de 20 veces por grupo NH) y 1,3390 g



(4 % molar) de cloruro de tetraetilamonio y se agita a 95° C durante 2½ horas.

A continuación se enfría hasta 60° C y, con agitación intensa, se destilan en el curso de una hora

5. 41,7 g (0,522 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50 %, al mismo tiempo que se elimina por redestilación azeótropica a 40-60 Torr el agua que se halla en la mezcla reaccional. Terminada la adición de la lejía, se prosigue todavía la destilación hasta que ya no se segrega más agua. Se
10. enfría entonces hasta la temperatura ambiente y se separa por filtración la sal común originada. Se lava ésta con 100 cc de epiclorohidrina y las soluciones epiclorohidrínicas, combinadas, se sacuden con 100 cc de agua para eliminar los residuos de catalizador. Se separa la capa acuosa
15. y, en vacío de chorro de agua y a 60° C de temperatura del baño, se destila la solución epiclorohidrílica hasta que ya no pasa más epiclorohidrina.

- Para terminar, se somete todavía el residuo
20. a un tratamiento de 0,1 a 0,2 Torr y 60° C hasta que se han eliminado las últimas porciones volátiles.

- Resultan 47,3 g (93,1 % de la teoría) de una resina epóxida técnica, líquida y de color amarillo claro, constituida principalmente por 1,3-diglicidil-2,4-dioxo-
25. 6,5-dimetil-hexahidropirimidina, con un contenido de epóxi-



- do de 6,89 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 84,4 % de la teoría). Este producto técnico puede purificarse igualmente por destilación en vacío; el producto destilado hierve a 154^o C y 0,1 Torr. El contenido de epóxido del producto, incoloro hasta amarillo pálido, es de 7,17 equivalentes epoxídicos por kg (lo que corresponde al 91 % de la teoría); la viscosidad es de 3000 centipoises a 25^o C.
- 5.

El análisis elemental da:

10.	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
	56,05% C	56,68% C
	7,25% H	7,14% H
	10,74% N	11,02% N
	1,01% Cl	0 % Cl

15.

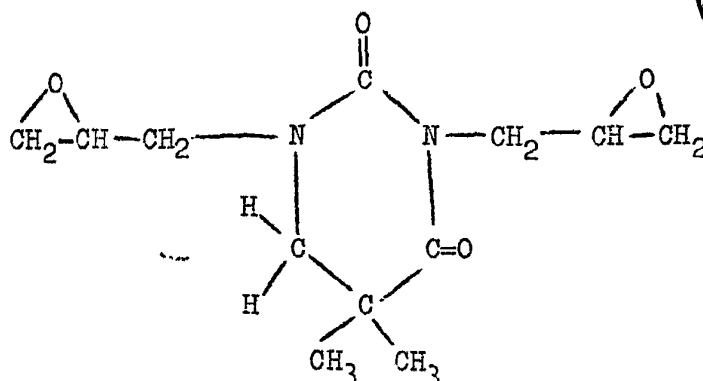
Las determinaciones del peso molecular dan:

M (ósmosis de tensión de vapor)	=	247
M (espectro de masas)	=	254
M (en teoría)	=	254,3

20.

Este nuevo compuesto diglicidílico es miscible con muchos disolventes orgánicos, como metanol, etanol, acetona, tetrahidrofurano, epiclorohidrina, cloruro de metileno, cloroformo, etcétera. El espectro infrarrojo y el de la resonancia magnética de los protones son conciliables

25. con la estructura siguiente:



5.

Ejemplo 6

10. Se agita en reflujo a temperatura de 118 a 119° C, durante 4 horas, una mezcla de 129 g (0,7 moles) de 2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropilhexahidropirimidina, 2965 g (28 moles) de beta-metil-epiclorohidrina y 5,80 g (5 % molar) de cloruro de tetraetilamonio. Luego se enfría hasta 60° C y, en el curso de 2 horas, se instilan con agitación enérgica 156 g (1,8 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, mientras se elimina continuamente el agua que se halla en la mezcla reaccional, por destilación azeotrópica en circuito con débil vacío de chorro de agua y a 60° C. Se separan 100 cc de agua (en teoría, 103 cc). Se aparta por filtración la sal común originada y se la lava con un poco de beta-metilepiclorohidrina. Se lava la solución con 150 cc de agua para eliminar los residuos de catalizador y de sal común, se separa la capa acuosa y se concentra la capa orgánica a 60° C/15 Torr. A continuación se trata el residuo a 60° C/10,08 Torr por el tiempo necesario para que queden eliminadas las últimas porciones volátiles, lo que se vigila con

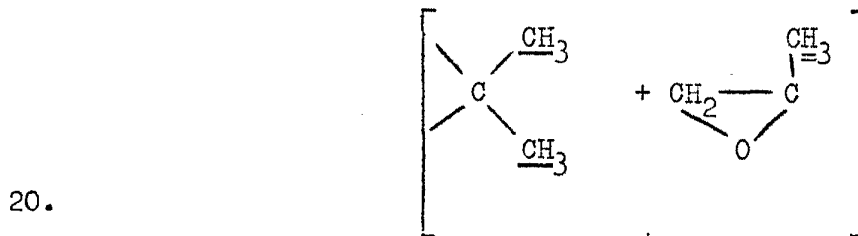


constantes controles de peso.

Se obtienen 213,5 g (93,8 % de la teoría) de una resina amarillenta con 5,59 equivalentes epoxídicos por kg (90,8 % de la teoría). El espectro de resonancia magnética de los protones (RMN-H 60 Mc, tomado en deuterocloroformo) indica por las señales en $\delta = 0,77, 0,98$ y $1,09$ (las señales están cada vez reescindidas),



15. $\delta = 1,20-1,46$ (multiplete)

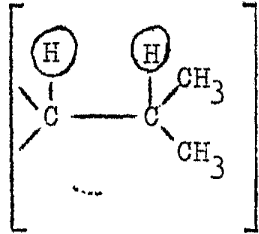


$\delta = 1,75-2,25$ (multiplete)

= 30 =

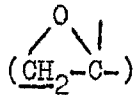


5.



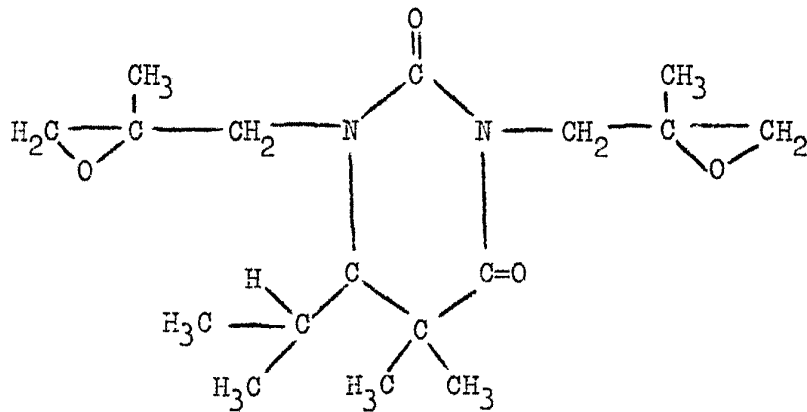
$\delta = 2,50-2,77$ (multiplete)

10.



además de las señales para los otros grupos $-\text{CH}_2$, que existe la estructura siguiente:

15.



20.

Ejemplo 7

25. a) Se agita durante tres horas a temperatura de reflujo (115 a 122° C) una mezcla de 328,8 g (1,782 moles)



- de 5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo (= 2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina), 1900 g (17,85 moles) de beta-metil-epiclorohidrina y 8,82 g de cloruro de tetraetilamonio. Se origina así una solución incolora y límpida. Se enfría hasta 60° C y luego se instilan despacio, en el curso de dos horas, a 60° C y con agitación intensa, 192,5 g (2,4 moles) de lejía de sosa cáustica al 50 %, al mismo tiempo que se separa continuamente, por destilación aceotrópica circulante, en vacío de 60 a 90 Torr, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Terminada la adición de la lejía, se prosigue la extracción del agua por 30 minutos más. Luego se separa por filtración la sal común originada en la reacción y se la lava con 50 cc de beta-metil-epiclorohidrina. Las soluciones combinadas se sacuden con 180 cc de agua para eliminar los residuos de sal común y de catalizador.
- 5.
- 10.
- 15.

- Después de separar la capa acuosa, se concentra la fase orgánica a 60° C/18 Torr y luego se la trata a 60° C/0,1 Torr hasta que el peso permanece constante.
- 20.

Se obtiene un producto cristalino e incoloro, con 3,92 equivalentes de epóxido por kg (100 % de la teoría). El rendimiento es de 432,0 g (95 % de la teoría).

- Para la purificación, el 3-(beta-metilglicidil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo así obtenido
- 25.



puede recristalizarse en agua/metanol (1 : 1). El producto purificado funde a temperatura de 106 a 108° C.

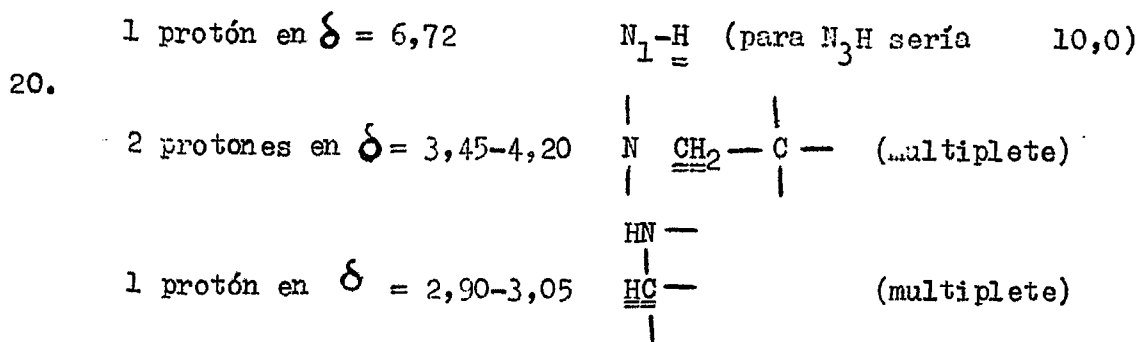
El análisis elemental da:

	<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
5.	61,44% C	61,39% C
	8,54% H	8,72% H
	11,21% N	11,02% N
	< 0,3% Cl	0,0% Cl

10.

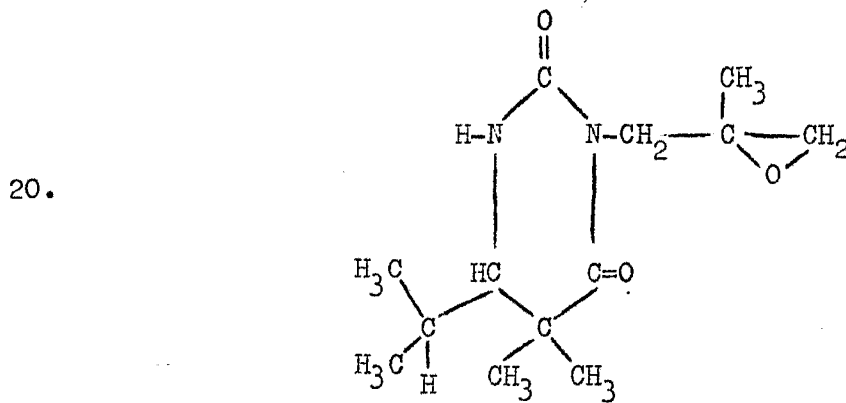
La determinación del peso molecular por ósmosis de tensión de vapor revela un peso molecular de 255 (calculado: 254,32).

15. El espectro de resonancia magnética del núcleo (RMN-H 60 Mc, tomado en deuterocloroformo) demuestra junto con los datos anteriores, y por la existencia de las señales que siguen, la estructura que se expone más abajo:





- 2 protones en $\delta = 2,47-2,80$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (cuartete)
5. 1 protón en $\delta = 1,50-2,30$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$ (multiplete)
10. 9 protones en $\delta = 1,23-1,50$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \\ \text{CH}_3 \end{array}$
15. 6 protones en $\delta = 0,66$
 $\delta = 0,78$
 $\delta = 0,91$
 $\delta = 1,03$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (cuartete)



25. b) Se agita a 90° C durante tres horas una mezcla de 398,0 g (1,561 moles) de 3-(beta-metilglucidil)-5,5-



- dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo (preparado según el Ejemplo 7, a), 2210 g (23,85 moles) de epíclorohidrina y 8,00 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego se instilan despacio en el curso de dos horas, a 60° C y con agitación
5. enérgica, 162,5 g (2,03 moles) de lejía de sosa cáustica al 50%, mientras se separa continuamente por destilación aceotrópica circulante, en vacío de 75 a 90 Torr, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Terminada la adición de la lejía, se prosigue la extracción del agua por 40
10. minutos todavía. Luego se separa por filtración la sal común que se ha formado en la reacción y se la lava con 100 cc de epíclorohidrina. Las soluciones combinadas se sacuden con 210 cc de agua, para eliminar los residuos de sal común y de catalizador, se separa la fase acuosa y se
15. concentra la capa orgánica a 60° C/20 Torr. La resina resultante se trata a 60° C/0,1 Torr hasta constancia de peso.

- Se obtienen 421,5 g (87,0 % de la teoría) de 1-glicidil-3-(beta-metilglicidil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo bruto. El contenido de epóxido es de
20. 5,92 equivalentes por kg (lo que corresponde al 92,4 % de la teoría) y el contenido de cloro del producto bruto es de 2,0 %.

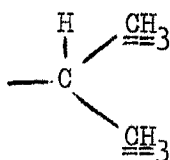
- Para la purificación, puede destilarse el pro-
25. ducto. A temperatura de 142 a 174° C, la substancia hierve en vacío de 0,55 Torr. El destilado es un aceite incoloro,



con un contenido de epóxido de 6,09 equivalentes epoxídicos por kg (94,8 % de la teoría). El espectro de resonancia magnética nuclear (RMN-H 60 Mc, tomado en deuterocloroforno) indica, por la ausencia de la señal de N₁-H en

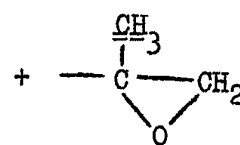
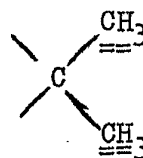
5. $\delta = 6,72$ y por las señales que a continuación se exponen, que se ha originado 1-glicidil-3-(beta-metilglicidil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo de la fórmula que se representa más abajo.

10. 6 protones en $\delta = 0,75-1,10$ (cuartete con estructura fina)



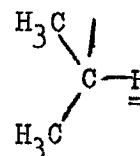
15.

- 3 protones en $\delta = 1,28-1,41$

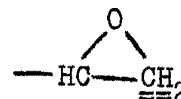


20.

- 1 protón en $\delta = 1,70-2,30$ (multiplete)



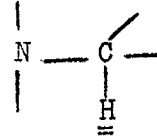
- 4 protones en $\delta = 2,48-2,88$ (multiplete)



= 36 =

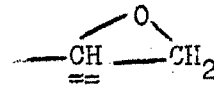


1 protón en $\delta = 2,92-3,10$ (multiplete)

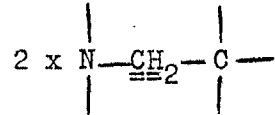


5.

1 protón en $\delta = 3,15-3,38$ (multiplete)

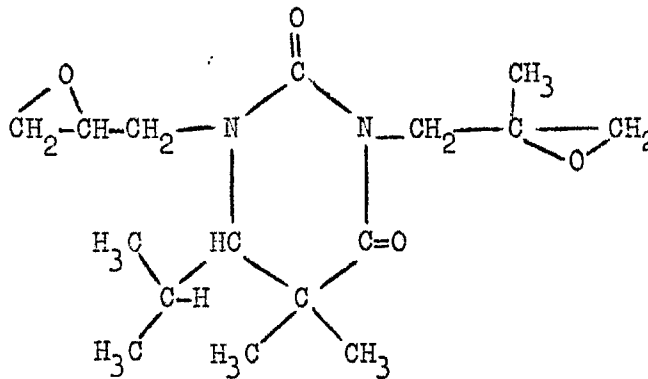


4 protones en $\delta = 3,44-4,80$ (multiplete)



10.

15.



20.

II. Ejemplos de empleo

=====

Ejemplo A

25.

Se mezclan a 50° C con 133,8 g de anhídrido hexahidroftálico 164 g de la resina epóxida técnica pre-



- parada según el Ejemplo 1, de un contenido de epóxido de 5,54 equivalentes epoxídicos por kg y constituida principalmente por 1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina. Se calienta esta mezcla homogénea a 70° C, se la somete brevemente a vacío de 10 Torr y luego se la cuele en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. El endurecimiento de la mezcla se realiza según el programa siguiente de temperatura: 2 horas a 80° C, 2 horas a 100° C, 1 hora a 120° C y 15 horas a 150° C. La gelificación de la mezcla se produce en el intervalo de 40 a 60 minutos, a 80° C. Los cuerpos de moldeo así producidos son nítidamente transparentes y de color amarillo pálido hasta anaranjado pardusco claro; presentan las propiedades siguientes:
- 5.
 - Resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) = grado KA3c
 - Resistencia al arco voltaico (VDE 0303) = grado L4
 - Tensión disruptiva (VDE 0303) = 195 KV/cm
 - 10.
 - Resistencia al paso a 20° C (VDE 0303) = $1.10^{17} \Omega \times \text{cm}$
 - Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)
 - a 60° C = 0,005
 - a 100° C = 0,006
 - 15.
 - 20.
 - 25.



Constante de dielectricidad (ϵ)

DIN 53 483)

5. a 25° C = 3,45
 a 100° C = 3,50
 a 140° C = 3,60

Resistencia a la flexión

(VSM 77 103) = 9,9 kg/mm²

Doblamiento (VSM 77 103) = 6,6 mm

10. Estabilidad de la forma en calien

te según Martens (DIN 53 458) = 146° C

Absorción de agua despues de 4

días de permanencia en agua a 20° C = 0,44%

15.

Ejemplo B

20. Se mezclan 45 g de la resina epóxida técnica em-
pleada en el Ejemplo A (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-
dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina), de un contenido
de epóxido de 6,54 equivalentes epoxídicos por kg, con
54 g de una mezcla de anhídridos, líquida a la temperatura
ambiente, a base de 9 partes de anhídrido ftálico, 13 par-
tes de anhídrido tetrahidroftálico, 78 partes de anhídrido
hexahidroftálico y 15 partes de cresilglicida y se calienta
25. la mezcla a 70° C. Luego se la somete brevemente a vacío de
10 Torr y se cuele a 80° C en un molde de aluminio. El en-



durecimiento se realiza según el programa de temperatura que se ha expuesto en el Ejemplo A. La gelificación se produce en el intervalo de 20 a 30 minutos, a 80° C. El cuerpo de moldeo endurecido es nítidamente transparente y de color amarillo. El ensayo da los valores siguientes:

5. Resistencia a la flexión (VSM) = 9,3 kg/mm²
Doblamiento (VSM) = 5,6 mm
Resistencia a la flexión por impacto (VSM) = 7,34 ~~en~~kg/cm²
10. Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN) = 109° C
Absorción de agua fría (4 días a 20° C) = 0,29%

15. Ejemplo C

Se mezclan a 20° C con 9,0 g de trietilentetramina 60 partes de la resina epóxida técnica empleada en el Ejemplo A (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropilhexahidropirimidina), de un contenido de epóxido de 6,54 equivalentes epoxídicos por kg, y luego se cuele la mezcla en un molde de aluminio que se halla en un baño de agua a 15° C. El endurecimiento se efectúa durante tres días a 15° C, seguido por un reendurecimiento de 5 horas a 60° C. Se origina un cuerpo de moldeo nítidamente transparente, de color amarillo palido hasta incoloro y de las



propiedades siguientes:

- Resistencia a la flexión (VSM) = 9,21 kg/mm²
Doblamiento en la rotura = 6,0 mm
Resistencia a la flexión por
5. impacto (VSM) = 5,59 cmkg/cm²

10. En una prueba de comparación, el endurecimiento en frío se efectúa sin enfriamiento externo del molde, lo que hace que la mezcla se caliente con tal intensidad que en el curso de 15 minutos se produce un endurecimiento explosivo, con descomposición parcial de las sustancias. También esto demuestra la gran reactividad de las nuevas resinas.

15. Ejemplo D

20. A 60° C, se mezclan 57,1 g de la resina epóxida técnica preparada según el Ejemplo 5 (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-hexahidropirimidina), de un contenido de epóxido de 6,89 equivalentes epoxídicos por kg, con 47,2 g de anhídrido hexahidroftálico. Se calienta hasta 70° C la mezcla homogénea y límpida, se la somete brevemente a vacío de 10 Torr y luego se la cuele en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa según el programa de temperatura que se ha ex-

25. puesto en el Ejemplo A. Los cuerpos de moldeo resultantes



tienen color ocre claro, son de transparencia nítida y presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM)	= 16,60 kg/mm ²
	Doblamiento en la rotura	= 9,9 mm
5.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	= 5,83 c, kg/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	= 124°C
10.	Absorción de agua fría (4 días a 20°C)	= 0,49%
	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE)	= grado KA3c
	Resistencia al arco voltaico (VDE)	= grado L4
15.	Tensión disruptiva (momentánea)	= 187 kV/cm
	Resistencia al paso a 20°C	= 4.10 ¹⁶ Ω x cm
	Constante dieléctrica ϵ_r (DIN)	
	a 20°C	= 3,50
	a 100°C	= 3,54
20.	Factor de pérdida dieléctrica	
	tg δ (50 Hz) a 20°C	= 0,006

Ejemplo E

A 50°C, se mezclan 158 g de la resina epóxida técnica empleada en el Ejemplo D (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-hexahidropirimidina), de un contenido de epóxi-



do de 6,89 equivalentes epoxídicos por kg, con 190 g de una mezcla de anhídridos, líquida a la temperatura ambiente, a base de 9 partes de anhídrido ftálico, 13 partes de anhídrido tetrahidróftálico, 78 partes de anhídrido hexahidrof-
 5. tálico y 15 partes de cresilglicida. Se calienta a 70° C

la mezcla homogénea, se la somete brevemente a vacío de 10 Torr y se cuele en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa según el programa de temperatura del Ejemplo A. Las probetas de fundición

10. así obtenidas tienen transparencia nítida y presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM)	= 8,90 kg/mm ²
	Doblamiento en la rotura	= 5,0 mm
15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	= 6,15 cmkg/cm ²
	Resistencia de la forma en caliente según Martens (DIN)	= 106° C
	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	= 0,35%
20.	Resistencia a las corrientes de fuga (VDE)	= grado KA 3c
	Resistencia al arco voltaico (VDE)	= grado L4
	Resistencia al paso a 22° C	= 9,3 x 10 ⁻¹⁶ Ω.xcm
	Constante de dielectricidad ε (DIN)	
	a 25° C	= 3,35
25.	a 100° C	= 3,40



Ejemplo F

Se elabora y endurece de la manera que se ha descrito en el Ejemplo C una mezcla de 137 partes de la resina epóxida técnica empleada en el Ejemplo D (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-hexahidropirimidina), de un contenido de epóxido de 6,89 equivalentes por kg, y 22,5 partes de trietilentetramina. Se originan probetas de moldeo de color amarillo pálido y nitidez de vidrio, con las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|------------------------------|
| 5. | Resistencia a la flexión (VSM) | = 15,6 kg/mm ² |
| | Doblamiento (VSM) | = 3,8 mm |
| 10. | Resistencia a la flexión por impacto (VSM) | = 5,9 cmkg/cm ² |
| 15. | Estabilidad de la forma caliente según Martens (DIN) | = 89°C |
| | Resistencia al paso a 20° C | = 3,3.10 ⁻¹⁵ x cm |
| | Resistencia al arco voltaico (VDE) | = grado L4 |
| 20. | Resistencia a las corrientes de fuga (VDE) | = grado KA3b |

Ejemplo G

25. La mezcla de resina y endurecedor que se ha



descrito en el Ejemplo B se endurece en tres horas a 80° C y en 15 horas a 115° C (en vez de 2 horas a 80° C, 2 horas a 100° C, 1 hora a 120° C y 15 horas a 150° C). La probeta resultante, de color amarillo pálido, presenta las propiedades siguientes:

5.

Resistencia a la flexión (VSM) = 10,2 kg/mm²

Doblamiento (VSM) = 6,3 mm

Resistencia a la flexión por
impacto (VSM) = 6,5 cmkg/cm²

10.

Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN) = 101° C

Absorción de agua fría (4 días a 20° C) = 0,22%

15.

También este resultado demuestra que los nuevos compuestos diglicidílicos son muy reactivos y se endurecen por completo con los anhídridos ya a temperaturas relativamente bajas (115° C).

20.

Ejemplo H

En una amasadora de artesa doble se amasan 240 partes de la resina epóxida técnica empleada en el Ejemplo A (1,3-diglicidil-2,4-dioxo-5,5-dimetil-6-isopropil-hexahidropirimidina), de un contenido de epóxido de 6,54 equivalentes por kg, con 90 partes de anhídrido hexahidroftálico,

25.



10 partes de estearato cálcico y 660 partes de caolin calcinado, hasta formar una mezcla uniforme. La masa para prensa así obtenida se comprime a 150° C y con presión de 500 kg/cm², de lo que resultan las propiedades siguientes:

- | | | |
|-----|--|-----------------------------|
| 5. | Resistencia a la flexión (DIN 53 452) | = 460,1 kp/cm ² |
| | Resistencia a la flexión por impacto
(DIN 53 453) | = 2,11 cmkp/cm ² |
| | Resistencia al choque con entalla
(DIN 53 453) | = 1,44 cmkp/cm ² |
| 10. | Estabilidad de la forma en caliente
según Martens (DIN) | = 62° C |
| | Absorción de agua fría (24 horas a 20° C) | = 0,12% |
| | Absorción de agua hirviendo (10 minutos) | = 0,22% |

15. Ejemplo I

- Se mezclan a la temperatura ambiente 59,2 g del 1-glicidil-3-(beta-metilglicidil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo preparado según el Ejemplo 7, de un contenido de epóxido de 5,92 equivalentes por kg, con 41,0 g de un endurecedor poliaminoamídico (índice de amina, 500; viscosidad, 220 centipoises a 25° C) y se cuele la mezcla en un molde aluminio (de 14 x 4 x 1,2 cm; espesor de pared, 0,1 mm). El endurecimiento se efectúa en 10 horas a 40° C + 8 horas a 70° C + 5 horas a 120° C + 1½ horas a 180° C. El cuerpo de moldeo, de color pardo



claro y transparencia nítida, presenta las propiedades mecánicas siguientes:

- | | | |
|----|--|-----------------------------|
| | Resistencia a la flexión (VSM) | = 10,36 kg/mm ² |
| | Doblamiento (VSM) | = 3,1 mm |
| 5. | Resistencia a la flexión por impacto (VSM) | = 5,28 cmkg/cm ² |

Ejemplo J

10. Se mezclan a la temperatura ambiente 242 g de la resina 1-glicidil-(beta-metilglicidílica) empleada en el Ejemplo I con 35,2 g de trietilentetramina y se cuele la mezcla en moldes de aluminio (de 13,5 x 13,5 x 0,4 cm y 16,5 x 13,5 x 0,2 cm; espesor de pared, 0,4 cm). El endurecimiento se efectúa según el programa de temperatura
15. que se ha expuesto en el Ejemplo I.

Los cuerpos de moldeo, de color amarillo claro y transparencia nítida, presentan las propiedades mecánicas siguientes:

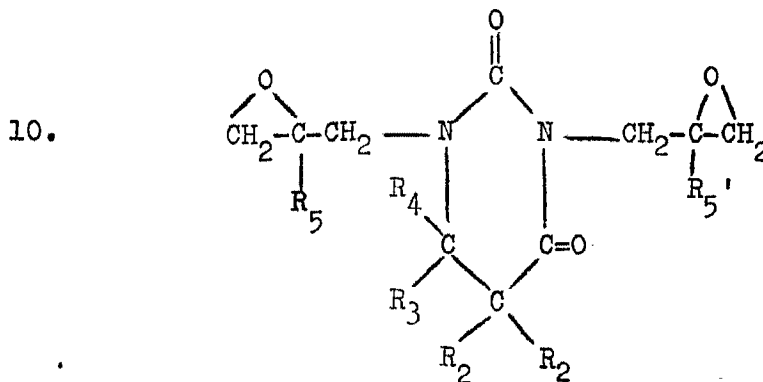
- | | | |
|-----|--------------------------------------|-----------------------------|
| 20. | Resistencia a la flexión (VSM) | = 7.02 kg/mm ² |
| | Doblamiento (VSM) | = 5,0 mm |
| | Resistencia a la flexión por impacto | = 4,04 cmkg/cm ² |



REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 11641/68 del 2.8.68 y del 3.7.69:

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



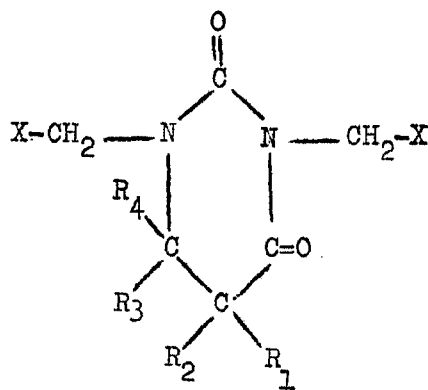
en la que

- R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono;
20. R_3 y R_4 , idenpendientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico; y



R_5 y R_5' significan cada un átomo de hidrógeno o el grupo metílico, caracterizado por convertir, en un compuesto de la fórmula

5.



10.

en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el mismo significado que antes, mientras que los radicales

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

15.

estos radicales en radicales epoxiétílicos o 1-metil-1,2-epoxietílicos.

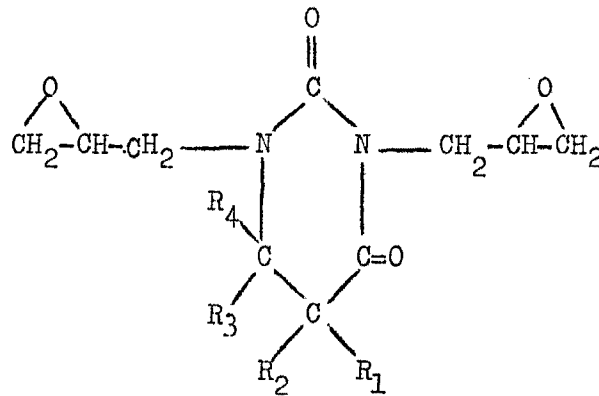
2. Procedimiento según la reivindicación 1,

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

20.



5.



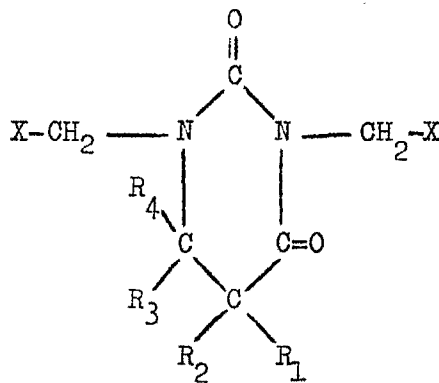
en la que

R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono,

mientras que

R_3 y R_4 independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, caracterizado por convertirse, ^{en} un compuesto de la fórmula

15.



20.



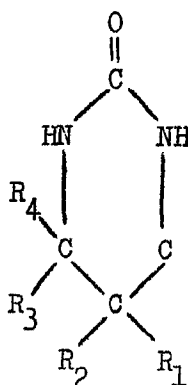
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por partir de compuestos en los que X representan el radical etnílico.

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

10. 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por partirse de un compuesto obtenible en cualquier fase como producto intermedio y efectuarse los pasos que faltan; o por formarse una materia de partida en las condiciones de la reacción y elaborarla ulteriormente sin aislarla.

15. 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 dihidrouracilo de la fórmula

20.



25.



en la que

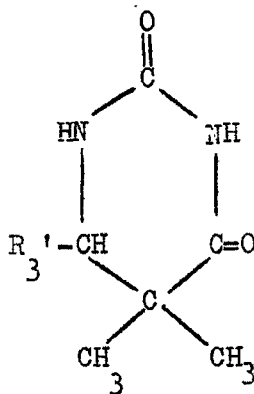
R_1 , R_2 , R_3 y R_4 tienen el significado que se ha expuesto en la reivindicación 1,

5. y, en una segunda fase, tratarse con agentes desdobladores de haluro de hidrógeno el producto provisto de grupo halogenhidrónicos que se ha originado.

12. Procedimiento según las reivindicaciones 10 y 11, caracterizado por emplearse una beta-metilepihalogenhidrina (de preferencia, beta-metilepiclorohidrina).

10. 13. Procemiento según las reivindicaciones 11 ó 12, caracterizado por partirse de dihidrouracilo de la fórmula

15.



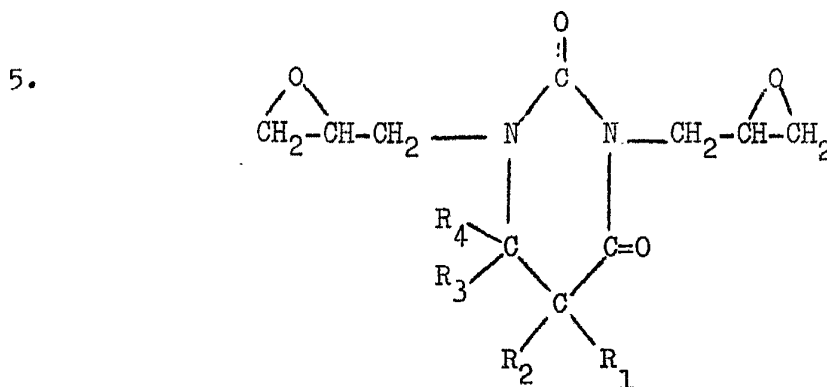
20.

en la que

R_3' significa un átomo de hidrógeno o un radical alquílico con 1 a 4 átomos de carbono.



14. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que los compuestos de N,N'-diglicidilo heterocíclicos de la fórmula



10. en la que

R₁ y R₂ significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono, mientras que

15. R₃ y R₄, independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico.

15. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto es el 1,3-diglicidil-5,5-dimetil-5,6-dihidouracilo.

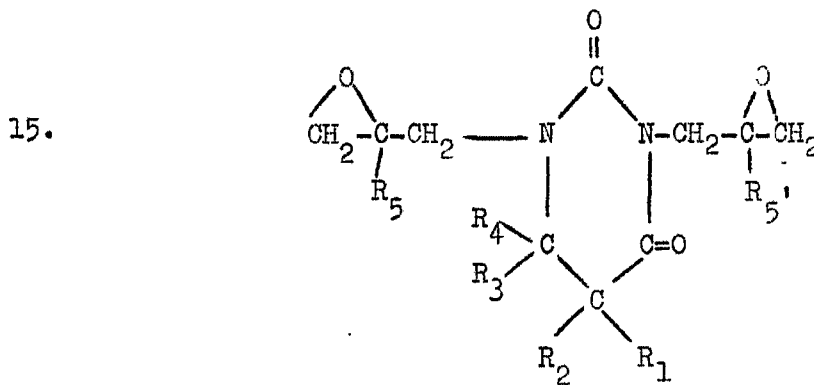
20.



16. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto es el 1,3-diglicil-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo.

5. 17. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que el compuesto es el 1,3-di-(beta-metilglicidil)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidouracilo.

10. 18. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que las mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos de moldeo, recubrimientos y adherencias, se caracterizan por contener un compuesto N,N'-diglicídico de la fórmula



20. en la que
 R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono;

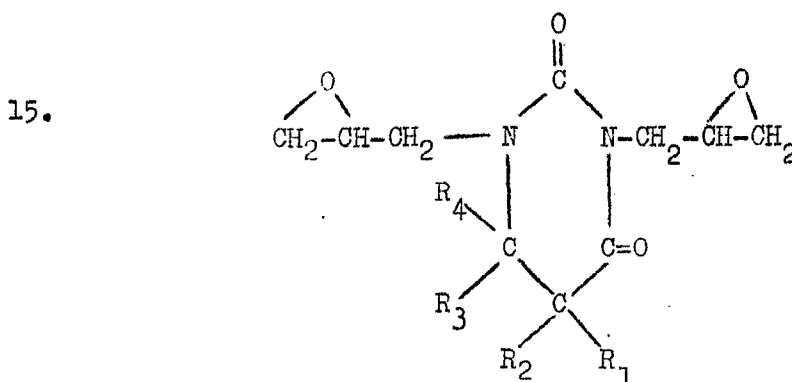


R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan cada uno un átomo de hidrógeno o un radical alquílico; y

5. R_5 y R_5' significan cada uno un átomo de hidrógeno o el grupo metílico,

y un endurecedor para las resinas epóxicas, como una poliamina y un anhídrido policarboxílico.

10. 19. Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, en el que las mezclas endurecibles aptas para la preparación de cuerpos de moldeo, recubrimientos y adherencias, caracterizadas por contener un compuesto N,N'-diglicidílico de la fórmula



20. en la que

R_1 y R_2 significan radicales alquílicos iguales o diferentes, de preferencia radicales alquílicos con 1 a 4 átomos de carbono,



mientras que

R_3 y R_4 , independientemente uno de otro, significan un átomo de hidrógeno o un radical alquílico, y un endurecedor para las resinas epóxicas, como una poliamina o un anhídrido policarboxílico.

5.

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

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 56 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

10.

Madrid, a 1 de Agosto de 1969

p.a.

J. J. JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JOSÉ RODRIGUEZ