



385802

CASE 6897/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C07</u>
SUBCLASE <u>C</u>

PATENTE  
DE  
INVENCION

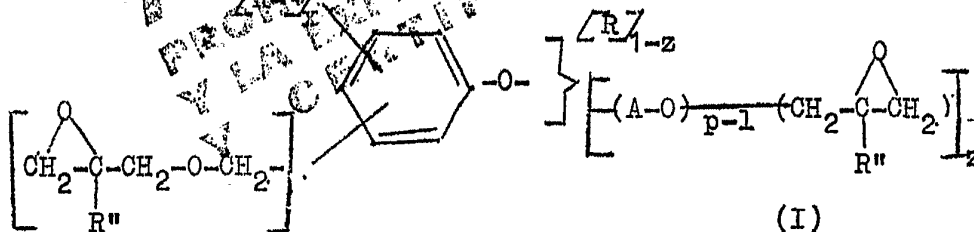
por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETERES POLIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

- o -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevos éteres poliglicidílicos de la fórmula:

5.



en la que

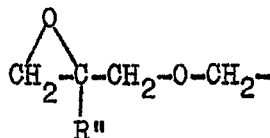
R significa un radical alquílico, alquénílico, hidroxialquílico o haloalquílico que contiene de 1

10.

POOR  
QUALITY



- a 20 átomos de carbono;
- R' representa hidrógeno, cloro, bromo o un radical alquílico o alquénico de 1 a 20 átomos de carbono;
5. R'' significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico;
- A representa un radical alquilénico con 2 a 12 átomos de carbono;
- x significa el número 0 ó 1;
10. p significa un número entero por valor de 1 a lo menos, y preferentemente, 1, 2 ó 3;
- y la suma
- (y + z) es un número entero por valor de 2 a lo menos y de 4 a lo sumo,
15. además de que el grupo o los grupos



- se hallan en posición orto y/o para respecto al grupo de éter fenólico.
20. El número de los átomos de hidrógeno junto al anillo aromático resulta ser por lo tanto de 5-(x + y).

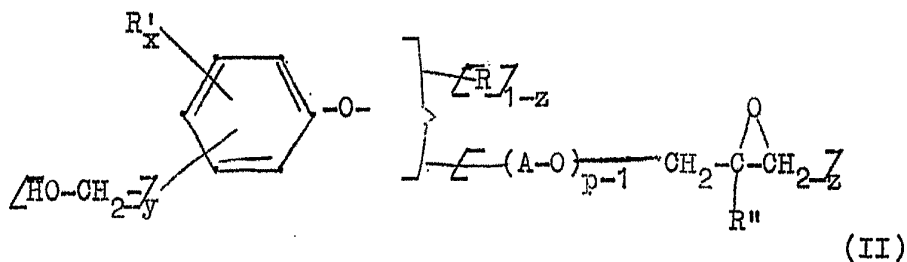
Ejemplos de los nuevos compuestos de la fórmula I son:

25. el éter diglicidílico de di-(hidroximetil)-anisol,  
el éter triglicidílico de 2,4,6-tri-(hidroximetil)-1-  
-aloxi-benceno,  
el éter diglicidílico de 2,6-di-(hidroximetil)-1-aloxi-  
-4-bromobenceno;



- el éter diglicidílico de 2,6-(hidroximetil)-1-aloxi-4-  
-tercibutilbenceno,  
el éter diglicidílico de 2,6-(dihidroximetil)-1-benciloxi-  
-4-nonilbenceno,  
5. el éter monoglicidílico o diglicidílico de éter mono- ó  
di-(hidroximetil)-2,3-epoxipropilfenílico,  
el éter tetraglicidílico de éter 2,4,6-(trihidroximetil)-  
-beta-hidroxietilfenílico,  
el éter triglicidílico de 2,4,6-tri-(hidroximetil)-1-  
10. -(2',3'-dibromo)-propil-fenílico,  
además de los éteres beta-metilglicidílicos correspondientes  
de los éteres hidroximetilfenólicos reseñados antes.

Los nuevos éteres poliglicidílicos de la fórmula  
I se preparan según este invento condensando un éter hidroxi  
15. metil-fenólico de la fórmula



20. en la que los símbolos  
R, R', R'', x, y, z y p tienen el mismo significado que  
que en la fórmula I y en la que el grupo o los  
grupos

25.  $\text{-CH}_2\text{-OH}$   
se hallan en posición orto y/o para respecto al  
grupo fenólico,  
en presencia de hidróxido de metal alcalino, con un exceso  
de epiclolorhidrina o de beta-metil-epiclolorhidrina superior



a la cantidad estequiométrica y eliminando de la mezcla reaccional, por destilación azeotrópica, el agua existente en dicha mezcla o que se va formando en ella.

- Los compuestos de partida de la fórmula II pueden
5. obtenerse haciendo reaccionar un mono-fenol, en medio alcalino, con formaldehído y haciendo reaccionar una sal alcalina del hidroximetilfenol resultante con un halo-alcano, -alqueno, -hidroxialcano ó -epoxialcano o con un sulfato de alquilo.
  10. Los productos intermedios de la fórmula II así obtenidos pueden, eventualmente después de aislamiento previo, hacerse reaccionar todavía con la epíclorohidrina en presencia de hidróxido de metal alcalino, para formar los nuevos productos finales de la fórmula I conformes a este invento.
  15. Los fenoles operativos para la preparación de los productos intermedios de la fórmula II deben tener a lo menos una posición orto o para libre, es ventajoso que tengan dos posiciones libres (2,4; 2,6) e incluso tres posiciones libres (2,4, 6), insubstituídas.
  20. El formaldehído para la metilolación del fenol se emplea de conveniencia en forma de una solución acuosa (al 30 ó 37% en peso).

En calidad de hidróxido alcalino para la metilolación lo mejor es emplear hidróxido sódico en solución acuosa concentrada. Para formar el hidroximetilfenol, basta en principio una cantidad tan pequeña que se pueda ajustar un pH de 8 a lo menos. Para la reacción consecutiva del hidroximetilfenol con el haloalcano se necesita, en cambio, una cantidad equivalente de NaOH. Lo más sencillo es, pues, emplear
  - 25.



ésta ya en la yuxtaposición del formaldehído. Esta reacción se realiza de la mejor manera en el intervalo de temperatura entre 20 y 100°C, y preferentemente a 60°C. Cuando no se llega a una hidroximetilación completa, se obtienen por lo general mezclas de compuestos hidroximetílicos isómeros de posición.

5.

Ejemplos de reactivos apropiados para la eterificación del grupo hidroxílico fenólico son el sulfato de dimetilo, el bromuro de etilo, el cloruro de alilo, el cloruro de metililo, la epíclorohidrina, el bromuro de butilo, el cloruro de bencilo, el bromuro de dodecilo y el bromuro de octadecilo. Los fluoroalcanos son por lo general demasiado poco reactivos y la utilización de yodoalcanos, aunque factible, resulta antieconómica. Conviene efectuar la reacción de eterificación en las condiciones más suaves que sea posible, para evitar una resinificación por policondensación de los grupos hidroximetílicos, aún cuando su reactividad se reduce considerablemente por la eterificación del fenol.

10.

15.

20.

En la preparación de los éteres poliglicídílicos de este invento se procede con ventaja de la manera siguiente:

25.

Después de la eterificación de los grupos hidroxílicos fenólicos, se elimina de la mezcla reaccional el agua, ya sea por decantación, ya sea por destilación. Se recoge el producto intermedio en epíclorohidrina (en lugar de epíclorohidrina, puede emplearse también beta-metil-epíclorohidrina), Por equivalente de OH se emplean de 2 a 10 moles de epíclorohidrina. La glicidilación de los grupos hidroxílicos se realiza con eliminación acotrópica del agua, con



- tualmente en presencia de un catalizador y de un' aceptor de ácido clorhídrico. En calidad de catalizadores son aptos los haluros de amonio cuaternarios, como, por ejemplo, el cloruro de tetrametilamonio, el bromuro de tetraetilamonio o el
5. cloruro de bencil-dimetilamonio. En calidad de aceptor de ácido clorhídrico sirve el hidróxido alcalino (y, de preferencia, el NaOH) en cantidad equivalente de OH o en ligero exceso estequiométrico (10 a 20%). Los excesos mayores conducen a la saponificación de la epiclorohidrina y a la
10. purificación del producto reaccional por poliglicerina. Lo más conveniente es añadir la lejía sódica en forma de solución acuosa concentrada, durante la deshidratación acentrónica bajo presión reducida; de esta manera se separa continuamente de la mezcla reaccional el agua que sirve de
15. disolvente para el NaOH y la que se va formando durante la reacción. La sal común formada en la reacción se elimina por lavado o por centrifugación y la epiclorohidrina excedente se separa eventualmente por destilación en vacío. Los productos de reacción constituidos por éteres poliglicídicos
20. de la fórmula I quedan en forma de resinas de color amarillo hasta pardo claro, la mayoría de las veces poco vistosas, flúidas. Se los puede poner en estado insoluble e infusible con anhídridos carboxílicos, con compuestos de varios átomos de hidrógeno móviles (como las poliamidas y los politioles)
25. y con ácidos polibásicos, eventualmente con acción de calor. También los catalizadores de polimerización aniónicos (por ejemplo,  $\text{BF}_3$  y sus complejos) o catiónicos (por ejemplo, las aminas terciarias) son aptos para suscitar y acelerar el endurecimiento.



En calidad de endurecedores cabe mencionar, por ejemplo :

- aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo
- 5. la monoetanolamina,  
la etilendiamina,  
la hexametilendiamina,  
la trimetilhexametilendiamina,
- 10. la dietilentriamina,  
la trietilentetramina,  
la tetraetilenpentamina;  
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,  
el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano;
- 15. la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-  
ciclohexilamina ("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como  
el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
- la m-fenilendiamina,
- 20. la p-fenilendiamina,  
el bis-(4-aminofenil)-metano,  
la bis-(4-aminofenil)-sulfona y  
la m-xililendiamina;
- los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos  
25. (como óxido de etileno u óxido de propileno)  
a polialquilenpoliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina);
- los aductos a base de poliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) en exceso y



poliepóxidos, como

Los éteres poliglicídlicos de bisfenol -A;

- las cetimidas, por ejemplo a base de acetona o metiletilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
- 5. - los aductos de monofenoles y polifenoles y poliaminas;
- las poliamidas, en particular las que proceden de poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
- 10. - los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
- 15. - la diciandiamida, las resinas de anilina y formaldehído;
- los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina, la 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o las resinas de fenol-formaldehído;
- 20. - el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como los complejos de  $\text{BF}_3$ -éter y los complejos de  $\text{BF}_3$ -amina (por ejemplo, el complejo de  $\text{BF}_3$ -monoetilamina);
- 25. - el complejo de acetoacetanilida- $\text{BF}_2$ ;
- el ácido fosfónico;
- el fosfito de trifenilo;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo



- el anhídrido ftálico,  
el anhídrido delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,  
el anhídrido hexahidroftálico,  
el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,  
5. el anhídrido 3,6-endimetilen-delta<sup>4</sup>-tetrahi-  
droftálico,  
el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta<sup>4</sup>-  
tetrahidroftálico (= anhídrido de metil-  
nadic),  
10. el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endo-  
metilen-delta<sup>4</sup>-tetrahidroftálico,  
el anhídrido succínico,  
el anhídrido adípico,  
el anhídrido acelaico,  
15. el anhídrido sebácico,  
el anhídrido maleico y  
el anhídrido dodecenil-succínico;  
- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas  
de dichos anhídridos.  
20. En el endurecimiento pueden incluirse además  
aceleradores del endurecimiento, particularmente cuando  
se emplean como endurecedores poliamidas, polisulfuros  
poliméricos y anhídridos policarboxílicos. Aceleradores  
de esta índole son, por ejemplo: las aminas terciarias,  
25. sus sales o los compuestos amónicos cuaternarios, como el  
2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol, la bencildimetilamina,  
la 4-aminopiridina, el 2-etil-4-metil-imidazol, el 1-meti-  
limidazol y el fonoleto de triamil-amonio; o los alcoh-  
latos de metal alcalino, como, por ejemplo, el hexantrio-



lato sódico.

- Respecto a la mayoría de los endurecedores citados, los productos del procedimiento de este invento resultan más reactivos que los compuestos epoxídicos que son éteres glicidílicos de fenoles polivalentes (resorcina, bisfenol A y novolacas). Su gran reactividad, unida a viscosidad es-
5. casa, los hace particularmente aptos como resinas para barnices, resinas de fundición, resinas de inmersión y resinas de impregnación. A causa de su alta funcionalidad, puede lograrse después del endurecimiento una gran densidad de reticulación. Por ejemplo, con poliaminas (ciclo)-alifáticas pueden producirse sobre las superficies metálicas películas de barniz tan resistentes a la extracción que pueden emplearse como barnices de protección interna para los botes de conservas y recipientes semejantes para alimentos.
10. 15.

- La expresión "endurecimiento" significa, en la forma como aquí se usa, la conversión de los poliepóxidos solubles, tanto líquidos como fusibles, en productos o piezas sólidas, reticulados tridimensionalmente, insolubles e infusiones, y ello por lo general con modelación simultánea en cuerpos de moldeo, como cuerpos de colada, cuerpos de prensa, materias estratificadas y similares o "estructuras superficiales", como revestimientos, películas de barniz o adherencias.
20. 25.

El endurecimiento puede, si se quiere, efectuarse también en dos etapas procediendo en primer término a interrumpir prematuramente la reacción de endurecimiento, con lo que se obtiene un precondensado endurecible (la lla-



- mada "etapa B"), todavía fusible y soluble, a base de com -  
ponente epoxídico a) y del endurecedor anhídrico b). Tal  
precondensado tiene capacidad de almacenamiento más o menos  
limitada y puede servir, por ejemplo, para la preparación  
5. de "prepregs", masas de prensa o, en particular, polvos de  
sinterización.

- Si se desea, para disminuir la viscosidad pueden  
añadirse a los diepóxidos de este invento diluentes acti -  
vos, como, por ejemplo, óxidos de estireno, éter butilgli-  
10. cidílico, éter isoocetilglicídílico, éter fenilglicídílico,  
éter cresilglicídílico, ésteres glicídílicos de ácidos mono-  
carboxílicos alifáticos sintéticos, muy ramificados, prin-  
cipalmente terciarios ("CARDURA E") o monoepóxidos cicloali-  
fáticos, como el 3-vinil-2,4-dioxaspiro (5,5)-9,10-epoxi-un-  
15. decano. Según la finalidad de empleo que se prevea, se los  
puede combinar con otras resinas epóxidas a base de fenoles  
polivalentes o resinas epóxidas alifáticas, cicloalifáticas  
y heterocíclicas.

Como tales cabe citar, por ejemplo :

20. - los éteres poliglicídílicos y poli-(beta-metilgli-  
cidílicos) de alcoholes polivalentes, como  
el 1,4-butandiol,  
los polietilenglicoles,  
los polipropilenglicoles o  
25. el 2,2-bis-(4'-hidroxiciclohexil)-propano;  
- los éteres poliglicídílicos y poli-(beta-metil-  
glicídílicos) de fenoles polivalentes, como  
el 2,2-bis-(4'-hidroxifenil)-propano  
( = bisfenol A),



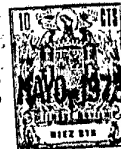


5. el éter bis-(3,4-epoxitotetrahidrociclo-  
pentadion-8-ílico) de otilonglicol,  
el carboxilato de (3',4'-epoxiciclo -  
hexilmotil)-3,4-epoxiciclohexano,  
el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-motil-  
ciclohexilmotil)-3,4-epoxi-6-motilci-  
clohexano,  
el dióxido de éter bis-(ciclopentílico)  
o  
10. el 3-(3',4'-epoxiciclohexil)-2,4-dioxas -  
piro-(5,5)-9,10-epoxiundecano.

Objeto de este invento son también, por lo tan-  
to, las mezclas endurecibles, aptas para la preparación de  
cuerpos moldeados (con inclusión de las estructuras super-  
15. ficiales), que contienen los éteres poliglicídlicos de la  
fórmula (I) según este invento, eventualmente junto con  
otros compuestos diepóxidos o poliepóxidos y asimismo en-  
durecedores para las resinas epóxicas, como poliaminas o  
anhídridos policarboxílicos.

20. Los éteres poliglicídlicos de este invento o  
respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepó-  
xidos y/o con endurecedores pueden además tratarse antes  
del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de modi-  
ficación usuales, como agentes extensores, agentes de ro-  
25. lleno y de refuerzo, pigmentos, colorantes, disolventes  
orgánicos, plastificantes, deslizantes, agentes tixotro-  
pantes, materias ignífugas y desmoldadores.

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, las fibras textiles naturales o sintéticas, la celulosa, el polvo de polietileno,
5. 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 litopon, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito,
10. el óxido de hierro o polvos metálicos, como el polvo de aluminio o el polvo de hierro.

- 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 monometilético, monoetilético y monobutílico de etilenglicol.
- 15.

- 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.
- 20.

- Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos éteres poliglicidílicos pueden además 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.
- 25.

La preparación de las mezclas endurecibles de es-



te invento puede efectuarse de la manera ordinaria valiéndose de equipos mezcladores conocidos (agitadores, amasadoras, calandrias, etc.).

- Las mezclas de resina epóxida endurecibles de este invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotécnica, de los procedimientos de laminación y de la edificación. Se las puede emplear en formulación acomodada cada vez a la finalidad especial de empleo, sin rellenos o con rellenos, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, polvos de sinterización (por turbulencia), masas de prensa, formulaciones para fundición inocuada, resinas de inmersión, resinas de colada, resinas de impregnación, aglomerantes y adhesivos, resinas para herramientas, resinas de laminación, masas para guarniciones, masas para espatular, masas para el revestimiento del suelo y aglomerantes para los agregados minerales.
5.     te invento hallan aplicación sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotécnica, de los procedimientos de laminación y de la edificación. Se las puede emplear en formulación acomodada cada vez a la finalidad especial de empleo, sin rellenos o con rellenos,
10.    eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, polvos de sinterización (por turbulencia), masas de prensa, formulaciones para fundición inocuada, resinas de inmersión, resinas de colada, resinas de impregnación, aglomerantes y adhesivos, resinas para herramientas,
15.    resinas de laminación, masas para guarniciones, masas para espatular, masas para el revestimiento del suelo y aglomerantes para los agregados minerales.

- En los ejemplos que siguen, en tanto no se advierta otra cosa, las partes significan partes en peso y los porcentajes, porcentajes en peso. Los volúmenes y las partes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.
- 20.

#### EJEMPLOS DE PREPARACION

##### EJEMPLO 1

25.    Eter triglicídico de éter 2,4,6-trihidroximetil-fenilalílico.

A 60° C, se condensan 94 partes de fenol, 80 partes de lejía sódica acuosa al 50% y 330 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%, hasta que se alcanza una



conversión de formaldehído del 90%. Luego, agitando y mientras se hace pasar nitrógeno, se instilan 89 partes de cloruro de alilo procediendo de manera que la temperatura de 60° C de la reacción se mantenga lo más constante posible.

5. Una vez cesado el reflujo del cloruro de alilo, se enfría hasta la temperatura del ambiente, se separan las fases y se desecha la capa acuosa.

10. Se diluye la fase acuosa (230,8 partes) en 1389 partes de epíclorohidrina, se añaden 10 partes de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio, se establece una presión de 90 Torr aproximadamente y se deshidrata mediante destilación azeotrópica. Entre tanto, se aportan a temperatura de 50 a 55° C de la mezcla reaccional 264 partes de lejía sódica acuosa al 50%, en el curso de 2 horas.
15. En el curso de una hora más, se deshidrata por completo azeotrópicamente y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se filtra para separar la sal común, se sacude con solución acuosa al 10 % de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , se decanta y se destila en vacío la epíclorohidrina sobrante. Se obtienen
20. 306 partes (78 % de la teoría) de una resina flúida, de color pardo claro, con un contenido de grupos epoxídicos de 6,3 equivalentes por kg (82,4 % de la teoría) un contenido de cloro 2,8 % y una viscosidad de 2400 centipoises a 25° C.

#### EJEMPLO 2

25. Eter diglicidílico de 1-aloxi-2,6-dihidroximetil-4-tercibutilbenceno.

Se disuelven 40 partes de hidróxido sódico sólido en 792 partes de agua, se añaden 150 partes de p-tercibutilfenol y se calienta a 50° C. En la solución límpida



1973

así preparada se instilan, agitando, 161 partes de solución acuosa de formaldehído al 37% y se deja proseguir la reacción a 60° C por 2 horas. Al día siguiente se instilan 76,5 partes de cloruro de alilo, a temperatura de 50 a 60°C de la mezcla reaccional y procediendo de modo que exista siempre un ligero reflujo. Al final de la instilación se aumenta la temperatura gradualmente hasta 80°C; el reflujo del cloruro de alilo cesa por completo.

5. Luego se trata el producto intermedio resultante con 925 partes de epíclorohidrina y 15 partes de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. Se destila a 60-70 Torr por medio de un separador de agua y se devuelve la epíclorohidrina al recipiente de reacción. Durante la destilación azeotrópica, se instilan en el curso de 2 horas 176 partes de una solución sódica acuosa al 50%. Se regula la presión de modo que la temperatura de reacción se mantenga entre 50 y 55°C, se deja continuar la reacción por una hora desde el final de la adición de NaOH y mientras tanto se deshidrata por completo. Se separa de la sal común en una centrifugadora, se lava el residuo salino con epíclorohidrina y se destila la epíclorohidrina en vacío.
10. Se obtienen 300 partes (82,9 % de la teoría) de una resina de color amarillo pálido, con un contenido de epóxido de 5,1 equivalentes por kg (92,4 % de la teoría).
15. El peso molecular determinado experimentalmente es de 370, frente a un valor calculado de 362.
- 20.

### EJEMPLO 3

Eter diglicídico de 1-aloxi-2,6-dihidroximetil-4-bromoben-  
ceno.



- Se condensan a 65-70° C, durante 4 horas, 173,2 partes de para-bromofenol, 120 partes de agua, 80 partes de lejía sódica acuosa al 50% y 200 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%. Luego se instilan 76,5 partes de cloruro de alilo procediendo de modo que la mezcla reaccional hierva a unos 60° C. Se deja proseguir la reacción a 60-70° C por 16 horas y luego se agregan 920 partes de epíclorohidrina y se separa la fase acuosa. Después de añadir 10 partes de una solución acuosa al 50 % de cloruro de tetrametilamonio, se hace reaccionar con 176 partes de una lejía sódica acuosa al 50%, a temperatura de 50 a 55° C y con exclusión eocentrópica del agua. La evaporación final se realiza tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores 1 y 2. Se obtienen 197 partes de una resina flúida, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 4,71 equivalentes por kg (90,7 % de la teoría), un contenido de bromo de 19,25 % y una viscosidad 25° C de 7000 centipoises; peso molecular = 387 (calculado, 385),
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO 4

20. Eter tetraglicidílico de éter 2,4,6-trihidroximetil-fenilhidroxietílico.

Se condensan a 60° C, hasta que la conversión es del 90%, 94 partes de fenol, 80 partes de lejía sódica acuosa al 50% y 330 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%. Se agregan 600 partes de n-butanol y 88,5 partes de etilenclorohidrina y se hierve en reflujo durante 20 horas. Luego se excluyen por destilación en vacío el butanol, el agua y el formaldehído sobrante y se disuelve el residuo en 1850 partes de epíclorohidrina. Se filtra, se añaden 7,25

25.



- partes de cloruro de tetrametilamonio y, con eliminación isotrópica del agua, se hace reaccionar con 350 partes de lejía sódica acuosa al 50%, a temperatura de 50 a 55°C. Después de la elaboración final como en los ejemplos anteriores
5. 1 y 2, se obtienen 140 partes de una resina fluida, amarilla, con un contenido de epóxido de 6,95 equivalentes por kg (78,5 % de la teoría) y una viscosidad de 1300 centipoises. El contenido de cloro es de 1,25 % y el peso molecular averiguado experimentalmente asciende a 431, frente a un valor teórico de 452.
- 10.

#### EJEMPLO 5

##### Eter triglicídico de 2,4,6-tri-hidroximetil-anisol.

- Se condensan a 60°C, hasta obtener una conversión de formaldehído de 90 a 95%, 94 partes de fenol 80 partes
15. de lejía sódica acuosa al 50% y 330 partes de solución acuosa de formaldehído al 30 %. Luego se instilan 175 partes de sulfato de dimetilo, a 20-25°C, se calienta durante 10 minutos a 60°C y se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se decanta la fase acuosa, se la extrae con 1388 partes de
20. epiclorohidrina en varias porciones y se la desecha, Se disuelve la fase oleosa en epiclorohidrina, se añaden 15 partes de una solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50%, se reduce la presión hasta 100-120 Torr y se calienta hasta ebullición. Mientras se excluye de la mezcla reaccional el agua a 100-120 Torr y 50-55°C, se instilan 264
25. partes de solución sódica acuosa al 50%. Al final de la adición de NaOH y después de la deshidratación completa, se enfría hasta 20°C, se filtra para separar la sal común precipitada y se lava la torta del filtro con epiclorohidrina.



5. Los filtrados, combinados, se lavan neutramente con solución al 20% de fosfato mono sódico. Después de separar el disolvente por destilación, se obtienen 307 partes de una resina fluida, de color pardo claro y con un contenido de epóxido de 6,41 equivalentes por kg (78,2 % de la teoría).

EJEMPLO 6

Eter tri-(beta-metilglidílico) de éter 2,4,6-trihidroximetil-m-tolil-bencílico.

10. So condensan a 60° C durante 2 horas 108 partes de m-cresol, 80 partes de lejía sódica acuosa al 50% y 330 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%. Luego se instilan 126 partes de cloruro de bencilo y se deja proseguir la reacción a 60°C por 2 horas más. Se separa la mayor parte del agua por destilación en vacío y se disuelve el residuo en 1133 partes de beta-metilopoclorohidrina. Después de añadir 7,5 partes de cloruro de tetrametilamonio, se empieza la destilación azeotrópica, para la cual se establece un vacío tal que la preparación hierva a 50-55° C. Se deshidrohalogena a 50-55°C con 264 partes de lejía sódica acuosa al 50%; se deshidrata por completo y se procede a la elaboración final tal como se ha descrito en los ejemplos anteriores. Se obtienen 300 partes de una resina sólida de color pardo, con punto de reblandecimiento de 70° C y contenido de epóxido de 3,02 equivalentes por kg.

25.

EJEMPLO 7

Eter triglidílico de 1-alexi-2,4,6-trihidroximetil-3,5-diclorobenceno.

So condensan a 60° C, hasta lograr una conversión de formaldehído del 90 %, 81,5 partes de 3,5-dicloro-



- fenol, 42 partes de lejía sódica acuosa al 50% y 165 partes de solución acuosa de formaldehído al 30%. Luego se ins-tilan, mientras se agita y se hace pasar nitrógeno, 57,4 partes de cloruro de alilo procediendo de modo que la mezcla reaccional hierva moderadamente a unos 55° C. Obtenida la conversión del 90 %, se separa por filtración el 1-alo-xi-2,4,6-trihidroximetil-3,5-diclorobenceno sólido y se le lava consecutivamente con un poco de agua. Se disuelve en 694 partes de epiclorohidrina el granulado húmedo de agua
5. (174 partes), se añaden 5 partes de una solución acuosa de cloruro de tetrametilamonio al 50%, se establece una presión de 90 Torr aproximadamente y se deshidrata mediante destilación acootrópica. Entre tanto se introducen, con la mezcla reaccional a temperatura de 55 a 58° C y en el curso de 2 horas, 132 partes de lejía sódica acuosa al 50 %. Se deshidrata acootrópicamente por completo en el curso de una hora y luego se enfría hasta la temperatura del ambiente. Se separa por filtración la sal común, se sacude la preparación con solución acuosa de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  al 10%, se decanta y se destila en vacío la epiclorohidrina excedente. Se obtienen 191 partes (82,8 % de la teoría) de una resina fluida, de color pardo claro, con un contenido de epóxido de 5,63 equivalentes por kg (86,5 % de la teoría), un contenido de cloro 16,9 % y una viscosidad de 20.000 centipoises a 25° C.
- 10.
- 15.
- 20.

25.

EJEMPLO 8

Eter diglicídico de 1-alo-xi-2,6-dihidroximetil-4-dodecil-benceno.

Se calientan conjuntamente a 50° C 90 g de 4-dodecilfenol y 103 g de solución acuosa de formaldehído al 30%,



- se diluye con 200 g de agua y se trata con 27,5 g de solución acuosa de hidróxido sódico al 50%, con lo que se inicia una reacción débilmente exotérmica. Se mantiene a 50° C por un total de 12 horas la solución límpida y viscosa, se añaden luego 26,3 g de cloruro de alilo y se agita la mezcla por 4 horas en un ligero reflujo, con lo que la temperatura sube de 45° C a 55° C. Se añaden entonces 477 g de epíclorohidrina. Después de breve agitación, se deja reposar por unos minutos y luego se decanta la fase superior acuosa. Se trata la solución de epíclorohidrina con 5 g de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y a continuación se deshidrata mediante destilación azeotrópica en circuito por medio de un separador de agua. La reacción con 91 g de lejía sódica acuosa al 50% y la elaboración final se efectúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 140 g (74 % de la teoría) de resina muy viscosa, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 3,4 equivalentes por kg (64 % de la teoría), un contenido de cloro (según Wurzschnitt) de 1,0 %, un contenido de cloro hidrolizable de 0,3 %, una viscosidad (según Höppler) de 60.000 centipoises a 25° C y un índice colorimétrico (según Gardner-Holdt) de 10.
5. Se añaden luego 26,3 g de cloruro de alilo y se agita la mezcla por 4 horas en un ligero reflujo, con lo que la temperatura sube de 45° C a 55° C. Se añaden entonces 477 g de epíclorohidrina. Después de breve agitación, se deja reposar por unos minutos y luego se decanta la fase superior acuosa. Se trata la solución de epíclorohidrina con 5 g de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y a continuación se deshidrata mediante destilación azeotrópica en circuito por medio de un separador de agua. La reacción con 91 g de lejía sódica acuosa al 50% y la elaboración final se efectúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 140 g (74 % de la teoría) de resina muy viscosa, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 3,4 equivalentes por kg (64 % de la teoría), un contenido de cloro (según Wurzschnitt) de 1,0 %, un contenido de cloro hidrolizable de 0,3 %, una viscosidad (según Höppler) de 60.000 centipoises a 25° C y un índice colorimétrico (según Gardner-Holdt) de 10.
10. Se trata la solución de epíclorohidrina con 5 g de una solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y a continuación se deshidrata mediante destilación azeotrópica en circuito por medio de un separador de agua. La reacción con 91 g de lejía sódica acuosa al 50% y la elaboración final se efectúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 140 g (74 % de la teoría) de resina muy viscosa, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 3,4 equivalentes por kg (64 % de la teoría), un contenido de cloro (según Wurzschnitt) de 1,0 %, un contenido de cloro hidrolizable de 0,3 %, una viscosidad (según Höppler) de 60.000 centipoises a 25° C y un índice colorimétrico (según Gardner-Holdt) de 10.
15. Se efectúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 140 g (74 % de la teoría) de resina muy viscosa, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 3,4 equivalentes por kg (64 % de la teoría), un contenido de cloro (según Wurzschnitt) de 1,0 %, un contenido de cloro hidrolizable de 0,3 %, una viscosidad (según Höppler) de 60.000 centipoises a 25° C y un índice colorimétrico (según Gardner-Holdt) de 10.
20. Se efectúan de la misma manera que en el Ejemplo 1. Se obtienen 140 g (74 % de la teoría) de resina muy viscosa, de color pardo oscuro, con un contenido de epóxido de 3,4 equivalentes por kg (64 % de la teoría), un contenido de cloro (según Wurzschnitt) de 1,0 %, un contenido de cloro hidrolizable de 0,3 %, una viscosidad (según Höppler) de 60.000 centipoises a 25° C y un índice colorimétrico (según Gardner-Holdt) de 10.

#### EJEMPLOS DE EMPLEO

##### EJEMPLO 1

25. a) Se mezclaron con 64,7 partes de peso de anhídrido ftálico 100 partes en peso del éter 2,4,6-triglicidiloxi-metil-fenil-alílico preparado según el ejemplo 1. Para eliminar las burbujas de aire, se sometió la mezcla a breve tratamiento en vacío, con calentamiento, y a continuación se la coló



en moldes de aluminio que median 14 x 4 x 12 cm y se la endureció a 120° C durante 48 horas. De las piezas de moldeo obtenidas, duras y limpiadas, se hicieron probetas para determinar las propiedades mecánicas. Estas probetas presentaron las propiedades siguientes :

- |     |  |                           |
|-----|--|---------------------------|
| 5.  | Resistencia a la flexión (VSM 77 103)  | 1026 kg/cm <sup>2</sup>   |
|     | Tenacidad al impacto (VSM 77 105)  | 4,94 cmkg/cm <sup>2</sup> |
|     | Estabilidad de la forma en caliente<br>según Martens (DIN 53 458)  | 87° C                     |
| 10. | Absorción de agua (1 hora a 100°C)   | 0,38 %                    |
|     | b) Empleando como endurecedor 30,9 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de las 64,7 partes en peso de anhídrido ftálico empleadas en a) de este Ejemplo I y una temperatura de endurecimiento de 140° C, durante 6 |                           |
| 15. | horas, se midieron en las probetas obtenidas las propiedades siguientes :  |                           |
|     | Resistencia a la flexión (VSM 77 103)  | 899 kg/cm <sup>2</sup>    |
|     | Tenacidad al impacto (VSM 77 105)  | 8,38 cmkg/cm <sup>2</sup> |
|     | Estabilidad de la forma en caliente<br>según Martens (DIN 53 458)  | 107°C                     |
| 20. | Absorción de agua (1 hora a 100° C)  | 0,48 %                    |
|     | c) Empleando como endurecedor 25,8 partes en peso de di-N,N'-(2'-hidroxietil)-trietilentetramina en lugar de las 64,7 partes en peso de anhídrido ftálico empleadas en a)  |                           |
| 25. | de este Ejemplo I y una temperatura de endurecimiento de 40° C durante 24 horas, se midieron en las probetas resultantes las propiedades siguientes :  |                           |
|     | Resistencia a la flexión (VSM 77 103)  | 991 kg/cm <sup>2</sup>    |
|     | Tenacidad al impacto (VSM 77 105)  | 5,68 cmkg/cm <sup>2</sup> |



Estabilidad de la forma en caliente

según Martens (DIN 53 458) 60<sup>o</sup> C

Absorción de agua (1 hora a 100<sup>o</sup>C) 2,0 %

EJEMPLO II

5. a) Se mezclaron con 55,8 partes en peso de anhídrido ftálico 100 partes en peso del 1-aloxi-2,6-diglicidiloxi-metil-4-torcibutilbenceno preparado según el Ejemplo 2. Para eliminar las burbujas de aire, se sometió la mezcla a breve tratamiento en vacío, con calentamiento, y a continuación se la coló en moldes de aluminio que medían 14 x 4 x 12 cm y se la endureció a 120<sup>o</sup> C durante 48 horas. De las piezas de molde obtenidas, duras y limpiadas, se hicieron probetas para determinar las propiedades mecánicas .

Estas probetas, presentaron las propiedades si -

15. guientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) 827 kg/cm<sup>2</sup>

Tenacidad al impacto (VSM 77 105) 5,89 cmkg/cm<sup>2</sup>

Estabilidad de la forma en caliente

según Martens (DIN 53 458) 63<sup>o</sup> C

20. Absorción de agua (1 hora a 100<sup>o</sup>C) 0,60 %

- b) Empleando como endurecedor 23,3 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de las 55,8 partes en peso de anhídrido ftálico empleadas en a) de este ejemplo II y una temperatura de endurecimiento de 140<sup>o</sup> C durante 6 horas, se midieron en las probetas obtenidas las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) 100 kg/cm<sup>2</sup>

Tenacidad al impacto (VSM 77 105) 5,71 cmkg/cm<sup>2</sup>

Estabilidad de la forma en caliente



según Martens (DIN 53 458) 70<sup>o</sup> C

Absorción de agua (1 hora a 100<sup>o</sup> C) 0,82 %

c) Empleando como endurecedor 22,9 partes en peso de di-N,N'-(2'-hidroxi-etil)-trietilontetromina en lugar de las 55,8 partes en peso de anhídrido ftálico empleadas en a) de este Ejemplo II y una temperatura de endurecimiento de 40<sup>o</sup>C durante 24 horas, se midieron en las probetas resultantes las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) 1002 kg/cm<sup>2</sup>

10. Tenacidad al impacto (VSM 77 105) 4,42 cmkg/cm<sup>2</sup>

Estabilidad de la forma en caliente

según Martens (DIN 53 458) 44<sup>o</sup> C

Absorción de agua (1 hora a 100<sup>o</sup> C) 1,91 %

EJEMPLO III

15. a) Se mezclaron con 59,1 partes en peso de anhídrido ftálico 100 partes en peso del 1-aloxi-2,6-diglicidiloximetil-4-bromobenzeno preparado según el Ejemplo 3. Para eliminar las burbujas de aire, se sometió la mezcla brevemente a tratamiento en vacío, con calentamiento, y a continuación se la coló en moldes de aluminio que medían 14 x 4 x 12 cm y se la endureció a 120<sup>o</sup> C durante 48 horas. De las piezas de moldeo resultantes, limpiadas y duras, se formaron probetas para determinar las propiedades mecánicas.

25. Las probetas presentaron las propiedades siguientes :

Resistencia a la flexión (VSM 77 103) 299 kg/cm<sup>2</sup>

Tenacidad al impacto (VSM 77 105) 3,67 cmkg/cm<sup>2</sup>

Combustibilidad (grado) 1

Absorción de agua (1 hora a 160<sup>o</sup>C) 1,07 %



b) Empleando como endurecedor 21,2 partes en peso de di-N,N'-(2'-hidroxi-etil)-trioctilontetramina en lugar de las 59,1 partes en peso de anhídrido ftálico empleadas en a) de este Ejemplo III y una temperatura de endurecimiento de 40° C durante 24 horas, se midieron en las probetas obtenidas las propiedades siguientes :

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	299 kg/cm <sup>2</sup>
	Tenacidad al impacto (VSM 77 105)	3,67 cmkg/cm <sup>2</sup>
	Combustibilidad (grado)	1
10.	Absorción de agua (1 hora a 100° C)	1,07 %

EJEMPLO IV

a) Se mezclaron con 80,8 partes en peso de anhídrido ftálico 100 partes en peso del 2,4,6-triglicidiloximetilani sol preparado según el ejemplo 5. Para eliminar las burbujas de aire, se sometió la mezcla a breve tratamiento en vacío, con calentamiento, y a continuación se la coló en moldes de aluminio que medían 14 x 4 x 12 cm y se la endureció a 120° C durante 48 horas. De las piezas de moldeo obtenidas, limpiadas y duras, se formaron probetas para determinar las propiedades mecánicas.

Las probetas presentaron las propiedades siguientes :

	Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	1753 kg/cm <sup>2</sup>
	Tenacidad al impacto (VSM 77 105)	13,25 cmkg/cm <sup>2</sup>
25.	Estabilidad de la forma en caliente	
	según Martens (DIN 53 458)	117° C
	Absorción de agua (1 hora a 100° C)	0,32 %

b) Empleando como endurecedor 31,7 partes en peso de 4,4'-diaminodifenilmetano en lugar de las 80,8 partes en





mina técnica (mezcla isomérica de 1,6-diamino-2,2,4-trimotil-hexano y 1,6-diamino-2,4,4-trimotil-hexano) se intro-  
dujeron 77 partes en peso de un éter poliglicidílico líqui-  
do a la temperatura del ambiente, preparado por condensa-

5. ción de bisfenol A con epiclorohidrina en presencia de ál-  
cali y que tiene un contenido de epóxido de 5,2 equivalen-  
tos epoxídicos por kg y una viscosidad de 12.000 a 16.000  
centipoises a 25° C (= Eter poliglicidílico A). Se calen-

10. tó hasta el inicio de la reacción exotérmica, y por el ca-  
lor de la reacción la temperatura subió hasta 110-120°C.  
Después del enfriamiento hasta unos 100° C, se introdujo-  
ron, agitando, 39 partes en peso de fenol, como acelerador.

Se obtuvieron como producto 274 partes en peso de un aduc-  
to flúido, almacenable.

15.

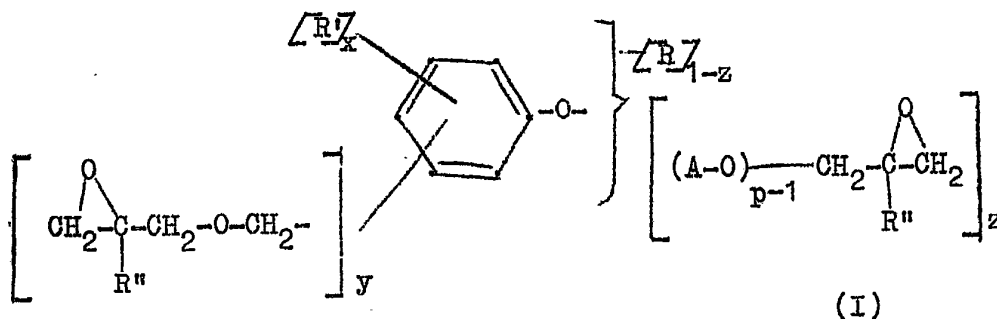
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se decla-  
ran nuevas y de propia invención las siguientes reivindica-  
ciones con prioridad de la patente suiza núm. 17483/69 del  
24 de noviembre de 1969 y nº 14955/70 del 9 de octubre  
de 1970.

20.

1.- Procedimiento para la preparación de nue-  
vos éteres poliglicidílicos de la fórmula

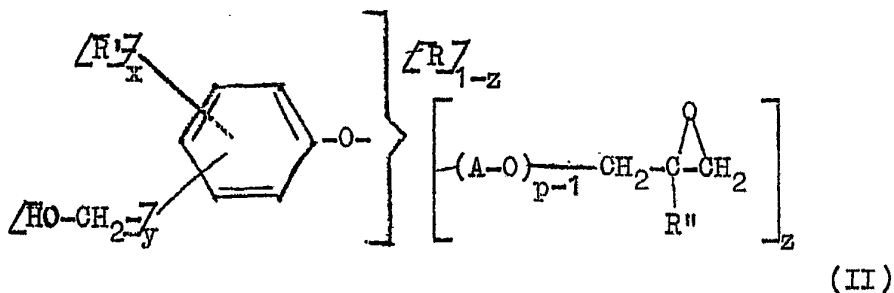
25.





en la que

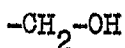
- R significa un radical alquílico, alquénflico, hidroxialquílico o haloalquílico con 1 a 20 átomos de carbono;
5. R' representa un átomo de hidrógeno, de cloro de bromo o un radical alquílico o alquénflico con 1 a 20 átomos de carbono;
- R'' significa un átomo de hidrógeno o el grupo metílico;
10. A representa un radical alquilénico con 2 a 12 átomos de carbono;
- x significa el número 1 ó 2;
- z significa el número 0 ó 1;
- p significa un número entero por valor de 1 a lo menos y preferentemente de 1, 2 ó 3; y la suma
15. (y + z) es un número entero por valor de 2 a lo menos y de 4 a lo sumo, además de que el grupo o los grupos de la fórmula
20. 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{R}'' \end{array}$$
- se hallan en posición orto y/o para respecto al grupo de éter fenólico,
25. caracterizado por condensarse un éter hidroximetil-fenólico de la fórmula



on la que los símbolos

R, R', R'', x, y, z y p tienen el mismo significado que en la fórmula (I) y el grupo o los grupos

10.



se hallan en posición orto y/o para respecto al grupo de óter fenólico,

15.

on presencia de hidróxido de metal alcalino, con un exceso estequiométrico de epiclorohidrina o de betametil-epiclorohidrina y por excluirse de la mezcla reaccional, mediante destilación azeotrópica, el agua que se halla en ella o que se va formando en ella.

20.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por incluirse, por equivalente de OH del éter hidroximetilfenólico de la fórmula (II), de 2 a 10 moles de epiclorohidrina.

25.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por emplearse, en calidad de hidróxido de metal alcalino, el hidróxido sódico.

4.- Procedimiento para la preparación de nuevos éteres poliglicidílicos.

Según se describe y reivindica en la presente me





moria descriptiva que consta de 31 hojas foliadas y escri -  
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 23 Noviembre 1970

p.a.

MLA.