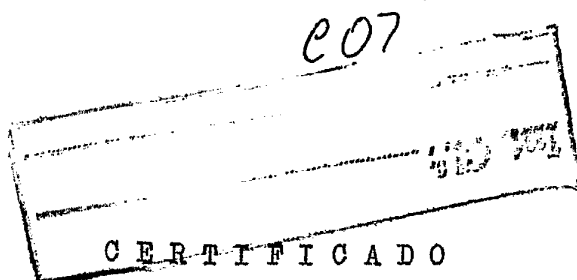


CAS 6949/1+2/E



CERTIFICADO

DE

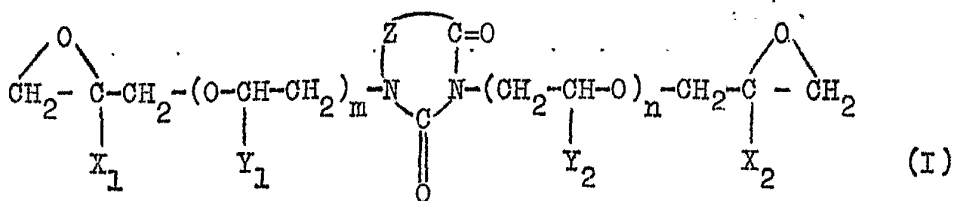
ADICION

por "Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS ETHERES DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza)

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de la patente principal nº 373.376 son nuevos compuestos diglicídicos de la fórmula general:



5.

en la que

X₁, X₂, Y₁ e Y₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo;

Z significa un radical bivalente sin nitrógeno-

no, necesario para completar un anillo hetero-

10.

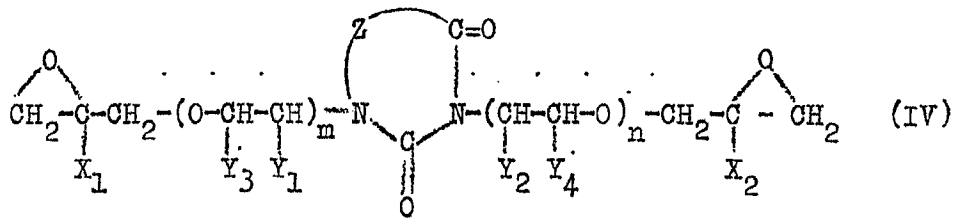


Z tiene el mismo significado que en la fórmula (I),

con óxido de eteno (óxido de etileno) u óxido de propeno (óxido de propileno), en presencia de un catalizador apropiado; los cuales pueden hacerse reaccionar de manera conocida, en una etapa o en varias etapas, con una epihalohidrina o beta-metilepihalohidrina (como, por ejemplo, epiclorohidrina, beta-metilepiclorohidrina o epibromohidrina), para formar compuestos glicidílicos.

10. Los nuevos compuestos glicidílicos se distinguen, en comparación con los compuestos glicidílicos que se han descrito en la patente principal, por viscosidad considerablemente menor, de modo que, además de servir para los usos ordinarios de las resinas de colada, pueden hallar también empleo, por ejemplo, como resinas de laminación.

Objeto del invento que aquí se expone son nuevos éteres diglicidílicos de la fórmula general



en la que

X₁, X₂, Y₁ e Y₂ significa cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo;

Y₃ e Y₄ significan cada uno un grupo de metilo o de etilo;

25. la suma de los átomos de carbono en ambos radicales



- realiza en presencia de álcali, y como tal se emplea preferentemente hidróxido sódico o potásico. En el procedimiento de dos etapas, que se emplea con preferencia, se condensa en una primera etapa el compuesto de la fórmula (V)
5. con una epihalogenhidrina, en presencia de catalizadores ácidos o básicos (como, de preferencia, el cloruro de tetraetilamonio), para formar el compuesto halohidrílico, y a continuación en una segunda etapa, se deshidrohalogena éste por medio de álcalis (como hidróxido potásico o sódico),
10. convirtiéndolo en éter glicídico.

- Los compuestos diglicídicos de la fórmula (IV) conformes a este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos poliepoxídicos y se pueden por lo tanto reticular o respectivamente endurecer mediante la
15. adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos o resinas epoxídicas polifuncionales. En calidad de endurecedores de tal índole entran particularmente en cuenta los anhídridos de ácido policarboxílico (como, por ejemplo, el anhídrido hexahidroftálico o el anhídrido ftálico) y las poliaminas (como, por
20. ejemplo, la trietilentetramina o la 3,5,6-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexilamina).

- Las mezclas endurecibles de resina epóxida hallan utilización sobre todo en los campos de la protección de
25. las superficies, de la electrotecnia, de los procedimientos de laminación y de la construcción.

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 par-



tes en peso se refieren entre sí como el mililitro y el gramo.

5. Para la determinación de las propiedades mecánicas y eléctricas de las mezclas endurecibles que se describen en los ejemplos que siguen, se prepararon placas de 92 x 41 x 12 mm destinadas a los ensayos de la resistencia a la flexión, el doblamiento, la resistencia a la flexión por impacto y la absorción de agua. Las probetas (60 x 10 x 4 mm) para la determinación de la absorción de agua y para el ensayo de la flexión y de la flexión por impacto (VSM 77 103 y VSM 77 105) se hicieron de dichas placas.
- 10.

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.

15. Para comprobar la resistencia al arco voltaico, se colaron placas que medían 120 x 120 x 4 mm.

I. Ejemplos de preparación

Ejemplo 1

1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína

20.

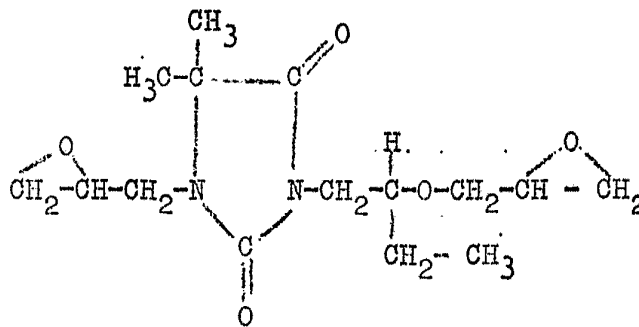
- Se agita a 90° durante 2 horas una mezcla de 501,5 g (2,5 moles) del producto bruto de 3-(2-hidroxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína preparados según el Ejemplo A, 3240 g (35 moles) de epíclorohidrina y 8,3 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego se pone en marcha una destilación en circuito, a 60° C, 60-90 Torr y con agitación intensa, y se instilan despacio en el curso de 2 horas 513 g (6,4 moles) de lejía sódica acuosa al 50 %. Mientras tanto se
- 25.



- va extrayendo azeotrópicamente y separando el agua que se halla en la mezcla reaccional. Después de la adición de la lejía, se prosigue la destilación por 15 minutos todavía para eliminar los últimos vestigios de agua. Se separan
5. 340 cc de agua (98,1 % de la teoría). Se separa por filtración el cloruro sódico formado, se le lava con 100 cc de epiclorohidrina y las soluciones epiclorohidricas combinadas se sacuden con 200 cc de agua para eliminar los vestigios de lejía y de sal común. Se aparta la fase orgánica y se la concentra por completo en el evaporador giratorio, a 60° C y con ligero vacío; luego se seca a 60° C y 0,1 Torr hasta la constancia del peso.
- 10.

- Se obtiene, con rendimiento cuantitativo (782 g), una resina epóxida fluida de color ocre claro. El contenido de epóxido es de 6,40 equivalentes por kg (100 % de la teoría). La viscosidad es de 610 centipoises a 25° C. El espectro de resonancia magnética de los protones demuestra que se ha originado fundamentalmente el compuesto diglicídico de la estructura siguiente:
- 15.

20.



25.

Ejemplo 2

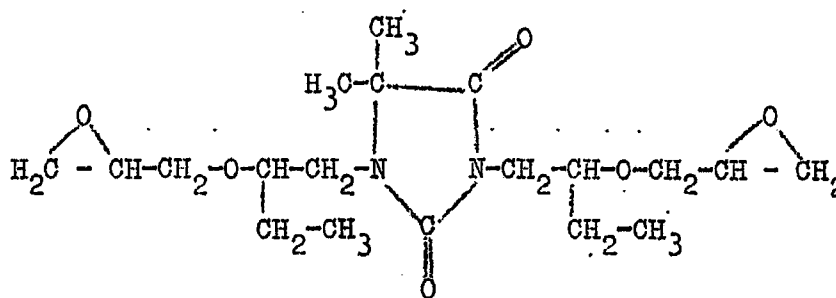
1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína

Se agita a 90° C durante una hora una mezcla de



- 533 g (1,952 moles) de la 1,3-di-(2'-hidroxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo B, 3060 cc (39,04 moles) de epíclorohidrina y 9,7 g de cloruro de tetraetilamonio. Luego se deshidrohalogena con 406 g (5,15 moles) de lejía sódica acuosa al 50 %, de la manera que se ha descrito en el Ejemplo B, mientras se separa continuamente el agua. Con la elaboración final como en el Ejemplo B, se obtienen 752,4 g (100 % de la teoría) de una resina epóxida flúida y transparente, de color pardo claro, con un contenido de epóxido de 4,96 equivalentes por kg (95,4 % de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,9 %.

15. El espectro infrarrojo indica, por la desaparición de la frecuencia OH en 3500 cm¹ y la aparición de una absorción intensa de C-O-C, que se ha originado la sustancia deseada, la cual corresponde fundamentalmente a la estructura siguiente:



Ejemplo 3

25. 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-ciclohexil)-5,5-dimetilhidantoína

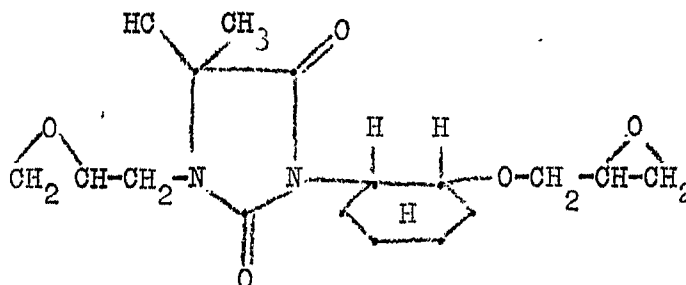
Procediendo como en el Ejemplo 1, se tratan a 90° C durante 2 horas 113,2 g (0,5 moles) de la 3-(2'-hidroxiciclohexil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo



C con 925 g (10 moles) de epíclorohidrina y 2,5 g de cloruro de tetraetilamonio. La deshidrohalogenación con 104 g de lejía sódica acuosa al 50 % se efectúa del mismo modo que en la elaboración final de la preparación del Ejemplo 1.

5. Se obtienen 169 g (100 % de la teoría) de una resina epóxida viscosa, de color pardo claro y con 5,05 equivalentes de epóxido por kg (65,4 % de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,5 %. El espectro infrarrojo muestra, entre otras cosas por la presencia de las absorciones del anillo epoxídico y del anillo hidantoinico, además de las absorciones de la agrupación C-O-C en 1110 cm^{-1} aproximadamente, que la nueva resina epóxida tiene la estructura siguiente:

15.



Ejemplo 4

20.

Se agita a $115-117^{\circ} \text{C}$ durante 30 minutos una mezcla de 525 g (1,6 moles) del 1,3-di-(2'-hidroxi-n-butyl)-5,5-dimetil-6-isopropil-5,6-dihidrouracilo preparado según el Ejemplo D, 4486,3 g (48 moles) de epíclorohidrina y 10,46 g de solución acuosa al 50 % de cloruro de tetraetilamonio.

25.

Luego se efectúa la reacción con 320 g (4,0 moles) de lejía sódica al 50 %, procediendo exactamente tal como se ha descrito en el Ejemplo 1. La elaboración final se



realiza asimismo como en el Ejemplo 1.

De este modo se obtienen 705 g (lo que corresponde al 100 % de la teoría) de una resina de color pardo claro, límpida y poco viscosa, cuyo contenido de epóxido corresponde a 1,40 equivalentes epoxídicos por kg.

5.

II. EJEMPLOS DE EMPLEO

=====

Ejemplo I

10. Agitando a 60° C 98,0 g de la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína de 6,40 equivalentes epoxídicos por kg, preparada según el Ejemplo 1, con 82,5 g de anhídrido hexahidroftálico y 2 g de bencildimetilamina, se forma una solución homogénea y transparente. Se cuele esta solución en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C y se endurece por 2 horas a 80° C, por 3 horas a 120° C y por 10 horas a 150° C. El tiempo de gelificación de la mezcla de resina y endurecedor, sin adición de bencildimetilamina, es de 282 minutos a 80° C (50 g de muestra, medidor de gelificación Tecam).

15.

Los cuerpos moldeados que así se obtienen son transparentes y presentan las propiedades siguientes:

20.

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	14,03 kp/mm ²
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	17,63 cm.kp/cm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	10,2 mm
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN 53 458)	89 °C
Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,43 %
Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	5,24 kp/mm ²
Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	2,0 %

25.



Ejemplo II

Se cuele a la temperatura del ambiente una mezcla homogénea de 85,7 g de la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxi-n-butyl)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 1, de 6,40 equivalentes por kg, y 14,4 g de trietilentetramina en un molde de aluminio de 4 mm de espesor de pared (espesor de la capa, 4 mm).

El endurecimiento se efectúa en 24 horas a 40° C y 6 horas a 100° C. La placa así obtenida, transparente y de color ligeramente amarillo, muestra las propiedades mecánicas siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	11,4	kp/mm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	12,4	mm
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	18,5	cm.kp/cm ²

Ejemplo III

Se mezclan a 50° C 202 g de la 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-butyl)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 2, de 4,96 equivalentes epoxídicos por kg, con 131,5 g de anhídrido hexahidroftálico y se cuele esta mezcla en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. Se endurece en 2 horas a 80° C, 3 horas a 120° C y 13 horas a 150° C. El tiempo de gelificación (medidor de gelificación Tecam) de una muestra de 50 g de 65 minutos a 80° C. Los cuerpos moldeados que así se obtienen presentan las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	10,2	kp/mm ²
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77 105)	8,9	cm.kp/cm ²



	Absorción de agua fría (4 días a 20° C)	0,53 %
	Resistencia a la tracción (VSM 77 101)	6,52 kg/mm ²
	Alargamiento en la rotura (VSM 77 101)	3,0 %
	Resistencia a las corrientes de fuga	
5.	(VDE 0303)	grado KA 3c
	Tensión disruptiva, momentánea, a	
	24° C	205 kV/cm
	Factor de pérdida dieléctrica	
	(50 Hz) tg δ a 28° C	0,006
	a 40° C	0,008
10.	Resistencia al paso a 28° C	2,8.10 ¹⁶ Ω.cm
	Resistencia al arco voltaico	
	(ASTM 495)	hasta 60 segundos, ningún vestigio de fuga
15.		

Ejemplo IV

Se elabora a 70° C una mezcla de 60 g de la 1-glicidil-3-(2'-glicidiloxiciclohexil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 3, de 5,05 equivalentes epoxídicos por kg, y 39,8 g de anhídrido hexahidroftálico, para formar una fusión límpida y homogénea. Se desgasifica brevemente esta fusión y luego se la cuele en moldes de aluminio caldeados previamente a 80° C. El endurecimiento se efectúa en 2 horas a 80° C, 2 horas a 120° C y 12 horas a 150° C. Los cuerpos moldeados que así se obtienen, límpidos como vidrio y de color débilmente amarillo, presentan las propiedades siguientes:

Resistencia a la flexión (VSM 77 103)	=	9,5 kp/mm ²
Doblamiento (VSM 77 103)	=	3,3 mm



Resistencia a la flexión por impacto
 (VSM 77 105) = 10,0 cm.kp/cm²

Estabilidad de la forma en caliente
 según Martens (DIN) = 90 °C

5.

Ejemplo V

A 100 g de la 1,3-di-(2'-glicidiloxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína preparada según el Ejemplo 2 se mezclan 20 g de un aducto a base de 73,6 partes de trietilentetramina y 26,4 partes de óxido de propileno. Se elabora esta mezcla por el procedimiento de laminación a mano con 12 capas de tejido de vidrio, para formar una placa de 3 mm de espesor. Se comprime la placa durante 24 horas en la prensa a la temperatura del ambiente y con presión por contacto mientras el endurecimiento ulterior se efectúa en el horno a 60° C, durante 24 horas. Se obtiene un producto con un espesor de placa de 2,9 mm, que es tenazmente flexible, transparente y exento de aire y que presenta un contenido de vidrio del 65 %.

REIVINDICACIONES

=====

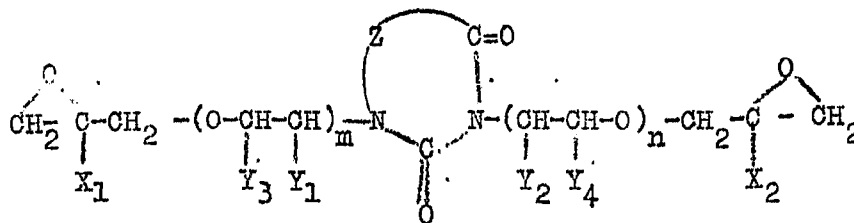
20.

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. 1.347/70 del 30 de Enero de 1.970, 14.891/70 del 8 de Octubre de 1.970 y 50/71 del 5 de Enero de 1.971.

25.

1. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por "Procedimiento para la preparación de nuevos éteres diglicídicos de la fórmula general

ME



5. en la que

X₁, X₂, Y₁ e Y₂ significan cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo de metilo;

Y₃ e Y₄ significan cada uno un grupo de metilo o de etilo;

10.

la suma de los átomos en ambos radicales

Y₁ e Y₃ y respectivamente

Y₂ e Y₄ importa siempre 2 o bien

Y₂ o Y₄ significan juntos el radical trimetilénico o tetrametilénico;

15.

Z significa un radical bivalente sin nitrógeno, necesario para completar un anillo heterocíclico pentagonal o hexagonal, insubstituído o substituído;

20.

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,

25.

caracterizado por hacerse reaccionar de manera ya conocida, en una etapa o en varias etapas, monoalcoholes o dialcoholes de la fórmula

m/e



zado por emplearse, en calidad de alcohol, la 1,3-di-(2'-hidroxi-n-butil)-5,5-dimetilhidantoína.

5. 9. Mejoras según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de alcohol, la 3-(2'-hidroxiciclohexil)-5,5-dimetilhidantoína.

10. Mejoras en el objeto de la patente principal nº 373.376, por Procedimiento para la preparación de nuevos éteres diglicídicos.


10. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 29 de Enero de 1.971

p.a.

JOSE F. NIETO

p. p.


Firmado: JOSE F. NIETO

mf