

CASE 3-7457+

401700

13



401700

Int. Cl.: C07D	SECCION TECNICA
	CLASIFICACION I. P. C.
	CLASE _____
	SUBCLASE _____

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 TRIGLICIDILO", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG., residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos compuestos de triglicidilo heterocíclicos, a un procedimiento para prepararlos y a su empleo.

Los compuestos heterocíclicos que contienen grupos de glicidilo son conocidos, por ejemplo, por las patentes alemanas 1.932,305 y 1.932.306, la patente francesa 1.394,438 y la patente suiza 345.347. Los procedimientos para la preparación de tales compuestos no satisfacen en todos los casos, pues la mayoría de las veces son dispen -



401700

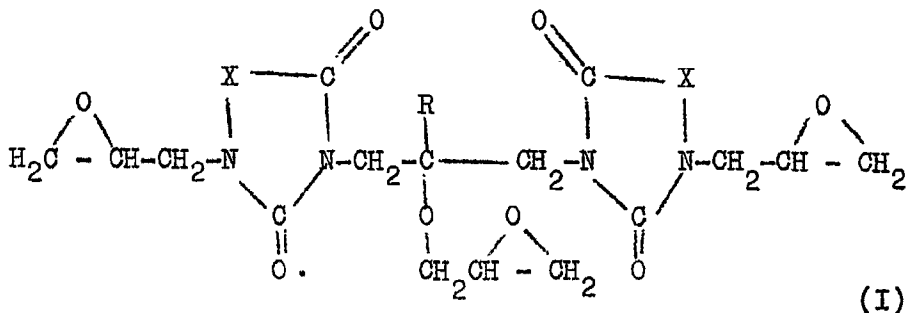
diosos. Los productos de elaboración que se conocen hasta ahora suelen plantear problemas respecto al almacenamiento y no siempre se elaboran con facilidad. Por otra parte, los productos endurecidos no cumplen con frecuencia los requisitos mecánicos que se les exige.

5.

Ahora se ha descubierto que se llega con sorprendente facilidad a compuestos de triglicidilo heterocíclicos buenos, estables en el almacenamiento y que después del endurecimiento presentan gran resistencia mecánica al mismo tiempo que gran estabilidad de la forma en caliente, de la fórmula I

10.

15.



en la que

20.

X significa un grupo de alquileo divalente, necesario para la formación de un heterociclo pentagonal, y

R significa hidrógeno o un grupo de alquilo con uno a cuatro átomos de carbono,

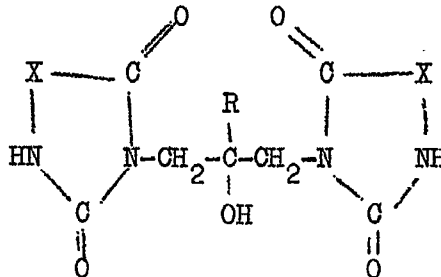
25.

si se hacen reaccionar compuestos de la fórmula II

401700



5.

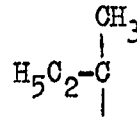
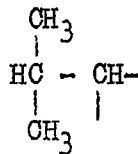
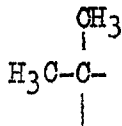


(II)

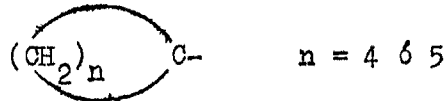
con epihalohidrina, desdoblándose haluro de hidrógeno.

En las fórmulas I y II, X significa preferentemen-

10. te uno de los grupos siguientes :

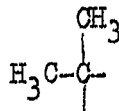


15.



y R significa preferentemente hidrógeno o el grupo de metilo. Muy ventajoso es el compuesto en que X representa el grupo

20.



y R representa hidrógeno.

Los nuevos compuestos de triglicidilo son normal - mente líquidos límpidos, incoloros hasta de color pardo, muy viscosos a la temperatura del ambiente y que no cristalizan.

25.

Se los puede elaborar a temperatura de 60 a 120°C junto con endurecedores, como anhídridos de ácido dicarboxí lico (por ejemplo, anhídrido ftálico o anhídrido hexahidrof- tálico), convirtiéndolos con facilidad en mezclas endureci- bles que, después del endurecimiento, dan cuerpos moldeados

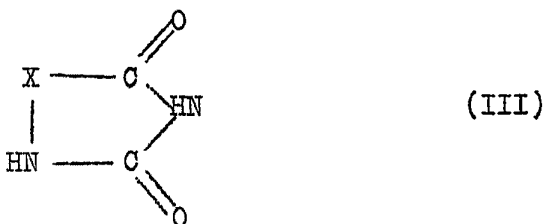


de gran valor mecánico y eléctrico. Particularmente son utilizables para preparar resinas de laminación, masas de prensa, resinas para colada y resinas para barnices.

Las materias de partida de la fórmula II para el procedimiento de preparación según este invento son asimismo nuevas y pueden obtenerse por los métodos siguientes :

A) Se condensan 2 moles de un cicloureido de la fórmula III

10.



con 1 mol de 1,3-dicloro-propan-2-ol que presente en la posición 2 el radical R.

15.

B) Se hace reaccionar 1 mol de un cicloureido de la fórmula III con 1 mol de una epihalohidrina, en presencia de álcali, formando el respectivo compuesto de monoglicidilo. A éste se adiciona luego otro mol más del compuesto de la fórmula III.

20.

C) Se transforma 1 mol de un cicloureido de la fórmula III, con 1 mol de una epihalohidrina, en el respectivo compuesto de monohalohidrina y se convierte este compuesto, con otro mol más del compuesto de la fórmula III, en un compuesto de la fórmula II.

25.

D) Se condensan 2 moles de cicloureido de la fórmula III con un mol de epihalohidrina, desdoblándose haluro de hidrógeno.

El procedimiento de este invento para preparar los compuestos de la fórmula I se realiza ventajosamente con

401700



1972

exclusión aceotrópica del agua, en presencia de un aceptor de haluro de hidrógeno. Como tal sirve, por ejemplo, el hidróxido alcalino, lo más sencillamente el hidróxido sódico, en cantidad equivalente o en ligero exceso (5 a 30%). En cantidad de epihalohidrina se emplea preferentemente la epiclo-

5. rohidrina. En ocasiones se incluye todavía un catalizador; por ejemplo, un haluro amónico cuaternario, como el hidróxido de tetrametilamonio, el bromuro de tetraetilamonio o el cloruro de benciltrimetilamonio.

10. En caso de que los productos de partida de la fórmula II se preparen por la vía D, es posible, con la adición de la cantidad respectiva de epihalohidrina, llegar a los productos finales de la fórmula I por el procedimiento del crisol único.

15. En los ejemplos que siguen, se describe la preparación de determinadas materias de partida de la fórmula II.

A. - Preparación de 1,3-bis-(5',5'-dimetilhidantoinil-3')-propan-2-ol.-

20. En un aparato de vidrio de 4 litros, provisto de agitador, termómetro y refrigerador intensivo, se deposita a la temperatura del ambiente una mezcla de 520 g de glicerina diclorohidrina (1,3-dicloro-propan-2-ol) al 95% según el cromatograma gaseoso (3,83 moles) 981 g de 5,5-dimetil-hidantoina, al 99,5% (7,66 moles), 582 g de carbonato potásico anhidro finamente pulverizado (4,21 moles) y 960 cc de dimetilformamida técnica. Con agitación lenta, se calienta a 120°C la mezcla pastosa; con ello la mezcla se vuelve fluida. Luego se inicia de inmediato una reacción exotérmica con fuerte desprendimiento de CO₂. Se aparta el baño calefactor.

25.

401700



se agita intensamente la pasta, que se está volviendo otra vez espesa. Después de apartar el baño calefactor, la temperatura sube a 124-126°C. Al cabo de unos 25 a 30 minutos remite la reacción exotérmica y la temperatura de la mezcla reaccional desciende hasta 116°C. Se agita por 5 horas todavía a 126°C para completar la reacción y luego se filtra, en un filtro de succión de porcelana, la mezcla reaccional caliente, para separar el cloruro potásico.

10. Se concentra la mezcla en el evaporador giratorio a 70-80°C y en vacío de chorro de agua, hasta sequedad, con lo que se obtiene el producto en forma de una fusión límpida, débilmente teñida de amarillo, que cristaliza espontáneamente en caliente. Para eliminar las porciones volátiles, seca todavía a 90°C y 0,2 Torr hasta constancia del peso.

15. Se obtienen 1212,6 g de un cristalizado bruto incoloro hasta amarillo pálido (en teoría: 1196,5 g), el cual funde a 142°C ("Mettler EP 51"). Este producto bruto contiene todavía un poco de cloruro potásico y productos de partida que no han reaccionado.

20. El análisis elemental da: 46,8% de C, 6,5% de H, 16,1% de N y 5,8% de cenizas (calculado: 50,0% de C, 6,4% de H y 17,9% de N).

El contenido del producto bruto en la bis-hidantoína deseada es por lo tanto de 86% aproximadamente.

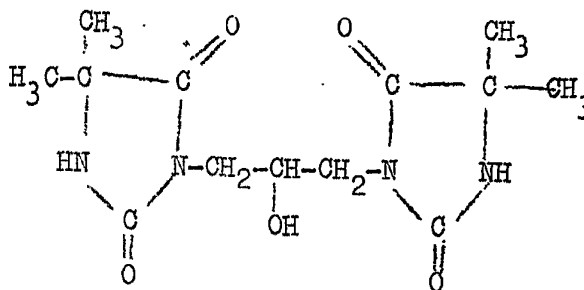
25. Para la purificación, puede recristalizarse el producto bruto en 550 g de agua. Se obtienen 716,5 g (lo que corresponde al 60,6 % de la teoría, respecto a la dimetilhidantoína utilizada) de producto purificado.

El 1,2-bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-propano-

401700

2-ol (= 3,3'-(beta-hidroxipropilen)-5,5-dimetilhidantóina) así purificado, de la fórmula IV

5.



(IV)

10.

funde a 178-181°C.

El análisis elemental da:

Hallado: 49,5% de C, 6,4% de H, 17,6% de N, 1,1% de cenizas
Calculado: 50,0% De C, 6,4% de H, 17,9% de N, 0 % de cenizas.

15.

B. - Preparación de 1,3-bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-propan-2-ol.-

20.

Se agita a 100°C una solución de 1 mol (185 g) de 3-glicidil-5,5-dimetil-hidantóina (contenido de epóxido: 5,4 equivalentes epoxídicos por kg) en 128 cc de dimetilformamida. En el curso de 30 minutos se añaden en pequeñas porciones 128 g de dimetilhidantóina. La reacción es exotérmica, de modo que puede apartarse del baño calefactor. La temperatura sube entonces hasta 130°C. Cuando ha remitido la exotermia, se agita a 130°C por 5 horas todavía y luego se

25.

concentra hasta sequedad a 70°C y con vacío de chorro de agua la mezcla reaccional límpida de color amarillo claro, y se la recristaliza en 150 cc de agua. Después se secar a 100°C y en vacío, se obtienen 152,8 g de un cristalizado fino e incoloro (49% de la teoría), el cual funde a 185°C

401700



("Mettler FP 51").

El análisis elemental indica que el producto es 1,3-bis-(5', 5'-dimetil-hidantoinil-3')-propan-2-ol:

Hallado: 49,9% C 6,6% H 17,8% N

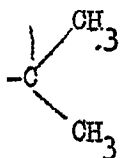
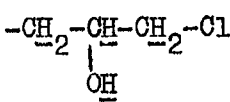

5. Calculado: 50,0% C 6,5% H 17,9% N

Cl. - Preparación de 1,3-bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-propan-2-ol.-

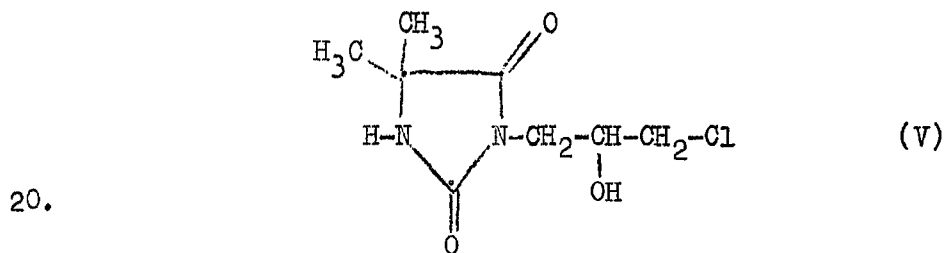
10. Se agita a 95°C una solución de 640,5 g de 5,5-dimetil-hidantoína (5,0 moles) y 3,0 g de cloruro potásico en 500 cc de agua. En esta solución, límpida e incolora, se instilan en el curso de 30 minutos 647,5 g de epiclorohidrina (7,0 moles). A continuación se agita por 240 minutos todavía, a 97°C. Luego se filtra la mezcla reaccional caliente y la solución
15. límpida, de color amarillo claro, se concentra por completo en el evaporador giratorio a 70°C y con vacío de chorro de agua. A continuación se seca la masa hasta constancia de peso, a 65°C y 0,15 Torr. Se obtiene 1103 g de un líquido límpido, débilmente amarillo y muy viscoso (100% de la teoría), que cristaliza gradualmente formando una masa cristalina blanca. La pureza del producto, a juzgar por el análisis de cloro, es de 90,2 % (hallado: 14,5% de cloro; calculado 16,07%). El resto está constituido por las
20. sustancias de partida. Existe además una pequeña porción de 3-glicidil-5,5-dimetil-hidantoína, que se averigua por titulación de epóxido (hallado: 0,2 equivalentes epoxídicos por kg). El espectro de resonancia magnética de los protones $\angle 60$ mc H-NMR, tomado
- 25.



en deuterocloroformo (CDCl₃) a 35°C contra tetrametilsilano (TMS) muestra, por la existencia de las señales siguientes:

5. $\delta = 1,42 : 6$ protones (singlete) : 
- $\delta = 3,50 - 3,75 : 4$ protones (multiplete)
- $\delta = 3,80 - 4,40 : 2$ protones (multiplete)
10. $\delta = 6,7 - 7,2 : 1$ protón (singlete amplio)
- 
- 

que corresponde la estructura de la fórmula V. El espectro de masas demuestra además la existencia de la estructura según la fórmula V por la presencia del ión molecular en 207 (= M + H) ME (unidades de masa; peso molecular teórico = 220,7) y de iones de fragmento en 205 ME (=M-CH₃), 184 ME (= M-HCl), 177 (= M-HNCO) etc.



25. Agitando, se calienta a 120°C una mezcla de 100 g de la citada 3-(2'-hidroxi-3'-cloro-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína al 90,2% (2,0 moles), 207,5 g de 5,5-dimetilhidantoína, 152 g de carbonato potásico anhidro, finamente pulverizado, y 300 cc de dimetilformamida. Se inicia un intenso desprendimiento de CO₂. Se agita la mezcla reaccional durante un total de 5 horas, a 121-128°C, y se procede a la elaboración final tal como se ha descrito con más detalle en A.



13 FEB 1972

Se obtienen como producto bruto 623,5 g de una masa cristali-
na incolora (99,8 % de la teoria), la cual contiene el pro-
ducto deseado con pureza de 92% aproximadamente (calculado a
base del análisis elemental). Para la purificación, se re-

5. cristaliza el producto en 310 cc de agua. Se obtienen 465,0
g (lo que corresponde al 73% de lateoria) de un cristalizado
fino e incoloro, que funde a 186-187°C. El análisis elemen-
tal da :

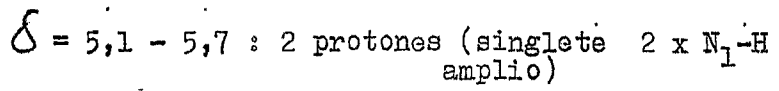
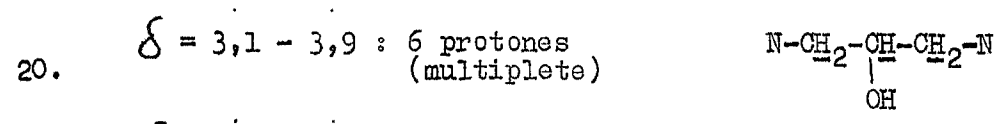
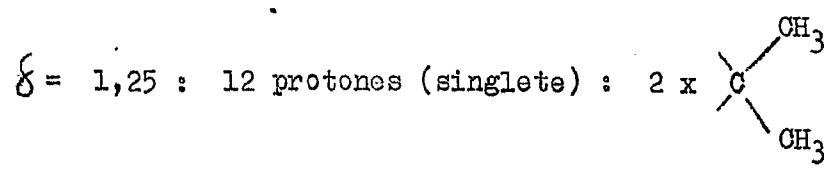
Hallado : 49,6 % C 6,4 % H 17,6 % N

10. Calculado: 49,9 % C 6,4 % H 17,9 % N

El producto es pues idéntico al 1,3-bis-(5'-5'-
metil-hidantoinil-3')-propan-2-ol preparado según A) y B).

El espectro de resonancia magnética de los protones (60 Mc-
HNMR, tomado en DMSO_{d-6} contra TMS) confirma además, por la

15. presencia de las señales siguientes :



la estructura de la fórmula IV.

C. 2). - Preparación de 1,3-bis-(5'-5'-dimetil-hidantoinil-
-3')-2-metilpropan-2-ol.-

25.

De la manera que se ha descrito en C 1), se hacen
reaccionar 106,6 g de beta-metilepiclorohidrina (1,0 mol)
con 128,1 g de 5,5-dimetil-hidantoína en 140 cc de dimetil-
formamida, empleando 1 g de cloruro de litio como catalizador



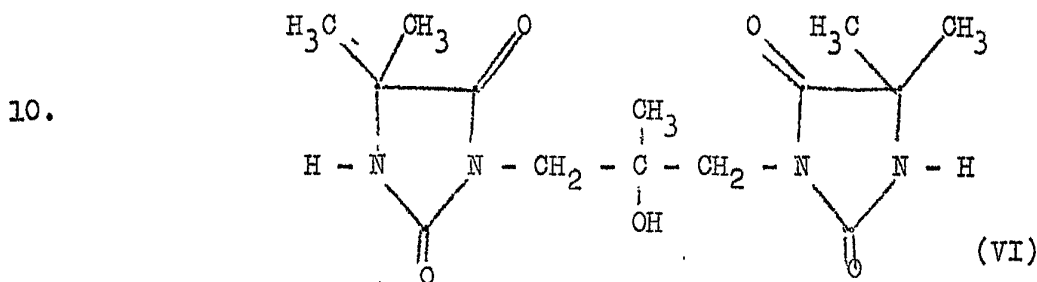
Después de la instilación del epóxido, se agita por 5 horas todavía a 128-130°C. Elaborando de la manera que se ha descrito en A) se obtienen como producto bruto 206 g (88% de la teoría) de una fusión amarilla, límpida y muy viscosa, cuya pureza, a juzgar por el espectro de resonancia nuclear y el electroanálisis, asciende al 72%.

Se agita a 125°C durante 10 horas una mezcla de 193,5 g de esta 3-(2'-hidroxi-2'-metil-3'-cloro-n-propil)-5,5-dimetilhidantoína bruta (lo que corresponde a 0,592 moles), 62,8 g de carbonato potásico anhidro, finamente pulverizado, 125 cc de dimetilformamida y 75,8 g de 5,5-dimetilhidantoína (0,592 moles). Al principio se observa como de ordinario un intenso desprendimiento de CO₂, que decrece gradualmente. Luego se enfría la mezcla hasta 80°C, se le añaden 330 cc de agua y se la enfría hasta 0-5°C, agitando. En el curso de algunas horas cristaliza el producto deseado en forma de un precipitado incoloro. Se separa éste por filtración y se le seca, a 70°C y 20 Torr, hasta la constancia del peso. Se obtienen 118 g (lo que corresponde al 61% de la teoría) de un polvo incoloro, que funde a 162-164°C. El espectro de masas muestra el ión molecular (M), engrosado en un protón, en 327 unidades de masa (ME), lo cual concuerda con el peso molecular de 326,4. Se reconocen además entre otros detalles, los iones de fragmento siguientes:

311 (= M-CH₃), 309 (327-H₂O), 308 (M-H₂O), 293 (311-H₂O); 185, (fragmentación entre C₁ y C₂ del puente); etc. Asimismo el espectro de resonancia magnética de los protones (60 Mc HNMR, en CDCl₃ contra TMS) muestra que la nueva bishidantoína tiene la estructura según la fórmula VI :



- 5.
- = 1,10 : 3 protones (singlete) $1 \times \text{H}_3\text{C}-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}$
 - = 1,33
1,42 12 protones (doblete) $2 \times \begin{array}{c} \text{OH}_3 \\ \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{CH}_3 \end{array}$
 - = 2,90-3,10 : 1 protón(multiplete) $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$
 - = 3,63 : 4 protones (multiplete) $2 \times \text{N}_3-\text{CH}_2-$
 - = 5,1-5,7 : 2 protones(multiplete) $2 \times \text{N}_1-\text{H}$



15. D.1. - 1,3-Bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-propan-2-ol

En un matraz de 4 cuellos y 6 litros de capacidad provisto de agitador, termómetro, refrigerador de reflujo y embudo de goteo, se agitan 1793 g de 5,5-dimetil-hidantoína (14,0 moles), 1015 g de carbonato potásico anhidro finamente pulverizado (7,35 moles), 10 g de cloruro potásico y 1750 cc de dimetilformamida, a 110°C. En esta pasta se instilan en el curso de 90 minutos y con agitación intensa 712 g de epí-clorohidrina (7,7 moles). La reacción se vuelve exotérmica y se inicia vigoroso desprendimiento de CO₂. Se aparta el baño calefactor y la temperatura sube hasta 135°C. Después de la instilación, la exotermia declina rápidamente. Para completar la reacción, se agita todavía por 5 horas a 125°C. Luego se diluye la mezcla reaccional con 300 cc de dimetilformamida, se la filtra todavía en caliente para separar el cloruro

20.

25.

401700



potásico y a continuación se la concentra hasta sequedad en el evaporador giratorio, a 120° C y con vacío de chorro de agua. Luego se la seca a 120°C y 0,2 Torr hasta constancia del peso. Se obtienen 2307 g de un producto bruto, que se

- 5. recristaliza en 1200 cc de agua. Resultan 1351 g (62% de la teoría) de un cristalizado fino e incoloro (sin elaboración de las aguas madres). El producto purificado funde a 190-191°. También el análisis elemental indica que el producto es puro y corresponde a la fórmula IV. Esto se demuestra asimismo por la identidad de los espectros de resonancia magnética de los protones.

Análisis elemental:

Hallado :	49,7% C	6,5% H	17,7% N
Calculado:	49,9% C	6,5% H	17,9% N

- 15. D 2). - 1,3-bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-propan-2-ol

Se repite la preparación según D 1) y se caracteriza el producto bruto, de color amarillo pardusco, del que se aíslan 2307 g. Este producto funde a 149-152°C y el análisis elemental indica que existe todavía 5,3% de material inorgánico. El rendimiento en substancia orgánica es pues de 2185 g (100 % de la teoría), que, según el análisis elemental, están constituidos en el 95% aproximadamente por el producto deseado.

- 25. Para excluir los materiales inorgánicos y los productos secundarios coloreados, se muele finamente el producto bruto con un molino de pitones y se le deslíe con 1725 cc de agua desionizada, a la temperatura del ambiente, formando una pastilla homogénea. Después de una hora de agitación, se filtra la masa por un filtro de succión y se la

401700

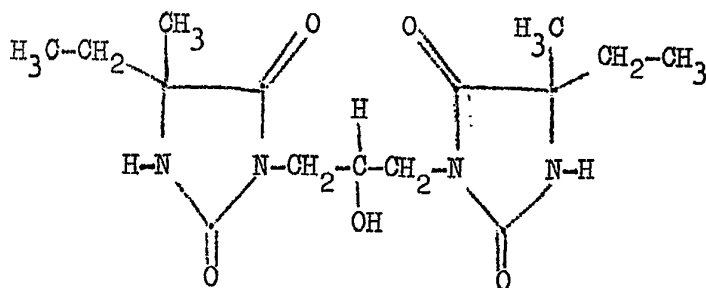


aspira a fondo dejándola seca. Se obtiene una torta de filtro incolora, que se desmenuza y se seca en 24 horas a 100°C y 30 Torr. El producto purificado se obtiene con 71% de rendimiento (1520 g). Este producto funde a 181-183°C y el contenido de material inorgánico es todavía de 0,9 %. Para las reacciones de glicidilación, el material así purificado puede emplearse exactamente igual que el preparado según D 1).

D 3) - 1,3-bis-(5'-metil-5'-etil-hidantoinil-3')-propan-2-ol.

De manera análoga a la D 1), se hacen reaccionar 148,3 g de 5-metil-5-etilhidantoina (al 98,5%) (1,80 moles), que contiene 4% de cloruro sódico, con 46,25 g de epiclorohidrina (0,5 moles) en 500 cc de dimetilformamida, con actuación de 71,2 g de carbonato potásico (0,515 moles).

El proceso de la reacción y la elaboración final de la mezcla se efectúan como en D 1). Se obtienen 172,9 g de un vidrio frágil, límpido y de color pardo claro (en teoría: 170,2 g), que contiene todavía alrededor de 1,6% de dimetilformamida como impureza. Este producto bruto se elabora todavía en la forma actual. El espectro de resonancia magnética de los protones (60 Mc-HNMR) muestra, además de un vestigio de dimetilformamida ($\delta = 2,9$ y $3,0$), la presencia de la molécula deseada (fórmula VII) por las señales en $\delta = 0,8-1,05$ (multiplete), $\delta = 1,45$ (singlete), $\delta = 1,55-2,0$ (multiplete), $\delta = 3,5-3,7$ (multiplete), $\delta = 4,0-4,2$ (multiplete) y $\delta = 5,5-6,2$ (multiplete).



(VII)

5.

D 4) - 1,3-bis-(5'-isopropil-hidantoinil-3')-propan-2-ol.-

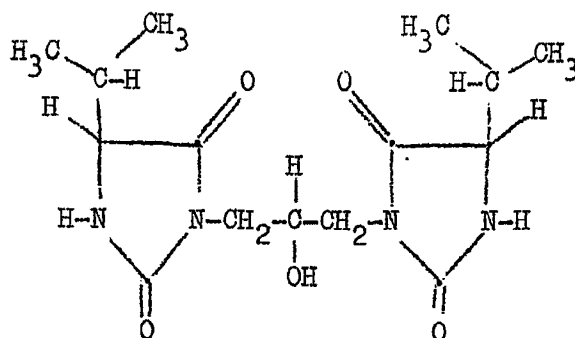
De la manera que se ha descrito en D 1), se hace reaccionar una mezcla de 142,2 g de 5-isopropil-hidantoína (1 mol), 46,25 g de epíclorohidrina (0,5 moles), 71,2 g de carbonato potásico (0,515 moles) y 0,4 g de cloruro potásico en 500 cc de dimetilformamida. La elaboración para obtener el producto bruto, que no necesita ninguna purificación ulterior, se efectúa igualmente de la manera que se ha descrito en D 1).

10.

15.

Se obtienen 171,8 g de un producto límpido, viscoso y de color amarillo dorado (en teoría: 170,2 g), que contiene todavía como impureza alrededor de 1% de dimetilformamida. El espectro de resonancia magnética de los protones indica las señales siguientes : $\delta = 0,8-1,2$ (triplete), $\delta = 2,0-2,3$ (multiplete), $\delta = 6,0-6,3$ (multiplete). en concordancia con la estructura siguiente :

20.



(VIII)

25.

401700



D 5) - 1,3-bis-(5,5'-pentameten-hidantoinil-3')-propan-2-ol.-

De acuerdo con D 1), se adicionan y condensan 92,5 g de epiclorohidrina (1 mol) con 336,4 g de 5,5 g de pentameten-hidantoína (2 moles) en 900 cc de dimetilformamida, con

5. adición de 142,3 g de carbonato potásico y 0,8 g de cloruro potásico. La elaboración final se efectúa tal como se ha descrito en D 1). Se obtienen, en forma de polvo cristalino de color amarillo claro, 409,9 g de la bis-hidantoína deseada (en teoría: 392,4 g), que contiene todavía alrededor de 5% de

10. dimetilformamida. Para la purificación, se recristaliza en dioxano/agua : 2/1 en la relación de 1:3,5.

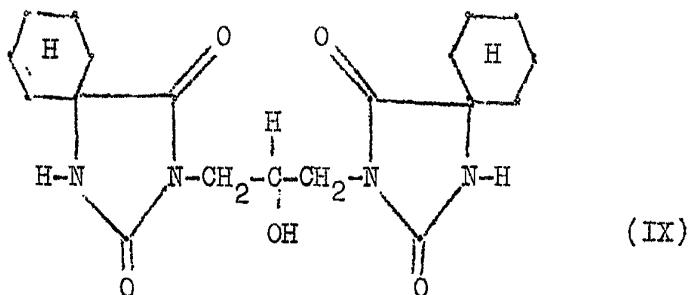
Se obtienen 314,5 (80,2% de la teoría) de un cristalizado incoloro, de finura de polvo, que funde a 247,1°C (Mettler FP51, 1g/min).

15. El análisis elemental da los valores siguientes:

<u>Hallado</u>	<u>Calculado</u>
57,9 % C	58,1 % C
7,3 % H	7,2 % H

El espectro de masas concuerda con la estructura esperada: el ión molecular se halla en 392 unidades de masa (M en teoría: 392,4%), y asimismo concuerdan los iones de fragmento. El espectro de resonancia magnética de los protones (60 mc-HNMR) indica igualmente que corresponde a la fórmula IX siguiente :

25.



401700



D 6). - 1,3-bis-(5,5'-tetrametilen-hidantoinil-3')-propan-
-2-ol.-

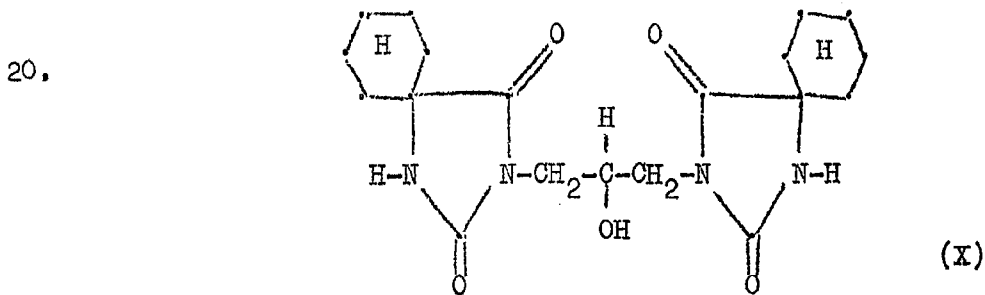
De la manera que se ha detallado en D 1), se hace reaccionar la mezcla siguiente :

- 5. 154,2 g de 5,5-tetrametilenhidantoína (1 mol)
46,25 g de epiclorohidrina (0,5 moles)
71,2 g de carbonato potásico (0,515 moles)
0,4 g de cloruro potásico y
500 cc de dimetilformamida.

- 10. La elaboración final y el aislamiento de la bis-hidantoína deseada se efectúan también tal como se ha descrito en D 1). El producto bruto, sin más caracterización, se recristaliza directamente de 360 cc de dioxano/agua: 2:1.

- 15. Se obtienen 98 g (54 % de la teoría; sin elaboración de las aguas madres) de un cristalizado incoloro y fino, que funde a 185,2°C (Mettler FP 51,2°/min).

El espectro de resonancia magnética de los protones concuerda con la fórmula X



25. EJEMPLOS DE PREPARACION

Ejemplo 1

En un aparato de vidrio de 6 litros de capacidad, provisto de agitador, termómetro, embudo de goteo y separador de agua para la destilación en circuito de disolventes,



- específicamente más pesados, con refrigerador de reflujo y conexión de vacío, se agita a 90°C durante 30 minutos una mezcla de 500 g del 1,3-bis-(5',5'-dimetilhidantoinil-3')-propan-2-ol (1,6 moles) preparado según uno de los métodos que
5. se han descrito antes, 17 g de cloruro de tetrametilamonio acuoso al 50% y 5,328 g de epiclorohidrina (57,6 moles). Luego, a 150-160°C de temperatura de baño, se ajusta una vigorosa destilación en circuito con 50-70 Torr de vacío, de modo que en la mezcla reaccional exista una temperatura de 60°C.
10. En el curso de 150 minutos, se instilan, agitando intensamente, 480 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (6,0 moles). Mientras tanto se destila continuamente de la preparación, en forma azeotrópica, el agua que se halla en la mezcla reaccional, se la separa de la epiclorohidrina para
15. reciclar y se la excluye.

- Después de la instilación de la lejía, se destila todavía por 60 minutos en las condiciones que se han indicado y recirculando la epiclorohidrina, hasta que ya no se segregan más vestigios de agua. Entonces se enfría la mezcla
20. reaccional hasta unos 40°C. Se separa, filtrando por succión, el cloruro sódico formado, se lava la solución epiclorohidráulica con 500 cc de agua y se concentra la fase orgánica en el evaporador giratorio a 60-70°C de temperatura de
25. baño y en vacío de chorro de agua. Para eliminar las porciones volátiles con el vapor de agua, se agregan luego a la mezcla 200 cc de agua y se destila totalmente en las condiciones ya indicadas. A continuación, para eliminar los vestigios de agua, se mezcla la masa con 100 cc de tolueno y



se la concentra por completo. Procediendo luego al secado hasta constancia de peso en el evaporador giratorio, a 65-70°C y 0,2 Torr, se obtienen 770 g (100% de la teoría) de un compuesto de triglicídilo límpido, débilmente amarillento y muy viscoso a la temperatura del ambiente, cuyo contenido de epóxido es de 6,20 equivalentes/kg (99,2% de la teoría).

5.

El nuevo triepóxido no cristaliza aún después de 4 meses de reposo a 5°C y a la temperatura del ambiente.

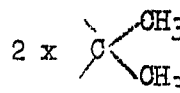
10.

Asimismo, después de la adición de acetona o de cloroformo a dichas temperaturas, no se advierte al cabo de 4 meses tendencia de ninguna clase a la cristalización. El análisis elemental indica un contenido total de cloro de 1%; se halla además: 54,6% de C, 6,8% de H y 11,0% de N (calculado: 54,9% de C, 6,7% de H y 11,6% de N). El espectro de resonancia magnética de los protones (60 Mc-HNMR, en CDCl₃ contra TMS) indica, entre otros aspectos por la existencia de las señales siguientes :

15.

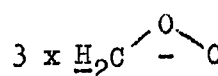
El espectro de resonancia magnética de los protones (60 Mc-HNMR, en CDCl₃ contra TMS) indica, entre otros aspectos por la existencia de las señales siguientes :

$\delta = \begin{matrix} 1,38 \\ 1,49 \end{matrix} \}$ doblete : 12 protones

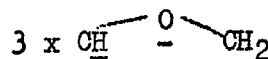


20.

$\delta = 2,52-2,96$ multiplete :
6 protones

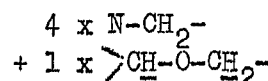


$\delta = 3,05-3,20$ multiplete :
3 protones



25.

$\delta = 3,30-4,20$ multiplete :
11 protones



que corresponde la estructura indicada al final de este ejemplo.

También el espectro infrarrojo (toma capilar) muestra, por la presencia tanto de la absorción de hidanto-

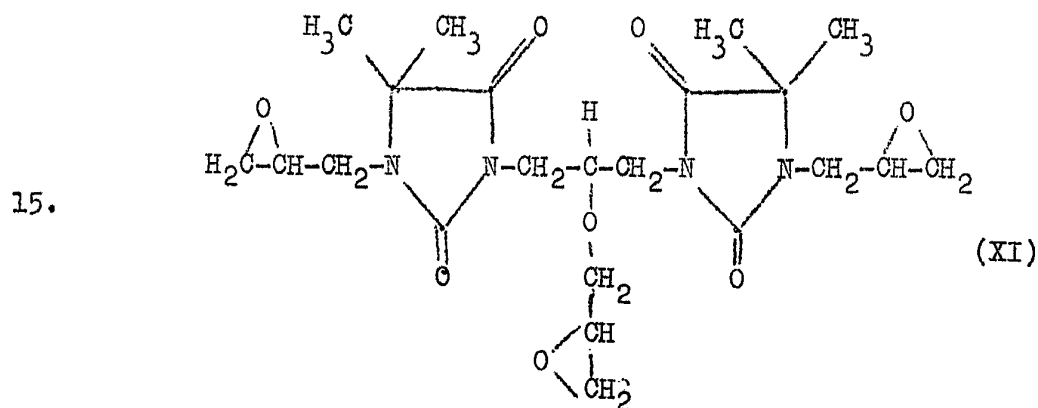
401700



incarbonilo como por las oscilaciones de epóxido y las absorciones de C-O-C, que se ha conseguido la substancia deseada.

5. La determinación osmométrica con presión de vapor del peso molecular medio ("Mechrolab 302 B"; medido en dioxano a 50°C) indica $\bar{M}_n = 470$ (en teoría = 480). Asimismo un cromatograma de permación de gel en tetrahidrofurano indica que la substancia es molecularmente unitaria en el 85% aproximadamente.

10. El nuevo compuesto de triglicidilo corresponde pues a la fórmula XI



20. Ejemplo 2

25. Procediendo como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar 112,5 g del 1,3-bis-(5',5'-dimetil-hidantoinil-3')-2-metil-propan-2-ol preparado tal como se ha descrito en C 2) (0,3445 moles) con 1435 g de epíclorohidrina (15,5 moles), mientras se hacen actuar 3,8 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. La deshidrohalogenación se efectúa como en el Ejemplo 1, con 103,4 g de lejía acuosa al 50% de sosa cáustica (1,294 moles). La elaboración final y la purificación del nuevo compuesto de triglicidilo

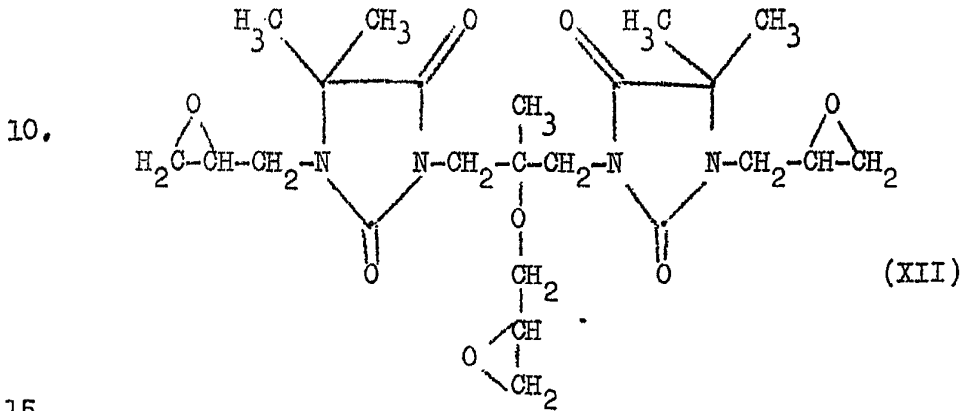
401700 13 1972



se efectúan asimismo como en el ejemplo 1.

Se obtienen 171 g de una resina viscosa, de color pardo claro (100% de la teoría), cuyo contenido de epóxido es de 5,67 equivalentes/kg (93,5 % de la teoría). El contenido total de cloro es de 1,5%.

La nueva resina epoxídica está constituida fundamentalmente por moléculas que corresponde a la fórmula XII:



Ejemplo 3

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar con 1615 g de epíclorohidrina (17,45 moles) 165,3 g de la bis-hidantoína preparada según D 3) (0,485 moles), con actuación catalítica de 5,2 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. La deshidrocloración se efectúa igualmente como en el ejemplo 1, con 145,1 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (1,815 moles).

20.

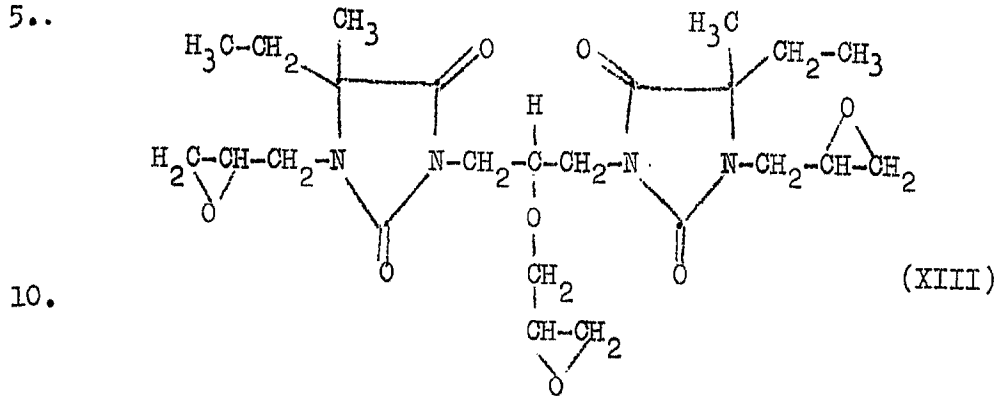
25.

Efectuando la elaboración final y la purificación del producto tal como en el Ejemplo 1, se obtienen 226 g de una resina límpida, viscosa y de color pardo claro (91,4 % de la teoría), cuyo contenido de epóxido es de 5,84 equiva-

401700



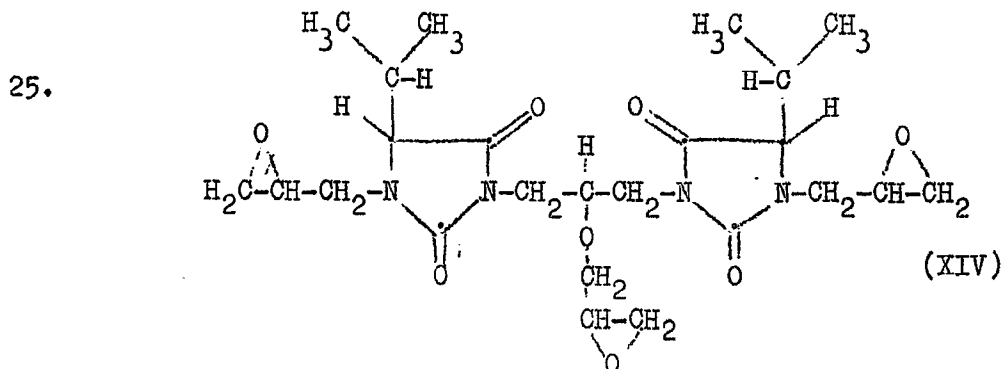
lentes por kg (99% de la teoria). El contenido total de cloro es de 0,9 %. El producto está constituido fundamentalmente por el compuesto triglicidílico de la fórmula XIII siguiente :



Ejemplo 4

15. 170 g de la bis-hidantoína obtenida según D 4 (0,495 moles) se hacen reaccionar según el Ejemplo 1 con 1663 g de epíclorhidrina (17,98 moles), 5,3 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y 149,6 g de lejía acuosa al 50% de sosa cáustica (1,869 moles). Después

20. de la elaboración final ordinaria, se obtienen 225,5 g de un compuesto triglicidílico de la fórmula XIV (89,6 % de la teoría), de color amarillo claro, límpido y con 5,32 equivalentes de epóxido por kg (90,2 % de la teoría).



401700



Ejemplo 5

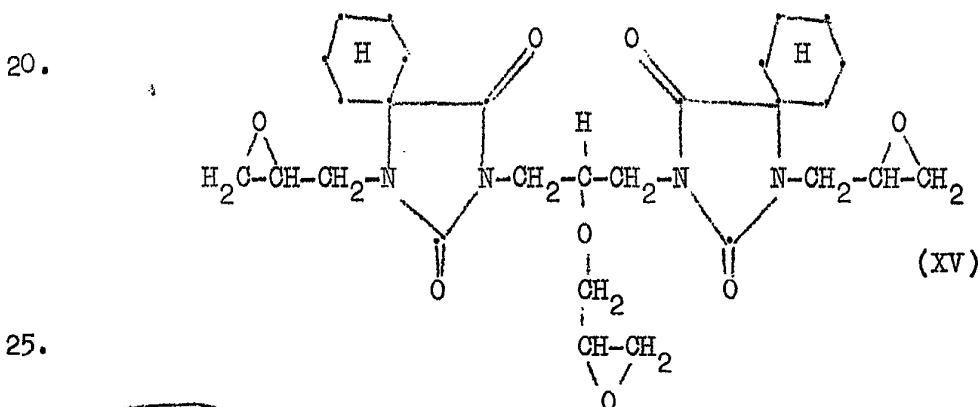
Procediendo de manera análoga a la del Ejemplo 1, se hacen reaccionar las sustancias siguientes :

- 5. 196,2 g de la bis-hidantoína preparada según el Ejemplo 5 (0,5 moles)
- 1665 g de epiclohidrina (18 moles)
- 5,3 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y
- 10. 149,7 g de lejía acuosa al 50% de sosa cáustica (1,87 moles).

Efectuando la reacción y la elaboración final como en el Ejemplo 1, se obtienen :

- 253,5 g de una resina de color ocre claro (90,5 % de la teoría)
- 15. 5,26 equivalentes de epóxido por kg (98,4 % de la teoría).

Según el espectro de MNR, el nuevo derivado de triglicidilo corresponde a la fórmula XV siguiente :



401700



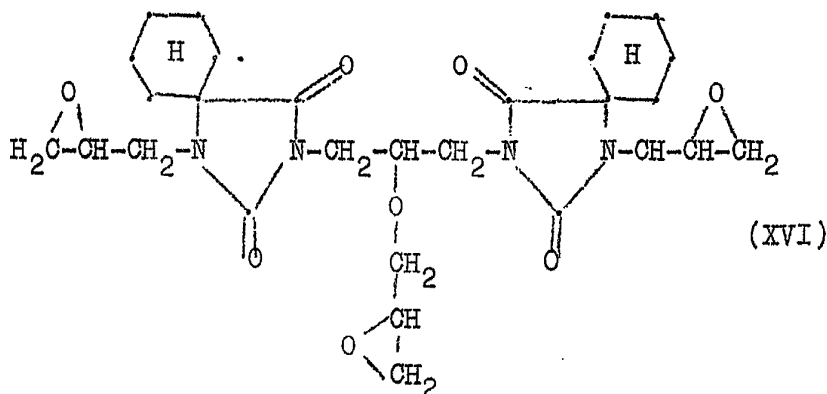
Ejemplo 6

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar :

- 5. 96 g de la bis-hidantoína preparada según D 6)
(0,263 moles)
- 877 g de epíclorohidrina (9,48 moles)
- 2,8 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetra -
metilamonio y
- 10. 78,8 g de lejía acuosa al 50% de sosa cáustica (0,985
moles).

Después de la elaboración final de la manera que se ha descrito antes, se obtienen 139,5 g (99,6 % de la teoría) de una resina límpida, de color amarillo pálido, que contiene 5,39 equivalentes de epóxido por kg y que corresponde fundamentalmente a la fórmula XVI siguiente

15.



20.

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo 1

- 25. Se prepara una mezcla de 54 partes de triepóxido preparado según el ejemplo 1, de 6,2 equivalentes de epóxido por kg, y 46 partes de anhídrido ftálico. Se elabora la mezcla con agitación a 120-130°C para formar una fusión homogénea y casi incolora, la cual se cuele en moldes de aluminio



caldeados previamente a 120°C. Endureciéndola en 2 horas a 120°C y 11 horas a 150°C, se obtienen cuerpos moldeados transparentes, con las propiedades mecánicas siguientes :

- Resistencia a la flexión (VSM 77103) : 13 - 16 kp/mm²
- 5. Doblamiento (VSM 77103) : 4,5-5,1 mm
- Absorción de agua (4 días a 20°C) : 0,7 %

Ejemplo II

Se prepara a 50°C una fusión límpida y prácticamente incolora de 167 partes del triepóxido preparado según el Ejemplo I, de 6,2 equivalentes de epóxido por kg. y 146 partes de anhídrido hexahidroftálico.

Se añaden a esta mezcla 2 g de bencildimetilamina y se cuele la mezcla homogénea en moldes de aluminio cal-
deados previamente a 100° C. El endurecimiento se efectúa
15. en 2 horas a 100°C, 2 horas a 120°C y 11 horas a 150°C. El tiempo de gelificación de una muestra de 100 g de la mezcla anterior es, a 100°C, de 20 minutos ("Tecam Gelation Timer"). Los cuerpos de moldeo obtenidos presentan las propiedades siguientes :

- 20. Resistencia a la flexión (VSM 77103) : 11 - 15 kp/mm²
- Doblamiento (VSM 77103) : 4 - 6 mm
- Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) : 12 - 14 cm.kp/cm²
- Estabilidad mecánica de la forma en caliente según Martens (DIN) : 159 ° C
- 25. "Heat Distortion" (DIN 53461) : 168 - 171° C
- Absorción de agua (4 días a 20°C) : 0,5 - 0,6 %
- Constante de dielectricidad
- (50 Hz) ϵ_r a 23° C : 3,6
- a 130° C : 3,6
- a 165° C : 3,8

401700



Factor de pérdida dieléctrica

(50 Hz) tg	a 23° C	:	0,008
	a 130° C	:	0,008
	a 165° C	:	0,024

Resistencia al paso a 25° C : 3,5.10¹⁶ cm

5. Resistencia a las corrientes de fuga (VDE 0303) grado KA 3c

Resistencia al arco voltaico (VDE 0303) grado L 4

Ejemplo III

Procediendo como en el Ejemplo II, se mezclan, elaboran y endurecen 100 partes del triepóxido preparado según el Ejemplo 2 con 83 partes de anhídrido hexahidroftálico y 1,5 partes de bencildimetilamina. Se obtienen cuerpos de moldeo límpidos y de color amarillo claro, con las propiedades siguientes :

- 15. Resistencia a la flexión (VSM 77103) : 13 - 17 kp/mm²
- Doblamiento (VSM 77103) : 4 - 6 mm
- Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105) : 14 - 18,5 cm.kp/cm²
- "Heat Distortion" (DIN 53461) : 150° C
- Absorción de agua (4 días a 20° C) 0,57 %

20.

Ejemplo IV

De la manera que se ha descrito en el Ejemplo II se mezclan, elaboran y endurecen 85,6 g del triepóxido preparado según el Ejemplo 3, de 5,84 equivalentes de diepóxido por kg. y 73,3 g de anhídrido hexahidroftálico.

25.

Se obtienen cuerpos de moldeo de color pardo claro, de transparencia de vidrio y con las propiedades siguientes.

Resistencia a la flexión (VSM 77103) 10,8 - 12,0 kg/mm²

401700



1012

Doblamiento (VSM 77103)	4 - 5 mm
Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	10,5 - 11,75 cm.kp. /cm ²
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	158° C
Heat Distortion (DIN 53461)	160° C
5. Absorción de agua fría (4 días a 23° C)	0,56 %
Absorción de agua hirviente(1 hora a 100° C)	0,42 %

Ejemplo V

De la manera descrita en el Ejemplo II, se mezclan, elaboran y endurecen 188,0 g del compuesto triglicídico preparado según el ejemplo 4, de 5,32 equivalentes de epóxido por kg. con 146,5 g de anhídrido hexahidroftálico. Los cuerpos de moldeo obtenidos, límpidos y de color amarillo claro, dan los índices de medición siguientes :

10. Resistencia al arco voltaico (ASTM 495)	grado 3
15. Resistencia a las corrientes de fuga (DIN 53480)	grado KA 3c
Absorción de agua fría (4 días a 23° C)	0,58 %
Resistencia a la flexión (VSM 77103)	11,25 - 12,48 kp/mm ²
Doblamiento (VSM 77103)	5,1 - 5,3 mm
20. Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	10,3 - 10,5 cm. kp/cm ²
Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	146° C
Heat Distortion (DIN 53461)	153° C

Ejemplo VI

25. De manera análoga a la del Ejemplo II, se mezclan elaboran y endurecen 190,1 g de la resina epoxídica preparada según el ejemplo 5, de 5,26 equivalentes de epóxido por kg. con 146,5 g de anhídrido hexahidroftálico. Se ob-

401700



tienen cuerpos de moldeo claros y límpidos, con las propiedades siguientes :

	Resistencia a la flexión (VSM 77103)	10,32-11,68 kp/mm ²
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	12,75 cm.kp/cm ²
5.	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	147 ^o C
	Heat Distortion (DIN 53461)	153 - 155 ^o C
	Absorción de agua (4 días a 23 ^o C)	0,38 %
	Absorción de agua (1 hora a 100 ^o C)	0,28 %
10.	Resistencia al peso (50 Hz) (según LIEC Pub. 243), índice de 20 segundos:	205 - 215 kV/cm
	Resistencia a las corrientes de fuga (DIN 53480)	KA 3c
	Resistencia al arco voltaico (ASTM 495)	grado 3
	Factor de pérdida dieléctrica, tang. δ	
15.	a 50 ^o C	0,0042
	a 150 ^o C	0,024
	Constante relativa de dielectricidad	
	ϵ_r , 50 Hz	
	a 50 ^o C	3,3
	a 100 ^o C	3,4
20.	a 130 ^o C	3,4
	a 140 ^o C	3,5
	a 150 ^o C	3,6
	Resistencia específica al paso S_D	
	(DIN 53482) (Ω . cm) a 23 ^o C	5.10 ¹⁶
25.	a 80 ^o C	4.10 ¹⁵

Ejemplo VII

Procediendo como en el Ejemplo II, se mezclan, elaboran y endurecen 92,8 g del triepóxido preparado según el ejemplo 6, de 5,39 equivalentes de epóxido por kg. y

401700



73,2 g de anhídrido hexahidroftálico. Los cuerpos de moldeo obtenidos muestran los resultados siguientes :

	Resistencia a la flexión (VSM 771C3)	10,22 - 13,27 kp/mm ²
5.	Doblamiento (VSM 77103)	4,1 - 5,9 mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM 77105)	11,75 - 15,75 cm. kp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según Martens (DIN)	147°C
	Heat Distortion (DIN 53461)	156 - 158°C
10.	Absorción de agua (4 días a 23° C)	0,50 %
	Absorción de agua (1 hora a 100°C)	0,37 %

Ejemplo VIII

Ejemplo de comparación

15. a) De la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo II, se prepara una mezcla de 100 g de isocianurato de triglicidilo de preparación técnica, con 9,3 equivalentes de epóxido por kg. y 135 g de anhídrido hexahidroftálico. La elaboración y el endurecimiento se realizan como en el ejemplo II.
20. b) De acuerdo con la patente alemana 1.932,305, se mezclan con calentamiento 100 g de 1,3-dipropil-5,7-diglicidilglicolurilo con 41,6 g de anhídrido hexahidroftálico ; se endurece la mezcla a 140° C y en 16 horas en los moldes de aluminio que se han indicado antes.
25. Los resultados de las pruebas de comparación es -
tán reseñados en la tabla que sigue :

401700 13



Propiedades	Ejemplo II	Comparación a: isocianurato de triglicido (pat. francesa 1.394.438 y otras)	Comparación b: 1,3-dipropil-5,7-diglicidil-glicolurilo (pat. alemana 1.932,305)
5. Estabilidad del producto en almacena - miento, a 30° C	muy buena (superior a 12 meses)	mala (2 a 3 meses)	descono - cida
Elaborabilidad como resina de colada	Muy buena, fluida con el calentamiento poco viscosa	difícil (cristales, porciones insolubles)	buena (viscosa con el calentamiento)
10. Resistencia a la flexión (VSM), en kg/mm ²	11 - 15	9 - 10	10 - 11
Doblamiento (VSM) en mm.	4 - 6	5 - 6	-
Resistencia a la flexión por impacto (cm.kg/cm ²)	12 - 14	5 - 7	-
15. Heat Distortion (DIN) (°C)	168 - 171	175 - 176	145 temperatura transitoria de vitrificación
Constanto dieléctrica ER			
ER 20° C	3,6	-	3,7
140° C	3,6	3,6	3,7
165° C	3,8	-	-
Factor de pérdida dieléctrica tan δ			
20. 20° C	0,008	-	0,008
140° C	0,008	0,01	0,022
Resistencia de paso (Ω .cm) 25° C	3,5.10 ¹⁶	7.10 ¹⁶	6.4.10 ¹⁵

De la tabla se desprende :

- 25.
- a) La elaborabilidad como resina para colada es mejor para la mezcla según el Ejemplo II.
 - b) Las propiedades de resistencia mecánica de la mezcla endurecida según el Ejemplo II son en parte notable-



mento superiores a las de las sustancias de comparación sobre todo a la de la comparación a).

c) Las propiedades eléctricas, sobre todo a temperaturas a partir de 140° C, son mejores en el cuerpo endurecido según el Ejemplo II que con el derivado de glicolurilo.

5.

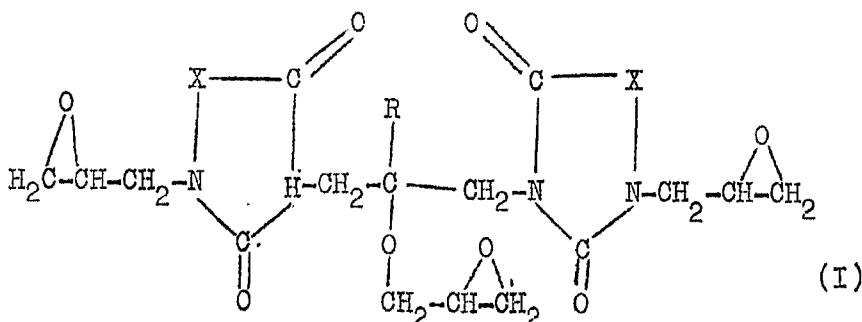
REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patentes suizas núm. 5398/71 del 14 de Abril de 1971 y núm. 3737/72 del 14 de Marzo de 1972.

10.

1.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos de triglicidilo aptos para la composición de mezclas endurecibles, de la fórmula I

15.



20.

en la que

X significa un grupo alquilénico divalente que es necesario para la formación de un heterociclo pentagonal o hexagonal y

25.

R significa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono,

caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula II

401 700



tas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 13 de Abril de 1972.

p.a.

p.p. JAIME ISERN

Firmado: JOSE F. NIETO