

405958



F. P. 24-4-75

Nº 405.958

Int. Cl.º: C07D

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

correspondiente a la solicitud de una

- PATENTE DE INVENCION -

Solicitante: THE DOW CHEMICAL COMPANY

Residencia : 929 East Main Street, MIDLAND,
Michigan, U.S.A.

Enunciado : "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN EPOXIDO
DE UN TRI(HIDROXIFENIL)-ALCANO ALCOXI SUSTITUI-
DO".-

Prioridad : de la solicitud de patente estadounidense
nº 173.257 del 19-8-71

405958



1 Es conocida una serie de epóxidos de poli(hidroxi-
fenil)alcanos sin sustituciones alcoxi. Por ejemplo, los -
di-, tri- y tetra(hidroxifenil)alcanos se han hecho reac-
5 cionar con compuestos tales como epiclorhidrina para for-
mar los correspondientes glicidil-éteres. Estos se han cu-
rado seguidamente para producir resinas de las cuales se -
esperaba que poseyeran las tan ampliamente requeridas pro-
piedades a alta temperatura.

La conveniencia de producir epóxidos a partir de
10 tri- y tetra(hidroxifenil)alcanos se ha puesto de manifies-
to en este campo debido a la fácil disponibilidad de mate-
riales de partida tales como leucaurina.

El tris(4-hidroxifenil)metano, comunmente conocido
como leucaurina, ha sido preparado por reducción de la au-
15 rina con polvo de cinc y ácido acético. Su derivado o deri-
vados sustituidos pueden también prepararse por condensa-
ción de fenoles con cetonas o aldehidos aromáticos. Por -
ejemplo, el tri(4-hidroxifenil)etano se prepara por conden-
sación de fenol y 4-hidroxiacetofenona.

20 Dearborn y otros (I.E.C. 45, No. 12) han producido
epóxidos a partir de bi-, tri- y tetrafenoles mediante un
proceso en el que se mezclan y calientan el fenol, epiclor
hidrina (epi) y un material caústico, produciendose la con-
densación y la dehidrohalogenación en una sola operación.
25 Se ha determinado que el epóxido de leucaurina preparado -
de acuerdo con este método tiene una funcionalidad epóxido
alrededor de 2 y un comportamiento relativamente pobre a -
alta temperatura. Véase también las U.S.P. 2.857.362 y -
2.863.852 (Dearborn y otros), las cuales corresponden a la
30 investigación arriba mencionada.



405958

1 La U.S.P. 2.965.611 (Schwarzer) describe la epoxidación de
tri- y tetra(hidroxifenil)alcanos en los que no más de dos
grupos epoxialcoxifenilo estan sobre un carbono alquiléni-
co. El método de epoxidación de Schwarzer era similar al -
5 de Dearborn a excepción de que la mezcla fenol-epi se ca-
lentó a reflujo antes de la adición del material cáustico
acuoso. Sin embargo, preparó un epóxido solamente a partir
de un tetrakis-compuesto.

10 La Patente Británica 875.811 (Neumann) describe la
preparación del tris- epoxi compuesto desarrollado por -
Schwarzer según un método similar al de Schwarzer excepto
en que se utilizó material cáustico sólido en lugar del -
material cáustico acuoso.

15 Se han descrito varios materiales tipo leucaurina
metoxi-sustituída. Por ejemplo ha sido preparado tris(4-
hidroxi-3-metoxifenil)metano por condensación de vanillina
y guayacol. Otros isómeros según la posición del metoxi y
análogos etoxi están descritos por M. Dominikiewicz (C.A.
34, 747), Patente Francesa 818.594, Patente Suiza 201.182
20 y U.S.P. 2.116.827. Sin embargo no se han encontrado en es-
te campo derivados poliglicidil-eter de estos compuestos.

La presente invención suministra poliglicidil-éte-
res de tri(hidroxifenil)alcanos alcoxi-sustituídos con ren-
dimiento y conversión próximos a los teóricos, un método -
25 eficiente para prepararlos, mezclas de los mismos con otros
compuestos epoxi y sus productos curados, solos o en combi-
nación con otros epóxidos.

Los epóxidos de la presente invención corresponden
a la fórmula:
30

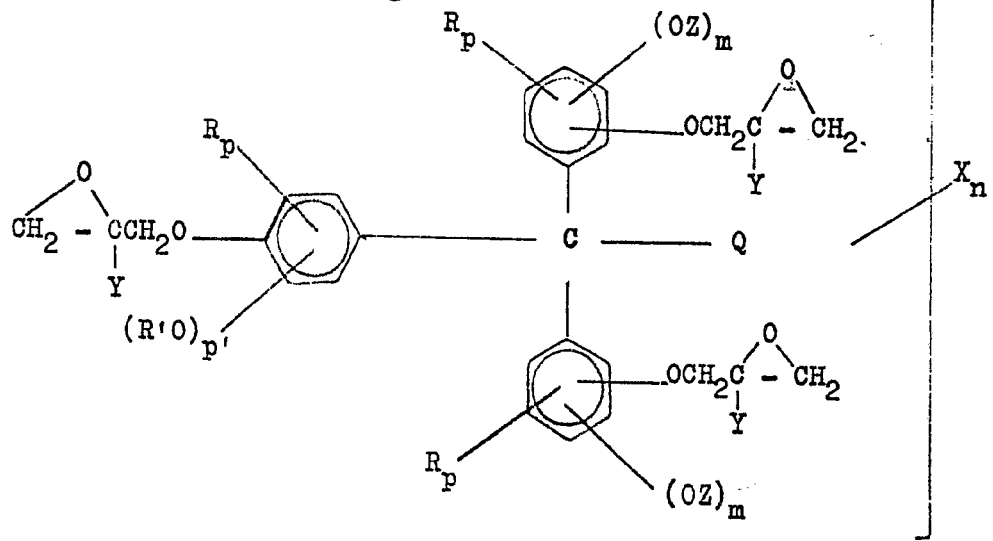


405958

1

5

10



15

en la que Q es H o un grupo alquilo de hasta aproximadamente 10 átomos de carbono; cada uno de los R es independientemente un grupo alquilo o alcoxi de hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, fenilo o un grupo cicloalquilo de - desde 3 hasta alrededor de 6 átomos de carbono; cada uno - de los R' es independientemente un grupo alquilo de hasta 3 átomos de carbono; cada Y es independientemente H o -CH₃;

20

Z es H o $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Y}}{\text{C}}}-\text{CH}_2$; X es Cl, Br o NO₂; cada m es independientemente 0 o 1; cada p es independientemente de 0 a 2; p' es 1 o 2; y n es de 0 a 6.

Los epóxidos de la presente invención se preparan según el procedimiento siguiente:

25

1. Un compuesto trifenólico, correspondiente a la fórmula anterior (cuando los grupos epoxipropoxi y (OZ)_m se sustituyen por (OH)_{m'}, siendo m' 1 ó 2 en los fenilos derivados del fenol y OH en los fenilos derivados de aldehído o cetona), se combina en una vasija adecuada con - por lo menos unos 5 moles por equivalente de hidróxilo, -

30

405958



1 preferiblemente alrededor de 10 moles por equivalente, de
una epihalohidrina. La reacción se lleva a cabo en presen-
cia de un catalizador de acoplamiento, tal como cloruro de
5 benciltrimetilamonio, calentando los reactantes a tempera-
tura entre aproximadamente 60° y 150°C, preferiblemente a
reflujo, durante por lo menos unos 30 minutos y preferible-
mente alrededor de 1 hora.

2. Al término de dicho período, la mezcla se enfría
hasta temperatura entre 35° y 70°C y se añade alrededor de
10 un equivalente como mínimo de material caústico, por equi-
valente de hidroxilo. Esta mezcla de reacción se agita en-
tonces por un tiempo del orden de las 0'5 a 3 horas.

El producto resultante de la reacción de epoxida-
ción tiene preferiblemente una funcionalidad epóxido media
15 que oscila entre alrededor de 2'5 como mínimo y alrededor
de 5, ó bien, un 70% de la teórica como mínimo, teniendo -
en cuenta el número de hidroxilos disponibles en el mate-
rial trifenólico de partida, cualquiera que sea su magni-
tud. Además, el producto es preferiblemente un producto de
20 oxidación primario y no contiene más que pequeñas cantida-
des de productos resinosos secundarios, como pone de mani-
fiesto una Relación de Eficiencia de Epoxidación que osci-
la entre alrededor de 23 y 81 para los productos de reac-
ción de la presente invención. La Relación de Eficiencia
25 de Epoxidación se define como la relación peso equivalente
-epóxi del producto/funcionalidad epóxido media. En esta Re-
lación, el peso equivalente epoxi se calcula a partir de -
los núcleos aromáticos epoxi-sustituídos sóloamente (es de-
cir, aquellos en los que p, p' y n son O y Q es H en la -
30 fórmula anterior). Esta Relación es pues una manera de eva-



405958

1 luar (1) la eficiencia de conversión de hidróxilos en res-
tos epoxi y (2) delimitar la formación de productos secun-
darios.

5 Los productos son líquidos viscosos o sólidos a
temperatura ambiente y muy fluidos a aproximadamente 50°C.

10 Los epóxidos así preparados pueden ser mezclados,
antes del curado, con otros epóxidos para obtener una mez-
cla de propiedades deseadas. Como ejemplos pueden incluir-
se, diluyentes reactivos monofuncionales, tales como fenil
glicidil-eter, alilglicidil-eter, butilglicidil-eter, mo-
nóxido de ciclohexeno y similares; óxidos de alquilenos, ta-
les como óxido de butileno, óxido de propileno, óxido de
octileno y similares. Son también adecuados los epóxidos
polifuncionales, tales como las epoxi-novolacas, diglici-
15 dil-éteres de dihidroxi compuestos líquidos o sólidos; -
dióxido de butadieno, diglicidil eter, dióxido de ciclo-
pentadieno, dióxido de vinilciclohexeno, bis(2,3-epoxi_
ciclopentil)eter, ftalato de diglicidilo, diglicidilani-
lina, trisepóxidos obtenidos a partir de aminofenoles y
20 epi, y similares. También son adecuadas las mezclas de -
los mencionados productos. El epóxido de la presente in-
vención, ya sea sólo o en combinación con otras resinas,
puede ser entonces curado bajo condiciones típicas de cu-
rado con catalizadores conocidos, tales como polialquilen
25 aminas y similares.

30 Las aplicaciones de las resinas así producidas -
son similares a las de otros epóxidos, incluyendo por ejem-
plo, moldeo de recipientes, encapsulación, revestimientos
y espumas de altas características, vaciado de piezas, la-
brado, revestimiento de cables para alta temperatura, com

405958



1 puestos para calafateado, asociaciones fibra-resina, la-
minados, adhesivos, compuestos para moldeo y similares.

5 Los compuestos trifenólicos que son precursores -
de los epóxidos de la presente invención se preparan gene-
ralmente mediante condensación de un aldehído o cetona aro-
máticos alcoxi-sustituídos, tales como alcoxihidroxiben-
zaldehídos o alcoxihidroxialcanofenonas, con un exceso,
preferiblemente un gran exceso, de un fenol sustituido o
insustituído.

10 La mezcla de reacción se agita, frecuentemente con
calefacción, y con introducción de un ácido fuerte, tal co-
mo SO_4H_2 , ClH o BrH , como catalizadores. La reacción sub-
siguiente es exotérmica y cuando el desprendimiento de ca-
lor termina, se establece la temperatura de reacción pre-
15 determinada y se continúa hasta que la reacción se comple-
ta sustancialmente. El aislamiento del producto se realiza
según técnicas y procedimientos convencionales.

20 Tal como se indicó en la fórmula anterior, los -
tri(hidroxifenil)alcanos alcoxi-sustituídos que son aquí
adecuados para la epoxidación, pueden ser sustituidos en
cualquier posición de los fenilos derivados de fenol y -
pueden contener sustituyentes tales como Cl, Br o NO_2 . -
Resultará evidente para los entendidos en la materia, que
la presencia de ciertos sustituyentes, en particular los
25 grupos que orientan a meta, puede tender a inhibir la -
condensación entre fenoles y aldehidos o cetonas para dar
materiales trifenólicos. En este caso, se lleva a cabo la
condensación en primer lugar y seguidamente se sustituye
el producto. Son ejemplos la nitración y la halogenación.
30 Sin embargo, es aconsejable llevar a cabo dichas sustitui-



405958

1 ciones antes de la epoxidación, debido a la vulnerabilidad
a la apertura de los anillos de óxirano, destruyéndose así
su funcionalidad.

5 Mediante la utilización de un fenol sustituido, o
mediante la condensación de la estructura de tres anillos,
seguida de introducción de los sustituyentes deseados, pue-
de disponerse convenientemente de precursores con una am-
plia gama de sustituyentes sobre los anillos fenílicos de-
rivados de fenol. Estos compuestos pueden ser entonces fá-
cilmente epoxilados. Por ejemplo, se han obtenido buenos
10 resultados utilizando o-metoxifenol, o-ciclohexilfenol,
o-cresol, o-hexilfenol, 2-metilresorcinol, 4-dodecilresor-
cinol, p-cresol, p-tercbutilfenol, o-fenilfenol, m-cresol,
y similares.

15 El epóxido se forma entonces efectuando en primer
lugar la condensación entre el compuesto trifenólico y una
epihalohidrina, en presencia de un catalizador de condensa-
ción, bajo las condiciones que se han especificado anterior-
mente. Entre los catalizadores adecuados se incluyen halu-
ros de benciltrimetilamonio, tales como el cloruro; aminas
20 terciarias tales como bencildimetilamina, trietilamina, N,
N, N', N'- tetrametiletildiamina y similares, N-metilmor-
folina; haluros de trifenilfosfonio, tales como el yoduro,
bromuro o cloruro; fosfato de dietiltrifeniletilfosfonio y
25 otras sales iónicas correspondientes incluyendo fosfonatos,
acetatos, nitratos y similares. El catalizador preferido es
el cloruro de benciltrimetilamonio (CBTMA).

30 Después de transcurrido un tiempo suficiente para
asegurar el grado deseado de acoplamiento de los grupos -
epi a los grupos hidroxilos, la mezcla de reacción se en-



405958

1 fría hasta una temperatura dentro del intervalo arriba es-
pecificado. Se procede entonces a la dehidrohalogenación -
utilizando una base tal como NaOH, NaOH en solución satu-
rada de CO_3Na_2 , aluminato sódico o similares. Es adecuado
5 el NaOH 3N, al igual que el NaOH del 30-50% añadido lenta-
mente a la solución con eliminación azeotrópica del H_2O .
Puede utilizarse también KOH alcohólica al 20% a reflujo.
Se prefiere NaOH 3N en CO_3Na_2 saturado.

10 El reactivo utilizado para introducir el grupo -
epoxialcoxi, mediante el cual los compuestos trifenólicos
de la presente invención se convierten en los correspon-
dientes glicidil-éteres, es usualmente epiclorhidrina.
Sin embargo son también adecuados epibromhidrina, 1-cloro-
2,3-epoxi-2-metilpropano y similares.

15 Con más detalle, los epóxidos de la presente in-
vención se preparan colocando el fenol (preferiblemente
4,4',4"-trihidroxi-3-metoxi-trifenilmetano), una epiha-
lohidrina (preferiblemente epiclorhidrina) y un cataliza-
dor de condensación, en un matraz adecuado, equipado con
20 agitador, termómetro y condensador de reflujo. La mezcla
de reacción se calienta entonces a reflujo durante aproxi-
madamente una hora. A continuación, el matraz se enfría -
hasta aproximadamente 50°C , por ejemplo en un baño de agua
y, mientras se mantiene esta temperatura, se añade con -
25 agitación el material caústico acuoso en CO_3Na_2 saturado.
Debe utilizarse como mínimo un equivalente de material -
caústico por equivalente de hidroxilo fenólico y es prefe-
rible utilizar un ligero exceso sobre la cantidad esteo-
quiométrica.

30 Al término de una hora, durante la cual se ha -



405958

1 completado la adición de material caústico, continuando
la calefacción y agitación, la mezcla resultante se de-
ja separar en fase acuosa y fase orgánica, eliminando -
la fase acuosa. La fase orgánica que queda se lleva de
5 nuevo al baño de agua, se calienta a 50°C y se continúa
la agitación mientras se añade de nuevo hidróxido sódico
en solución acuosa saturada de carbonato sódico.

La calefacción y agitación se continúan a 50°C
durante otra hora más y al término de este tiempo la -
10 fase acuosa se elimina de nuevo. La fase orgánica resul-
tante se lava una vez con agua que se ha acidulada lige-
ramente con ácido acético y se lava seguidamente con agua
sola hasta que el eluyente es neutro al papel de pH. Si
se desea, el agua de lavado pueda contener algo de clo-
15 ruro sódico para disminuir la tendencia del agua a emul-
sificarse en la fase orgánica. Una vez terminado el la-
vado con agua, el material orgánico resultante se desti-
lla a presión reducida para eliminar trazas de agua y epi-
clorhidrina que no ha reaccionado. Como resultado de es-
20 tos procesos se obtiene, por ejemplo, un derivado tri-
epoxipropoxi del compuesto trifenólico del cual se deter-
minan los pesos molecular y epoxi equivalente, encontrán-
dose que son próximos a los teóricos.

El producto epoxi más preferido en esta invención
25 es el 4, 4', 4"- tri(2,3-epoxipropoxi)-3-metoxi-trifenil
metano, teniendo preferentemente un peso epoxi equivalen-
te entre alrededor de 158 y 175 y una funcionalidad epóxi-
do media entre alrededor de 2'8 y 3'2 (Relación de Eficien-
cia de Epoxidación entre alrededor de 47 y 58), y una vis-
30 cosidad comprendida entre alrededor de 25,000 y 50,000 -



405958

1 cps. a 60°C.

5 Otra especie asimismo preferida es el tris(3-metoxi-4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)metano, teniendo preferentemente un peso epoxi equivalente entre alrededor de 175 y 210, una funcionalidad epóxido media entre alrededor de 2'8 y 3'2 (Relación de Eficiencia de Epoxidación entre aproximadamente 52 y 78).

10 Los poliepóxidos de la presente invención pueden mezclarse con varios otros epóxidos tal como se discutió anteriormente. Por ejemplo, pueden mezclarse con resinas epoxi novolacas, para dar mezclas con viscosidad inferior a la de la novolaca sola, sin sacrificar la funcionalidad y consecuentemente, con retención sustancial de las propiedades físicas y químicas de los epóxidos curados de la presente invención. De la misma manera, estos poliepóxidos pueden mezclarse con diglicidil-éteres de dihidroxi compuestos líquidos o sólidos, para incrementar ligeramente la densidad de enlaces cruzados en los productos curados. Mediante tales mezclas es posible ajustar las propiedades de la resina según se desee, generalmente, mejorando las resistencias a la flexión, sin imponer ninguna dificultad a la fabricación. La flexibilidad de este concepto puede ejemplificarse por el hecho de que las mezclas pueden lograrse mezclando los poliepóxidos antes del proceso de curado o mezclando los reactantes fenólicos antes de la epoxidación. La posibilidad de combinaciones es innumerable. Utilizando una cantidad tan pequeña como del orden del 5% en peso de los epóxidos de la presente invención, pueden mejorarse las propiedades de los epóxidos arriba mencionados.

15

20

25

30



405958

1 Los poliepóxidos de esta invención son generalmen-
te útiles en los mismos campos de aplicación que otras re-
sinas epoxi, tal como se ha indicado anteriormente.

5 Los poliepóxidos producidos de acuerdo con las -
instrucciones que aquí se dan, pueden ser curados median-
te los agentes habituales, bajo condiciones conocidas. Se
ha encontrado que los siguientes agentes de curado son -
realmente adecuados: metilendianilina, m-fenilendiamina y
mezclas de las mismas; o- y p-fenilendiaminas; bencidina;
10 diaminodifenilsulfona; 2,6-diaminopiridina; bencildimetil-
amina; tetrametiletildiamina; N-metilmorfolina; dietilen
triamina; trietildiamina; tetrametilguanidina; dician-
diamida; dimetiletanolamina; dietanolamina; trialquilami-
nas, tales como trietilamina, tripropilamina y tributila-
mina; 4-picolina; y similares. Son también adecuados los
15 complejos de F_3B , tales como F_3B monoetilamina; boratos,
tales como borato de tricresilo; anhídridos, tales como -
anhidrido metil-nádico, anhídrido hexahidroftálico, anhi-
drido dodecil-succínico, anhídrido succínico, anhídrido
20 maleico, anhídrido ftálico, anhídrido glutárico, dianhi-
drido piromelítico, anhídrido trimelítico, anhídrido te-
trahidroftálico, anhídridos cloréndicos, polianhídridos
polisebácicos, polisulfuros, anhídrido poliazelaico, dian-
hidrido del ácido benzofenonatetracarboxílico, dianhidri-
do del ácido ciclopentanotetracarboxílico y similares.

25 Todos estos agentes de curado pueden utilizarse
para curar los epóxidos de la presente invención dentro
de un amplio margen de temperaturas dependiendo de las -
propiedades deseadas y del agente de curado utilizado. -
30 Podrían utilizarse, por ejemplo, 2 horas a 120°, para ob



MAR. 1975

405958

1 tener un curado muy ligero con aminas aromáticas, aminas
terciarias, complejos de F_3B , boratos, y los anhídridos
fácilmente solubles o de bajo punto de fusión. Para obte-
ner propiedades óptimas es más adecuado proceder a un cu-
5 rado por etapas, tal como 16 horas a $85^{\circ}C$, más 16 horas a
 $160^{\circ}C$, o bien 16 horas a $85^{\circ}C$ más 16 horas a $160^{\circ}C$ más 4
horas a $230^{\circ}C$. Son deseables, por supuesto, tiempos de cu-
rado lo más cortos posible y en este sentido, pueden lo-
grarse altas temperaturas de distorsión por el calor, cu-
10 rando 2 horas a $230^{\circ}C$ con agentes de curado tales como me-
tilendianilina, meta-fenilendiamina, bencidina, diaminodi-
fenilsulfona, complejos de F_3B , mezclas de anhídrido malei-
co y anhídrido trimelítico, mezclas de anhídrido maleico y
anhídrido piromelítico, mezclas de anhídrido hexahidroftá-
15 lico y anhídrido trimelítico o piromelítico, mezclas de an-
hidridos ftálico y anhídrido trimelítico o piromelítico.
Pueden utilizarse también otros anhídridos, tales como -
dianhídrido del ácido ciclopentanotetracarboxílico o dian-
hídrido del ácido benzofenonatetracarboxílico mezclados con
20 anhídridos maleico, ftálico o hexahidroftálico. O bien pue-
den utilizarse sólo los anhídridos de alto punto de fusión,
con tal de que estén bien molidos con la resina, para lo-
grar su completa dispersión.

Debido a la combinación sobresaliente de resisten-
25 cia a la flexión y alta temperatura de distorsión por el -
calor y resistencia al calor, así como otras óptimas pro-
piedades, estas resinas epoxi son adecuadas para utilizar-
se en múltiples aplicaciones y campos especializados.

En el campo de los epoxi reforzados con vidrio, -
30 encuentran aplicación en blindajes y conos de protección



405958

1 frente al calor con alta temperatura de ablación, así como en cubiertas de motor y cámaras de empuje de cohetes. Otras aplicaciones se encuentran en laminados de vidrio - que requieren gran resistencia al calentamiento tales como los paneles de circuitos impresos. Dado que los productos curados tienen una sobresaliente resistencia química y a los disolventes, pueden utilizarse en tubos de epoxi-fibra de vidrio los cuales tendrán también una resistencia al calentamiento superior a la que ha sido posible -
5 lograr hasta ahora. Esto se cumple también para bombonas de presión y tanques que requieren resistencia química, - a los disolventes y/o al calor. Otras de las posibilidades son vitrinas y chimeneas y elementos de soporte de - epoxi-vidrio que requieren la máxima resistencia a los -
10 ácidos, los materiales caústicos o los disolventes.

15 Estos epóxidos pueden también utilizarse como componentes estructurales con fibra de carbón, fibra de boro o fibra de vidrio en el campo de la aeronáutica en el cual se requieren ahora componentes con mayor resistencia al -
20 calor.

En el campo de la electricidad, estas composiciones, con agentes de curado adecuados, dan lugar a formulaciones curadas con mayor resistencia al calor y solidez - en caliente que las disponibles hasta ahora, bajas constantes dieléctricas, alta resistividad, baja pérdida eléctrica y superior resistencia a la flexión y a la tracción.
25

Los revestimientos basados en la utilización de estos nuevos epoxi proporcionan mayor resistencia química, - al calor o a los disolventes. Esto se cumple para revestimientos sin disolvente, así como para revestimientos basa-
30

4059587 MAR 1975



1 dos en esteres de ácidos grasos tales como los obtenidos de tung, castor dehidratado o linaza.

5 Estos epóxidos son también una base excelente para las resinas más recientemente desarrolladas a base de epoxi-acrilato u otras resinas de vinilesteres de alta - resistencia química.

Los compuestos de la presente invención son especialmente útiles en el campo de los adhesivos de alta - temperatura.

10 Los Ejemplos siguientes sirven para ilustrar la - invención.

EJEMPLO 1

15 Se prepara 4, 4', 4'' -trihidroxi-2,2'-dimetil-3''-metoxi-trifenilmetano, con el fin de mostrar un método de preparación de los epóxidos precursores.

20 A una solución de vanillina (4-hidroxi-3-metoxiben-
zaldehído, 100 g., 0'65 mol) y m-cresol (702 g., 6'5 mol) en ácido acético glacial (600 ml.), enfriada a 4°C, se le añadió lentamente con agitación, una solución de catalizador (preenfriada a 4°C) consistente en ácido sulfúrico/ácido acético glacial (100 ml./300 ml.).

25 La solución rojo oscuro resultante se agitó durante varios minutos más y se dejó estar durante un periodo de 3 días a 4°C..

30 La adición de agua (2'5 litros) a la solución de reacción dió lugar a una suspensión de sólidos que se disolvieron y extrajeron con dietileter. Se neutralizó la - fase orgánica con bicarbonato sódico acuoso y se lavó varias veces con solución saturada de cloruro sódico.



405958

1 Se eliminó el eter y la mayor parte del m-cresol
sin reaccionar, mediante destilación a presión reducida.
La masa residual se sometió a destilación por arrastre de
vapor, para eliminar las últimas trazas de m-cresol. La
5 masa sólida resultante se trituró con agua, se filtró, se
lavó abundantemente con agua fría y se secó. El rendimien-
to fué de 200 g. de producto seco; el análisis por cromatografía de desplazamiento en gel (CDG) indicó una pureza del 95% de la estructura deseada.

10 El procedimiento que se acaba de describir fué -
utilizado para preparar los siguientes derivados de tri-
fenilmetano:

- 15 (a) 4, 4', 4"-trihidroxi-3,3'-difenil-3"-
-metoxi-trifenilmetano (a partir de vanillina
y 2-fenilfenol)-rendimiento 62%;
- (b) 4, 4', 4"-trihidroxi-3,3'-d ciclohexil-3"-
-metoxi-trifenilmetano (a partir de vanillina
y 2-ciclohexilfenol)-rendimiento 63%;
- 20 (c) 2, 2', 4" -trihidroxi-5,5'-dimetil-3"-
-metoxi-trifenilmetano (a partir de vanillina
y p-cresol)-rendimiento > 50%;
- (d) 2,4',4"-trihidroxi-3-metoxi-trifenil-
metano (a partir de 2-hidroxi-3-metoxi-
-benzaldehido y fenol)-rendimiento 84%;
- 25 (e) 2,4',4" -trihidroxi-5-metoxi-trifenil-
metano (a partir de 2-hidroxi-5-metoxi-
benzaldehido y fenol)-rendimiento 70%
- (f) 4, 4', 4" -trihidroxi-3-metoxi-trifenil-
metano (a partir de vanillina y fenol)- rendi-
30 miento 89% .



405958

- 1 (g) 4,4',4''-trihidroxi-3,3',3''-trimetoxi-
-trifenilmetano (a partir de vanillina y
2-metoxifenol)-rendimiento >50% ; y
- 5 (h) 4,4',4''-trihidroxi-3,3'-diisopropil-
5,5'-dimetil-3''-metoxi-trifenilmetano
(a partir de vanillina y 5-metil-2-
-isopropil-1-fenol)-rendimiento >50%.

EJEMPLO 2

10 Se preparó 2,2',4,4',4'' - pentahidroxi- 5,5'- di-
n-hexil-3''-metoxitriifenilmetano según el siguiente proce-
dimiento:

15 A una solución en eter anhidro de cloruro de cinc
(100 g en 300 ml de eter) se añadió 4-n-hexilresorcinol -
(175 g ; 0'9 mol). Después de calentar suavemente esta -
mezcla hasta obtener una solución, se añadió vanillina -
(63 g ; 0'41 mol) en una sola porción. La mezcla de reac-
ción se agitó y se mantuvo a temperatura de reflujo por -
un periodo de tres horas; seguidamente se dejó en agita-
20 ción a temperatura ambiente durante toda la noche.

El tratamiento subsiguiente requirió la adición de
más eter a la mezcla de reacción. La solución orgánica se
lavó con agua (4 x 250 ml.) y se destiló bajo presión re-
ducida. El producto crudo (sólido amarillo), se recrista-
25 lizó en benceno. En rendimiento fué de 126 g. (60%) de 2,
2', 4, 4', 4''-pentahidroxi-5,5'-di-n-hexil-3''-metoxi-tri-
fenilmetano en forma de sólido casi blanco.

El producto se analizó por CDG, exhibiendo un vo-
lumen de elución consistente con la estructura esperada.



MAR. 1976

405958

EJEMPLO 3

1 Se preparó 1,1,1- ((4,4',4''-trihidroxi-3-metoxi)-trifenil)-etano de la siguiente manera:

5 Un matraz de fondo redondo de tres bocas y un litro de capacidad, equipado con agitador mecánico y difusor para la entrada de ClH, se cargó con fenol (282 g. 3 moles), 4-hidroxi-3-metoxi-acetofenona (acetovanillina) (50 g., 0,304 mol) y ácido tioglicólico (5,6 g., 0,06 mol) como catalizador. La mezcla se calentó a 45°C y se pasó entonces lentamente cloruro de hidrógeno a través de la mezcla de reacción agitada, a lo largo de un periodo de 4 horas, manteniendo durante este tiempo la temperatura a 50-55°C mediante calefacción exterior.

10 La mezcla de reacción enfriada se extrajo del matraz con la ayuda de dietileter (300 ml.), para formar una solución orgánica. La solución se lavó con varias porciones de agua y el eter se eliminó por destilación bajo presión reducida. El exceso de fenol presente en el producto se eliminó por destilación a vacío, seguida de destilación con arrastre de vapor.

15 El proceso dió un rendimiento de 50 g. (50%) de un producto que se caracterizó por CDG como el tri(hidroxifenil)etano esperado.

25 EJEMPLO 4

Se preparó Tris(3-metoxi-4-(2,3-epoxipropoxi)fenil)metano de la manera siguiente:

30 A 382 g. de 4,4',4''-trihidroxi-3,3',3''-trimetoxi-trifenilmetano (un mol, 3 equivalentes) se le añadieron 2780 g. de epiclorhidrina (30 equivalentes) y 2,9 de cloru-

405958



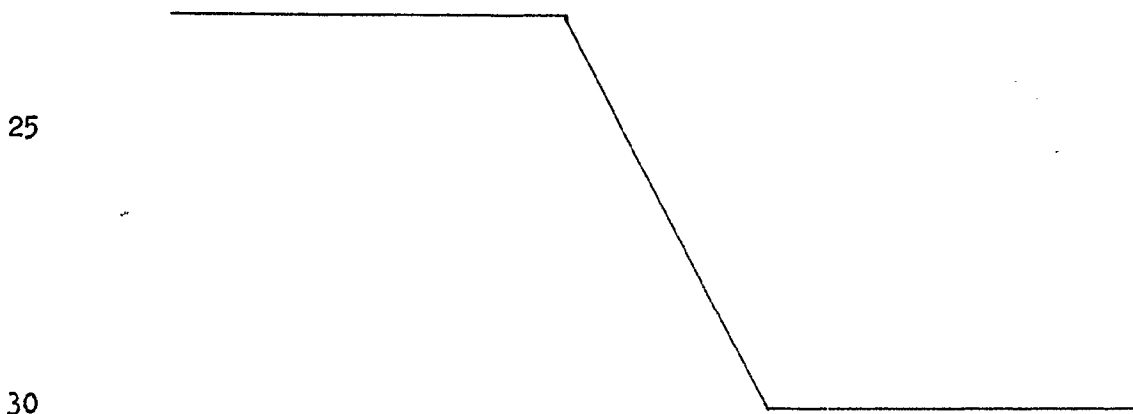
MAR. 1975

1 ro de benciltrimetilamonio (solución al 60%) (1 equivalen-
te por cien). La solución se calentó a reflujo (119°C) du-
rante 1 hora para completar la condensación. La solución -
se trató durante 1 hora a 50°C con 984 ml. de NaOH 3N en -
5 solución saturada de CO_3Na_2 (1 equivalente). La salmuera -
alcalina agotada se separó y descartó .

El epoxi intermedio se trató entonces con 516 ml.
de la solución NaOH 3N- CO_3Na_2 saturado (0'5 equivalentes)
a 50°C durante 1 hora más. La salmuera alcalina gastada -
10 se separó y la solución en epiclorhidrina se lavó repeti-
damente con agua hasta neutralidad del agua de lavado.

La solución en epiclorhidrina se secó sobre sulfa-
to sódico anhidro y se filtró. La epiclorhidrina se elimi-
nó por destilación bajo presión reducida. La resina resi-
15 dual dió un peso epoxi equivalente de 200 (teórico 183'5),
y se estimó que era el derivado triepoxi deseado del 4,4',
4"-trihidroxi-3,3',3"-trimetoxi-trifenilmetano, de acuerdo
con el análisis por CDG.

Por un procedimiento similar pueden ser preparados
20 derivados poliepoxi de otros trifenilmetanos. En la Tabla I
se da una lista de los derivados que fueron sintetizados.



405958



TABLA I

		Compuesto Fenólico	Cantidad de epiclorhidrina utilizada	Rendimiento de poliepó- xido	Epoxi Equiv. Teor.	Peso Encont.
5	1	4,4',4"-trihidrox- -2,2'-dimetil-3"- -metoxi-TFM * (150 g., 0'428 mol)	1.190 g.	200 g. (91%)	173'8	182
	2	4,4',4"-trihidrox- -3,3'-difetil-3"- -metoxi-TFM (200 g., 0'421 mol)	1.170 g.	249 g. (93%)	215'2	231
10	3	4,4',4"-trihidrox- -3,3'-diciclohexil- -3"-metoxi-TFM (140 g., 0'289 mol)	803 g.	182 g. (97%)	219'2	234
	4	2,2',4"-trihidrox- -5,5'-dimetil-3"- -metoxi-TFM (84 g., 0'24 mol)	690 g.	109g. (88%)	173'8	234
15	5	4,4',2"-trihidrox- 3"-metoxi-TFM (76 g., 0'246 mol)	560 g.	106 g. (88%)	163'0	176
	6	4,4',2"-trihidrox- 5"-metoxi-TFM (60 g., 0'186 mol)	516 g.	86 g. (95%)	163'0	174
20	7	4,4',4"-trihidrox- 3-metoxi-TFM (75 g., 0'232 mol)	760 g.	97 g. (86%)	163'0	170
	8	4,4',4"-trihidrox- -3,3',3"-trimetoxi- TFM (480 g., 1'24 moles)	3.555 g.	430 g. (63%)	183'5	200
25	9	4,4',4"-trihidrox- -2,2'-dimetil-5,5'- -diisopropil-3"-me- toxi-TFM (100g., 0'230 mol)	560 g.	112 g. (81%)	200'9	210
	10	2,2',4,4',4"-penta- hidrox-5,5'-di-n- hexil-3"-metoxi-TFM (97 g., 0'189 mol)	940 g.	139 g. (93%)	161'5	173
30	11	1,1,1-((4,4',4"-tri- -hidrox-3-metoxi)- trifenil)etano (45 g., 0'134 mol)	367 g.	54 g. (80%)	178'4	185

* Trifenilmetano

405958-7



MAR. 1975

1

EJEMPLO 5

Los glicidil-éteres de la presente invención fueron entonces curados de la manera siguiente:

5

Se mezclaron 60 gramos de tris(3-metoxi-4-(2,3-epoxi-propoxifenil))metano (el triglicidil-eter derivado de 4,4',4"-trihidroxí-3,3'-3"-trimetoxi-trifenilmetano) - con 14'85 g. de metilen dianilina (MDA)-(1 equivalente de MDA/equivalente de glicidil-eter). La mezcla se calentó suavemente, manteniéndola a temperatura por debajo de 75°C, mientras se agitaba. La solución se desgasificó entonces a vacío y se vertió en moldes que estaban precalentados a -50°C. Las muestras se curaron dejándolas estar a 100°C durante dos horas, seguido de un período de dieciseis horas a 180°C.

10

15

La resina resultante tenía una temperatura de distorsión por el calor (TDC) de 221°C, una dureza Barcol de 60, resistencia a la flexión de 1.406 Kp/cm², y módulo de flexión de 37.900 Kp/cm² (se utilizó en todos los casos un ASTM D790-66). La temperatura de distorsión por el calor se determinó por análisis termo-mecánico, tal como se discute en Perkin-Elmer Industrial News 20, No. 4 (1970), páginas 6 y 7, adaptado a un Du Pont Thermal Mechanical Analyzer, utilizandó el mismo tamaño de muestra (0'76 x 0'51 x 0'51 cm).

20

25

Otros epóxidos se curaron y probaron de forma similar. Debe hacerse notar que la muestra No. 1 en la Tabla - es un epóxido de leucaurina sin sustitución alcoxi, incluido con fines comparativos. Los resultados se dan en la Tabla II siguiente:

30

405958

TABLA II

405958

	Cant. de MDA Utilizada		Propiedades Físicas de las Resinas			
	Equiv. MDA	Equiv. TFM	TDC	Dureza Barcol	Resistencia Flex. KG/cm ²	Módulo Flex. KG/cm ²
1						
	Epóxido					
	Leucaurina tri-epóxido	1.0	35890.	45	879	32.350
	4,4',4"-trihidroxil-3-metoxi-TFM *	1.0	26790.	48	1.146	42.970
5						
	2,2',4,4',4"-pentahidroxil-5,5',5"-di-n-hexil-3"-metoxi-TFM (penta-epóxido)	1.5	30390.	41	788	28.550
	4,4',4"-trihidroxil-3,3',3"-trimetoxi-TFM (tri-epóxido)	1.0	22190.	60	1.406	37.900
10						
	4,4',4"-trihidroxil-3,3'-difenil-3"-metoxi-TFM (tri-epóxido)	0.5	24190.	47	1.090	41.280
	4,4',4"-trihidroxil-2,2'-dimetil-3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.5	23490.	50	1.181	37.130
15						
	4,4',4"-trihidroxil-3,3'-diciclohexil-3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.0	24390.	46	970	37.760
	4,4',2"-trihidroxil-5"-metoxi-TFM (tri-epóxido)	1.0	24790.	44	879	30.310
20						
	4,4',2"-trihidroxil-3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.0	26290.	45	415	29.400
	4,4',4"-trihidroxil-2,2'-dimetil-5,5'-diisopropil-3"-metoxi TFM	1.0	25990.	42	592	29.180
	1,1,1-((4,4',4"-trihidroxil-3-metoxi)-trifenil)etano	1.0	21890.	47	1.294	33.610

* Trifenilmetano

405958

TABLA II

	Epóxido	Cant. de MDA Utilizada	
		Equiv. MDA	Equiv. TFM
1	Leucaurina tri-epóxido	1.0	2
	4,4',4"-trihidroxi-3-metoxi-TFM * (tri-epóxido)	1.0	2
5	2,2',4,4',4"-pentahidroxi-5,5'- di-n-hexil-3"-metoxi-TFM (penta-epóxido)	1.5	2
	4,4',4"-trihidroxi-3,3',3"- trimetoxi-TFM (tri-epóxido)	1.0	2
10	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-difenil- 3"-metoxi-TFM (tri-epóxido)	0.5	2
	4,4',4"-trihidroxi-2,2'-dimetil- 3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.5	2
	4,4',4"-trihidroxi-3,3'-diciclo- hexil-3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.0	2
15	4,4',2"-trihidroxi-5"-metoxi- TFM (tri-epóxido)	1.0	2
	4,4',2"-trihidroxi-3"-metoxi TFM (tri-epóxido)	1.0	2
20	4,4',4"-trihidroxi-2,2'-dimetil- 5,5'-diisopropil-3"-metoxi TFM	1.0	2
	1,1,1-((4,4',4"-trihidroxi-3- metoxi)-trifenil)etano	1.0	2

* Trifenilmetano

25

30

405958



Propiedades Físicas de las Resinas

<u>TDC</u>	<u>Dureza Barcol</u>	<u>Resistencia Flex. Kg/cm²</u>	<u>Módulo Flex. Kg/cm²</u>
358°C.	45	879	32.350
267°C.	48	1.146	42.970
303°C.	41	788	28.550
221°C.	60	1.406	37.900
241°C.	47	1.090	41.280
234°C.	50	1.181	37.130
243°C.	46	970	37.760
247°C.	44	879	30.310
262°C.	45	415	29.400
259°C.	42	592	29.180
218°C.	47	1.294	33.610



405958

1

En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

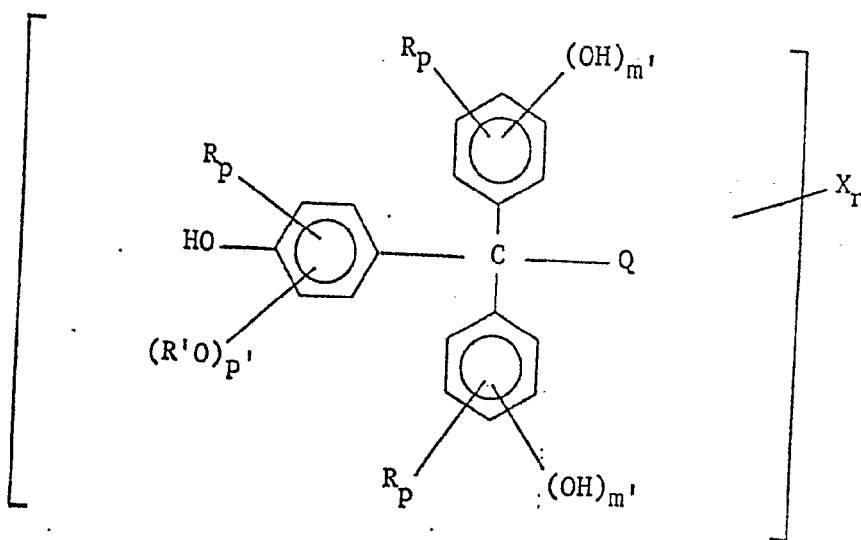
REIVINDICACIONES

5

1. Procedimiento para la producción de un epóxido de un tri(hidroxifenil)-alcano alocoxi-sustituido de fórmula:

10

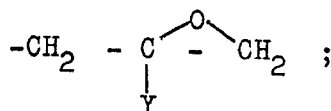
15



20

donde Q es hidrógeno o un alquilo de hasta unos diez átomos de carbono; cada R es independientemente un grupo alquilo o alcoxi de hasta aproximadamente doce átomos de carbono, fenilo, o un grupo cicloalquilo de 3 a 6 átomos de carbono; cada R' es independientemente un grupo alquilo de hasta aproximadamente 3 átomos de carbono; cada Y es independientemente hidrógeno o -CH₃; Z es hidrógeno o

25

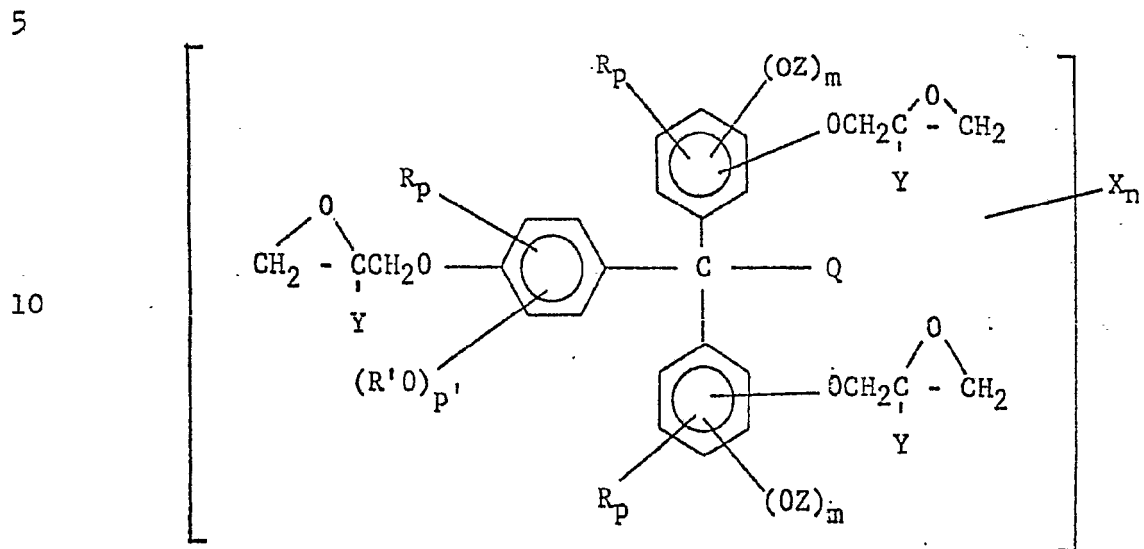


30

X es cloro, bromo, o NO₂; cada m es independientemente 0 ó 1;



1 cada p es independientemente 0 a 2; p' es 1 ó 2; y n es 0 a 6, cuyo procedimiento se caracteriza porque se hace reaccionar un fenol que corresponde a la fórmula:



donde m' es 1 ó 2, y Q , R , R' , X , p , p' , y n tienen los significados dados anteriormente, con por lo menos 5 moles por equivalente de hidroxilo de una epihalohidrina en presencia de un catalizador de unión a una temperatura comprendida entre 60 y 150°C, seguido por reacción con al menos un equivalente de hidróxido sódico por equivalente de hidróxilo a una temperatura comprendida entre 35 y 70°C.

2. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN EPOXIDO DE UN TRI(HIDROXIFENIL)-ALCANO ALCOXI SUSTITUIDO".

30

405958



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinticinco páginas mecanografiadas.

5

Madrid, 18 de agosto 1.972

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30