

CAS 6909/E

386181



386181

SECCION TECNICA
 CLASIFICACION I. P. C.
 CLASE C07
 SUBCLASE D

CERTIFICADO

DE

ADICION

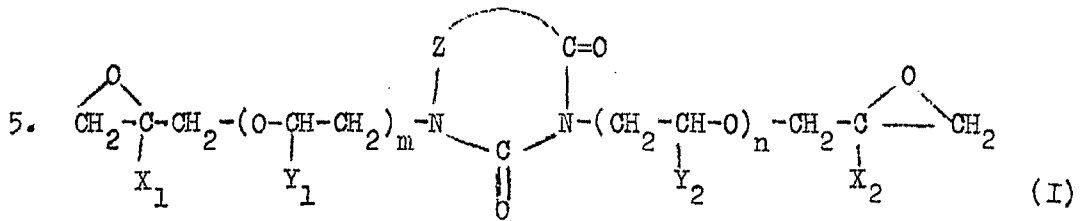
por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N°
 373.376, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ETERES
 DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza GIBA SOCIETE
 ANONYME, residente en BASILEA (Suiza)

= . . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de la patente principal

(solicitud n° 373.376) son nuevos compuestos diglicidí-
 licos de la fórmula general





386¹81

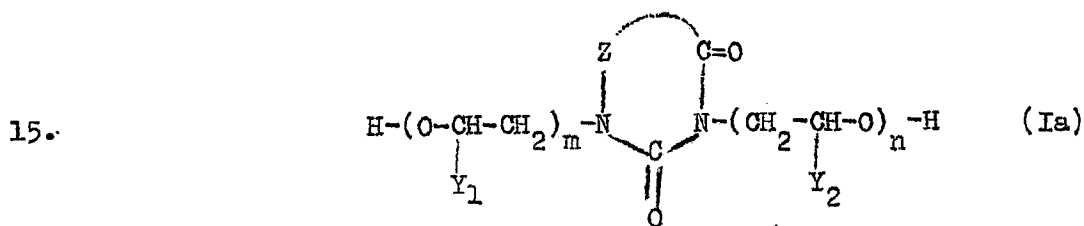
en la que

X_1, X_2, Y_1 e Y_2 significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo metílico,

5. Z significa un radical bivalente, desprovisto de nitrógeno, que es necesario para completar un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, insustituído o sustituido;

10. m y n representan cada uno un número entero por valor de 0 a 30, y preferentemente de 0 a 4, y la suma de m y n importa a lo menos 1.

Los compuestos de la fórmula I se preparan haciendo reaccionar de manera ya conocida compuestos de la fórmula general



en la que

Y_1, Y_2, Z, m y n tienen el mismo significado que en la fórmula (I),

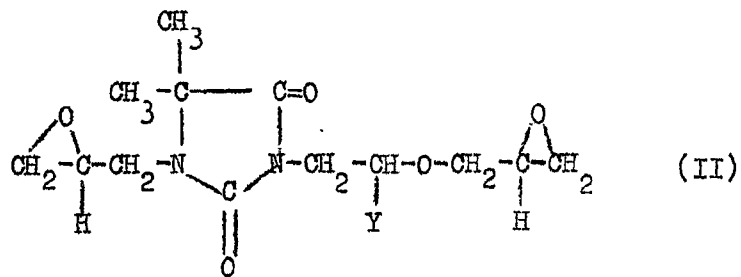
20. en una sola etapa o en varias etapas, con una epihalogenhidrina o una beta-metilepihalogenhidrina, como, por ejemplo, la epiclorohidrina, la beta-metilepiclorohidrina o la epibromohidrina.

386181



5. Se ha descubierto ahora que los ureidos 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-alquil)-cíclicos siguientes, no descritos en la patente principal, a saber, la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxietil)-5,5-dimetil-hidantoína y la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-propil)-5,5-dimetil-hidantoína, se distinguen especialmente en que los cuerpos de moldeo obtenidos de ellos por endurecimiento, y más particularmente por endurecimiento con anhídridos, muestran, en la comparación con los compuestos descritos específicamente en los ejemplos de la patente principal, estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458) considerablemente mayor, junto con propiedades de resistencia mecánica y propiedades eléctricas igualmente buenas.

10. El invento se refiere por tanto a los compuestos de la fórmula



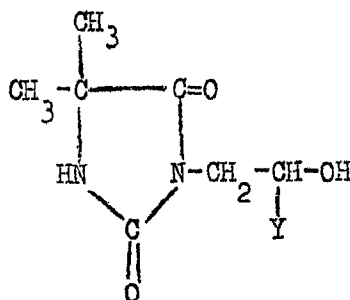
20. en la que Y significa en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo metílico.

386181



Estos compuestos se preparan, según el invento, haciendo reaccionar de manera conocida, en una o varias etapas, mono-alcoholes de la fórmula

5.



en la que

10.

Y tiene el mismo significado que en la fórmula (II),

con una epihalohidrina, de preferencia la epiclorohidrina.

15.

En el procedimiento de una sola etapa, la reacción de la epihalohidrina con un compuesto de la fórmula (III) se efectúa en presencia de álcali, en concepto del cual se emplea preferentemente el hidróxido sódico o potásico. En el procedimiento de dos etapas, que es el empleado con preferencia, se condensa en la primera etapa el compuesto de la fórmula (III) con una epihalohidrina, en presencia de

20.

catalizadores ácidos o básicos (como, preferentemente, el cloruro de tetraetilamonio), para formar un compuesto halohidrírico, y a continuación, en una segunda etapa, se deshidrohalogena éste por medio de álcali (como el hidróxido

386 181



potásico o el sódico), para formar el éter glicidílico.

Los compuestos glicidílicos de la fórmula (II) conformes con este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos poliepoxicídicos y por lo tanto se pueden reticular o respectivamente endurecer por adición de tales endurecedores, lo mismo que otros compuestos epoxídicos o resinas epoxídicas polifuncionales. En calidad de tales endurecedores entran en cuenta particularmente los anhídridos policarboxílicos (como, por ejemplo, el anhídrido hexahidroftálico o el anhídrido ftálico) y las poliamidas (como, por ejemplo, la trietilentetramina o la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina.

Las mezclas endurecibles de resina epoxídica hallan utilización sobre todo en los campos de la protección de las superficies, de la electrotecnia, de los procedimientos de laminación y de la arquitectura.

En los ejemplos que siguen, mientras 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.

En la determinación de las propiedades mecánicas y eléctricas de las mezclas endurecibles que se describen en los ejemplos que siguen se prepararon, para comprobar la resistencia a la flexión, el doblamiento, la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua, placas de

386181 -4



92 x 41 x 12 mm. Las probetas (60 x 10 x 4 mm) para determinar la absorción de agua y para el ensayo de flexión y de flexión por impacto (VSM 77 103 y respectivamente VSM 77 105) se hicieron a base de las placas.

5. Para determinar la estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458) se colaron en cada caso probetas que medían 120 x 15 x 10 mm.

- Para comprobar la resistencia al arco voltaico y la resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) se colaron placas que medían 120 x 120 x 4 mm.
- 10.

Síntesis de las materias de partida

Ejemplo A

3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína

15. 1) Se agita a 50° C una solución de 896 g (7 moles) de 5,5-dimetilhidantoína y 5,92 g de cloruro de litio en 900 cc de dimetilformamida. En el curso de una hora se instilan, con ligera agitación, 458 g (7,7 moles) de óxido de propeno. Después de la instilación, se agita a 55° C por 3 horas y a continuación se lleva el baño calefactor hasta 100° C. La reacción es ligeramente exotérmica y el contenido del matraz se calienta hasta 112° C. Al cabo de
- 20.

386181



- una hora la exotermia ha remitido y con ello finaliza la reacción. Se filtra la solución y, cuando se ha enfriado hasta la temperatura del ambiente, se la ajusta a pH 7 con unos 15 cc de ácido sulfúrico al 20 %. Se recupera la dimetilformamida por destilación en vacío de chorro de agua y a continuación se aísla el producto por secado a 95° C y 0,1 Torr. Se obtienen 1305 g (100 % de la teoría) de una masa cristalina con color de cáscara de huevo. Para la purificación, puede recristalizarse el producto en acetona.
- 5.
10. Con un rendimiento puro del 80 % aproximadamente, se obtiene un producto cristalino e incoloro, con punto de fusión de 83-84,5° C.

El análisis elemental da:

	<u>hallado:</u>	<u>calculado:</u>
15.	14,93 % de N	15,04 % de N
	7,59 % de H	7,58 % de H

El peso molecular se determina osmométricamente como de $M = 186$. Del espectro de masas se deduce igualmente $M = 186$. El peso molecular teórico es de 186,21.

20. El espectro infrarrojo muestra, junto a las absorciones conocidas para la dimetilhidantoína, principalmente las bandas siguientes: 3495 cm^{-1} (pico): O-H y 3250 cm^{-1} (pico): N-H.

El espectro de resonancia de los protones (60 McH-

386181



5. 2) Se calienta a 120° C y agitanco, durante tres horas, una mezcla de 256 g de 5,5-dimetilhidantoína, 159 g de carbonato potásico, 208 g de 1-cloro-2-hidroxi-propano (propilenclorohidrina) y 500 cc de dimetilformamida. Se desarrolla una intensa corriente de CO₂. A continuación se agita a 130° C por tres horas todavía, se enfría la preparación hasta la temperatura del ambiente, se separa por filtración el material inorgánico y se aísla la substancia por destilación de la dimetilformamida en vacío de chorro de agua.
10. Se obtienen 240 g de una masa cristalina incolora (lo que corresponde al 65 % de la teoría).

15. El producto puede purificarse por recristalización en acetona. Los análisis y los espectros demuestran que el producto es idéntico al preparado hecho según el Ejemplo A, 1).

20. 3) Se agita a 165° C, hasta obtener una fusión límpida y homogénea, una mezcla de 320 g de la 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo A, 1) (punto de fusión = 86,87° C), 1281 g (10 moles) de 5,5-dimetilhidantoína y 20 g de cloruro de litio. En el curso de 70 minutos se instilan en la fusión, agitando ligeramente, 640 g (11 moles) de óxido de propeno. Con ello la temperatura desciende gradualmente hasta 150° C. A los 10 minutos ya no se advierte más óxido de propeno en el refrigerador
25. de reflujo. La reacción está prácticamente terminada; no obs-

- 11 -
386181



5. tante, se la deja proseguir a 150° C por 15 minutos toda-
vía. A continuación se extraen por agitación a 145° C y
30 Torr vestigios de productos secundarios de fácil volati-
lidad y el exceso de óxido de propeno. Luego se descarga el
producto listo, en forma de fusión, sobre chapas, para que
se enfríe.

10. Con 100 % de rendimiento (2,187 kg), se obtiene un
producto de color débilmente amarillo, que cristaliza des-
pacio y cuyo espectro de resonancia magnética de protones
es idéntico al que se tomó del producto preparado según el
Ejemplo A, 1).

15. Se recristaliza en 1000 cc de acetona 1 kg de la
3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína bruta y, sin
elaboración de las aguas madres, se obtienen 798 g (lo que
corresponde al 79,8 % de la teoría) de un cristalizado in-
coloro, que funde a 84-85° C. Este producto es 3-(2'-hidro-
xi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína pura.

20. 4) Se agita a 195° C una mezcla de 256,2 g (2 moles)
de 5,5-dimetilhidantoína y 3 g de cloruro potásico. En
esta fusión se instilan en el curso de 40 minutos 128 g
(2,2 moles) de óxido de propeno, lo que hace que la tempe-
ratura de la reacción descienda a 75° C con una temperatura
del baño de 170° C. A continuación se aumenta la temperatu-
ra hasta 150° C en el curso de 120 minutos, con lo cual de-
25. saparece por reacción la mayor parte del óxido de propeno.

386181



La reacción ulterior y la elaboración del producto se efectúan como en el Ejemplo A, 3). Se obtienen 368,5 g de fusión bruta de 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína (98,9 % de la teoría).

5.

Ejemplo B

Preparación de 3-(2'-hidroxi-etil)-5,5-dimetilhidantoína

10. A una solución de 1281 g (10 moles) de 5,5-dimetilhidantoína y 5 g de cloruro de litio en 1200 cc de dimetilformamida se añade a 5° C una solución de 529 g (12 moles) de óxido de etileno en 750 cc de dimetilformamida. Se calienta esta mezcla a 45-50° C en el curso de una hora y se la agita por dos horas a unos 50° C.

15. A continuación se aumenta la temperatura hasta 60° C por 10 horas todavía. Terminada la reacción, se procede al tratamiento y la elaboración final que se han descrito en el Ejemplo A, 1). Se obtienen 1688 g de una masa cristalina blanca (lo que corresponde al 98,0 % de la teoría).

20. Para la purificación, puede recristalizarse en acetona. La substancia purificada funde a 70-72° C.



386181

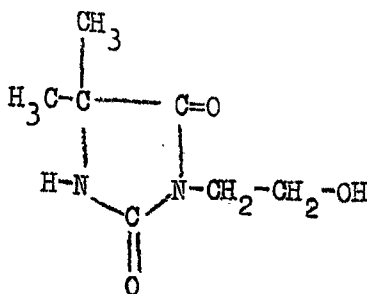
El análisis elemental da:

	<u>Hallado:</u>	<u>calculado:</u>
	48,4 % de C	48,8 % de C
	7,0 % de H	7,0 % de H
5.	16,1 % de N	16,3 % de N

El espectro infrarrojo muestra la absorción de OH en 3390 cm^{-1} ; el grupo N-H absorbe en 3200 cm^{-1} . Otras bandas importantes aparecen en 1695 y 1770 cm^{-1} (carbonilo) y en 1047 y 1059 cm^{-1} .

10. El espectro de resonancia magnética de los protones muestra igualmente, por la coincidencia de la integración con el número de protones existentes en teoría, que la nueva sustancia tiene la estructura siguiente:

15.



386181



Ejemplos de preparación

=====

Ejemplo 1

- Se agita a 90° C durante 1 1/2 horas una mezcla de 186,2 g (1 mol) de la 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo A, 1), 5,0 g de cloruro de tetraetilamonio y 925 g de epoclorohidrina. Luego se instilan a 60° C y 60-90 Torr 208 g de lejía sódica acuosa al 50 %, en el curso de dos horas, mientras se elimina constantemente de la preparación, por destilación azeotrópica en circuito, el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después de la adición de lejía, se separa por completo el resto del agua en el curso de unos 15 minutos y se separa por filtración la sal común originada durante la reacción. Se lava con 100 cc de epoclorohidrina el residuo salino; las soluciones de epoclorohidrina, reunidas, se enfrían hasta la temperatura del ambiente y, para eliminar los vestigios de alcali y de sal, se sacuden con 150 cc de agua. Después de separar la fase acuosa, se concentra la capa orgánica en el evaporador giratorio, a 60° C y en vacío de chorro de agua. A continuación se eliminan a 65° C y 0,1 Torr los vestigios de porciones fácilmente volátiles.

Se obtienen 298,2 g de una resina epoxídica de color

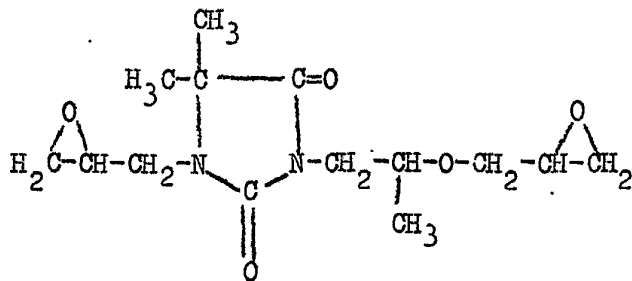
386181



amarillo claro y viscosidad baja, con 6,38 equivalentes epoxídicos por kg (95,5 % de la teoría). El contenido total de cloro de este compuesto N-glicidil-O-glicidílico es de 0,8 %.

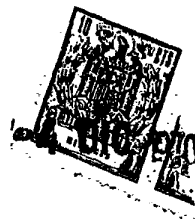
5. El producto es destilable; a 0,1 Torr, hierve a 177-178° C.

10. El contenido total de cloro del producto destilado es inferior al 0,3 % de la teoría. El producto contiene 26,8 % de oxígeno (en teoría, 27,7 %). El peso molecular determinado osmométricamente es de 292, mientras el espectro de masas da un peso molecular de 298 (en teoría, 298,3). El espectro infrarrojo demuestra que no existen ya absorciones de -OH ni de -NH, pero en cambio se observan intensas absorciones de C-O-C. El espectro H-NMR concuerda asimismo con la estructura siguiente:
- 15.



20.

386181



Ejemplo 2

Se mezclan 344,4 g (2 moles) de la 3-(2'-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo B con 9,95 g de cloruro de tetraetilamonio y 3700 g de epíclorohidrina y se agita la mezcla a 90° C durante 1 1/2 horas.

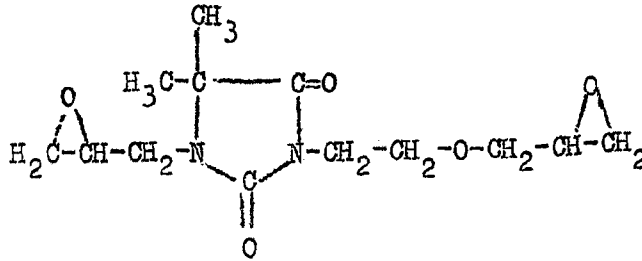
La deshidrohalogenación se efectúa exactamente igual que en el Ejemplo 1, con 416 g de lejía sódica acuosa al 50 %. La elaboración final se efectúa asimismo como en el Ejemplo 1.

10. Se obtienen 568 g (100 % de la teoría) de una resina de color amarillo claro, poco viscosa y de transparencia límpida, que presenta 6,77 equivalentes epoxídicos por kg (96,2 % de la teoría); el contenido total de cloro asciende al 1,5 % de la teoría.

15. El espectro infrarrojo muestra, entre otros aspectos por la ausencia de las frecuencias para las oscilaciones de N-H y O-H y por la presencia de las frecuencias para la absorción de C-O-C, que la reacción ha transcurrido de la manera deseada. La nueva resina epoxídica tiene por lo tanto la estructura siguiente:

20.

386181



5. Ejemplos de empleo



Ejemplo I

- A 45° C, se mezclan 107,5 partes de la resina epoxídica bruta preparada según el Ejemplo 1, de 6,38 equivalentes epoxídicos por kg, con 87,7 partes de anhídrido hexahidroftálico, para formar una solución de color amarillo claro, poco viscosa y de transparencia límpida. Se cuele esta mezcla en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared, caldeados previamente a 80° C, y se procede al endurecimiento en 2 horas a 80° C, 3 horas a 120° C y 15 horas a 150° C.

El tiempo de gelificación determinado en una muestra de 50 g con el Tecam Gelation Timer a 80° C es de 178 minutos.

Las probetas retiradas de los moldes anteriores

386181



muestran las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	14,40 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77103)	12,3 mm
	Resistencia a la tracción (DIN 53455)	4,90 kp/mm ²
5.	Alargamiento en la rotura (DIN 53455)	2,2 %
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458)	86°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,58 %
	Constante de dielectricidad	
10.	ε a 25° C	3,60
	a 90° C	3,70
	Factor de pérdida dieléctrica tg δ (50 Hz)	
	a 25° C	0,0072
	a 90° C	0,0050
15.	Resistencia específica de peso a 25°C	9,10 ¹⁶ Ω.cm

Ejemplo II

Se mezclan íntimamente a la temperatura ordinaria 87,0 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo I, de 6,38 equivalentes epoxídicos por kg, con 13,3 partes de trietilentetramina y se cuela la mezcla en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared y 4 mm de espesor de capa. El endurecimiento se efectúa en 24 horas a 40° C y 5 horas a 100° C. Los cuerpos de moldeo así obtenidos,



386181

de color amarillo pálido y de transparencia límpida, presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	13,78 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77103)	14,8 mm
5.	Resistencia a la flexión por impacto	
	VSM 77105	16,50 cm.kp/cm ²

Ejemplo III

10. A 120° C, se mezclan 193,3 partes de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 1, de 6,38 equivalentes epoxídicos por kg, con 159,3 partes de anhídrido ftálico, para formar una solución homogénea. Se cuele esta solución en moldes de aluminio de 4 mm de espesor de pared, caldeados previamente a 120° C, y se endurece en 3 horas a 120° C y 14 horas a 150° C. Las piezas de colada que así

15. se obtienen, de transparencia límpida, presentan las propiedades mecánicas y eléctricas siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	18,24 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77103)	4,6 mm
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens DIN 53 458	110° C
20.	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,73 %
	Resistencia a la tracción (DIN 53455)	8,10 kp/mm ²
	Alargamiento en la rotura (DIN 53455)	2,6 %

386181



	Resistencia a las corrientes de fuga	
	(VDE), grado	KA 3c
	Tensión disruptiva (índice momentáneo)	195 KV/cm
	Constante de dielectricidad ϵ a 110° C	3,70
5.	Factor de pérdida dieléctrica $\text{tg } \delta$	
	(50 Hz)	
	a 25° C	0,005
	a 100° C	0,0095
	Resistencia específica de paso a 23° C	$3.5 \cdot 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

10.

Ejemplo IV

A 50° C, se mezclan 147,5 partes de la 1-glicidil-3-(2-glicidiloxi-etil)-5,5-dimetilhidantoina preparada según el Ejemplo 2, de un contenido de epóxido de 6,77 equivalentes por kg, con 131,5 partes de anhídrido hexahidroftálico y se cuele esta mezcla en los moldes de aluminio que se han descrito antes. Se endurece la mezcla en 2 horas a 80° y 14 horas a 140° C y se obtienen cuerpos de moldeo de transparencia límpida y con las propiedades siguientes:

20.	Resistencia a la flexión (VSM)	16,0 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM)	10,2 mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	23,5 cm.kp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	105° C

386181



Ejemplo V

161,3 partes de una resina epoxídica técnica de 6,20 equivalentes epoxídicos por kg, preparada de manera análoga a la del Ejemplo I, se mezclan con 144,98 partes de anhídrido hexahidroftálico y 9 partes de una mezcla aceleradora a base de 5 % de 1-metilimidazol y 95 % de una solución de 0,82 % de sodio metálico en 2,4-dihidroxi-3-hidroximetilpentano y se endurece la mezcla como en el Ejemplo I, en 4 horas a 80° C y 16 horas a 140° C. Los cuerpos de moldeo así obtenidos presentan las propiedades siguientes:

10.	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	16,5	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77103)	10,0	mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	28,0	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	98	°C
15.	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,4	%

Ejemplo VI

Se mezclan intensamente 100 partes de la resina epoxídica empleada en el Ejemplo V con 95 partes de anhídrido hexahidroftálico, 6 partes de la mezcla acelerada descrita en el Ejemplo V y 400 partes de cuarzo en polvo y se endurece en 16 horas a 140° C. Se obtienen cuerpos de moldeo que, a pesar de la altísima proporción de materia de relleno

386181



(66,6 %), muestran índices mecánicos excelentes. Los cuerpos de moldeo tienen las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	13	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM 77103)	1,5	mm
5.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	7,0	cmkp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	115	°C
	Absorción de agua (4 días a 20° C)	0,1	%

386181



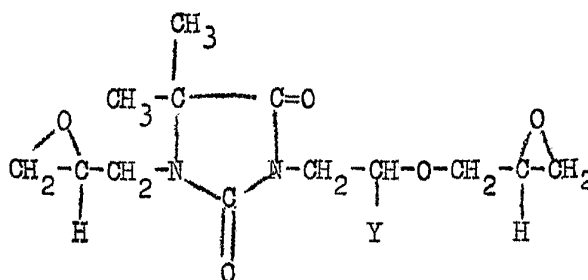
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto de la presente invención se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núms. 18201/69 del 5 de Diciembre de 1.969 y 15107/70 del 13 de Octubre de 1.970.

5.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376 por procedimiento para preparación de éteres diglicidílicos de la fórmula

10.

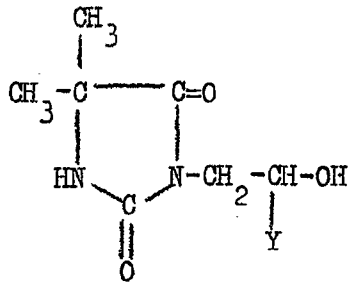



en la que

15.

Y significa en cada caso un átomo de hidrógeno o un grupo metílico, caracterizadas por hacerse reaccionar de manera conocida un monoalcohol de la fórmula

386181



5. en la que
- Y tiene el mismo significado que antes, en una sola etapa o en varias etapas, con una epihalohidrina.
2. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por emplearse, en calidad de epihalohidrina, la epiclorohidrina.
10. 3. Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas por efectuarse en presencia de un catalizador la reacción de la epihalohidrina con el monoalcohol.
15. 4. Mejoras según la reivindicación 3, caracterizadas por emplearse, en calidad de catalizador, el cloruro de tetraetilamonio.
5. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por emplearse, en calidad de alcohol, la
20. 3-(2'-hidroxietil)-5,5-dimetilhidantoina.
- 

386181



6. Mejoras según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas por emplearse, en calidad de alcohol, la 3-(2'-hidroxi-n-propil)-5,5-dimetilhidantoina.

5. 7. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por Procedimiento para la preparación de éteres diglicídíflicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 25 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 4 de Diciembre de 1.970

p.a.

JAIME ISERN

~~C. P.~~

Revista de la O.M. 1970/12