

410339

CASE 3-7964

F.E. 4-3-75



Int. Cl.: C07D

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

410339

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVOS COMPUESTOS DIGLICIDILICOS", a favor de la firma suiza CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Objeto de este invento son nuevas diglicidilimidazolidonas, a saber, diglicidilhexahidrobencimidazolidona y diglicidiltetrahidrobencimidazolidona (= diglicidiltetrahidrobenzo-2[3H]-imidazolona), eventualmente substituidas por alquilo, que mediante endurecimiento con aminas o anhídridos pueden emplearse para la preparación de resinas de colada, resinas para electrotecnia, polvos de sinterización, masas para prensa, fases B, etcétera.

5. Por la patente suiza 471 149 se conocen ya diglicidilimidazolidonas a base de etilenurea o propilenurea.

10. Además, en la patente rusa 271 005 se describe la diglicidilbencimidazolona. En ella se señala también

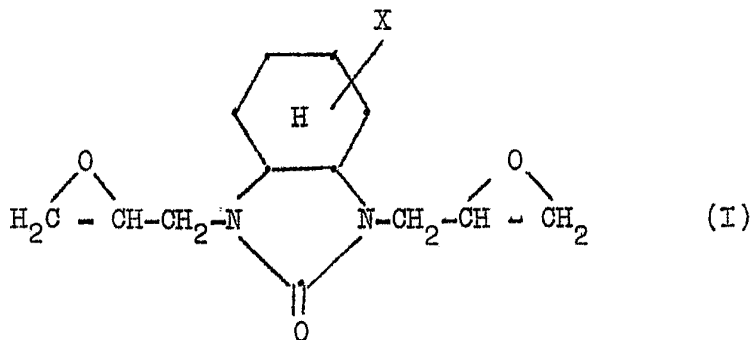
410339 - 4 ENE. 1978



la extraordinaria resistencia a la presión que tienen las resinas endurecidas.

Las diglicidilhexahidrobencimidazolidonas de la fórmula

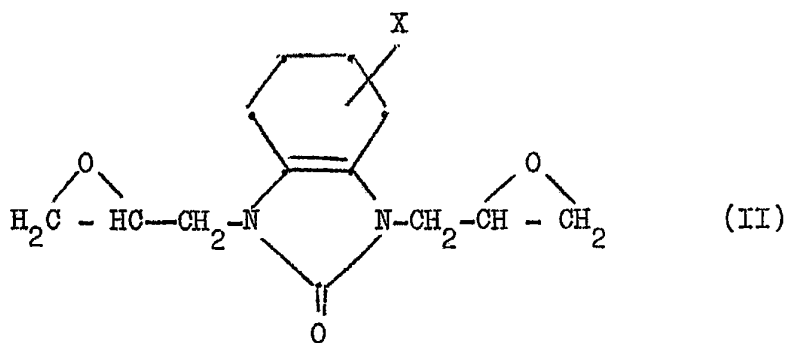
5.



10.

y las diglicidiltetrahydrobenzimidazolidonas de la fórmula

15.



20.

donde

X significa hidrógeno o un grupo alquílico con 1 a 4 átomos de carbono (en particular, el grupo metílico o etílico),

25.

conformes a este invento, puede prepararse fácilmente y con buena pureza y conducen a productos endurecidos que son más estables frente al agua que los productos conocidos.

410339



- Los éteres diglicídicos de las fórmulas (I) y (II) pueden prepararse a partir de las respectivas hexahidrobencimidazolidonas o tetrahidrobencimidazolidonas que presentan junto a los átomos de nitrógeno grupos que pueden convertirse en grupos epoxídicos, como, en particular, un grupo de hidroxihalopropilo (por ejemplo, el grupo de hidroxicloro- o hidroxibromo-etilo). El grupo hidroxílico puede hallarse en la posición 2 o 3 y el halógeno en la posición 3 o 2. La reacción se efectúa de la manera ordinaria, principalmente en presencia de agentes desdobladores de haluro de hidrógeno, como álcalis fuertes (por ejemplo, hidróxido sódico anhidro y lejía acuosa de sosa cáustica). Pero también pueden hallar empleo para ello otros reactivos alcalinos fuertes, como el hidróxido potásico, el hidróxido de bario, el hidróxido cálcico, el carbonato sódico o el carbonato potásico.

- Otro radical convertible en el radical 1,2-epoxietílico es, por ejemplo, el grupo prop-2-enílico, que puede ser convertido en el grupo 2,3-epoxipropílico de manera conocida, principalmente mediante reacción con peróxido de hidrógeno y un nitrilo o con perácidos (por ejemplo, ácido peracético, perbenzoico o monoperoftálico). Los productos de partida pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de 1 mol de hexahidro- o tetrahidro-benzoimidazoles con 2 moles de una epihalohidrina (principalmente epiclorohidrina), en presencia de un catalizador (como, en particular, una amina terciaria, una base amónica cuaternaria o una sal amónica cuaternaria). En calidad de catalizadores para la adición de epicloro-

410339



- hidrina con aptas sobre todo las aminas terciarias, como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la bencildimetilamina, la N,N'-di-metilanilina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el hidróxido de benciltrimetilamonio; las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de tetrametilamonio, el cloruro de tetraetilamonio, el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltrimetilamonio; las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la
5. 1,1-dimetilhidracina, las cuales pueden utilizarse también en forma cuaternaria; los haluros de álcali, como el cloruro de litio, el cloruro de potasio y el cloruro, el bromuro o el fluoruro de sodio; las resinas cambiadoras de iones con grupos amínicos terciarios o cuaternarios; y asimismo los cambiadores de iones con grupos de amida de ácido.
10. También puede actuarse sin catalizador.

- La adición de la epihalogenhidrina a la hexahidro- o tetrahidro-bencimidazolidona puede efectuarse en 30 a 360 minutos con disolvente o sin él, con un exceso de epiclorohidrina, a temperaturas hasta 140°C y bajo la acción de uno de los catalizadores que se han indicado antes. La deshidrohalogenación consecutiva puede realizarse a temperatura de 40 a 70°C con álcalis sólidos o líquidos y eventualmente con destilación azeotrópica del agua que se va originando.
15. La separación del haluro de álcali se realiza de manera ya conocida. Los derivados de diglicidilo que se originan se aíslan destilando el exceso de epihalohidrina y, eventualmente, del disolvente. Se presentan por lo general en forma de líquidos viscosos, incoloros hasta de color pardo
- 20.
- 25.

410339-4 ENE. 19



claro, con rendimientos que llegan hasta el 100%. La tetra-
hidrobencimidazolidona se obtiene fácilmente por reacción
de o-clorociclohexanona con urea. Mediante hidrogenación
catalítica de la tetrahidrobencimidazolidona con hidróge-
no se llega a la hexahidrobencimidazolidona (forma trans).

5.

Los compuestos diglicídicos conformes a este
invento, de las fórmulas (I) y (II), reaccionan con los en-
durecedores usuales para los compuestos epoxídicos. En
consecuencia, se los puede reticular o endurecer mediante
la adición de endurecedores de tal tipo, de manera análo-
ga a la de otros compuestos epoxídicos polifuncionales.

10.

En calidad de endurecedores de esta índole en-
tran en cuenta tanto los compuestos básicos como los áci-
dos.

15. En calidad de endurecedores apropiados cabe
mencionar, por ejemplo:

- aminas o amidas, como las aminas alifáticas, cicloali-
fáticas o aromáticas, primarias, secundarias y terci-
arias, por ejemplo

20. la monoetanolamina,
la etilendiamina,
la hexametilendiamina,
la trimetilhexametilendiamina,
la dietilentriamina,
25. la trietilentetramina,
la tetraetilenpentamina,
la N,N-dimetilpropilendiamina-1,3,
la N,N-dietilpropilendiamina-1,3,
el 2,2-bis-(4'-aminociclohexil)-propano y

410339



- la 3,5,5-trimetil-3-(aminometil)-ciclohexil-
amina ("isoforondiamina");
- las bases Mannich, como
 - el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fenol;
 - 5. la m-fenilendiamina,
 - la p-fenilendiamina,
 - el bis-(4-aminofenil)-metano,
 - la bis-(4-aminofenil)-sulfona y
 - la m-xililendiamina;
 - 10. - los aductos de acrilonitrilo o monoepóxidos (como óxido de etileno u óxido de propileno) a polialquilenpoliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina);
 - los aductos a base de poliaminas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) en exceso y poli-epóxidos, como
 - los éteres poliglicídílicos de diometano;
 - 15. - las cetiminas, por ejemplo a base de acetona o metiletilcetona y bis-(p-aminofenil)-metano;
 - 20. - los aductos de monofenoles o polifenoles y poliaminas;
 - las poliamidas, en particular las que proceden de poliaminas alifáticas (como la dietilentriamina o la trietilentetramina) y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados, como el ácido graso de aceite de linaza dimerizado ("VERSAMID");
 - 25. - los polisulfuros polímeros ("THIOKOL");
 - la dicianidamida,
 - las resinas de anilina y formaldehido;

410339



- los fenoles polivalentes, por ejemplo resorcina,
2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano o las resinas de fenol-formaldehido;
- 5. - el trifluoruro de boro y sus complejos con compuestos orgánicos, como
los complejos de BF_3 -éter y los complejos de BF_3 -amina (por ejemplo, el complejo de BF_3 -monoetilamina);
- 10. - el complejo de acetoacetanilida- BF_2 ;
- el ácido fosfórico;
- el fosfito de trifenilo;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo
- 15. el anhídrido ftálico,
el anhídrido delta⁴-tetrahidroftálico,
el anhídrido hexahidroftálico,
el anhídrido 4-metilhexahidroftálico,
el anhídrido 3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
- .20. lico,
el anhídrido metil-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadio),
el anhídrido 3,4,5,6,7,7-hexacloro-3,6-endometilen-delta⁴-tetrahidroftálico,
- 25. el anhídrido succínico,
el anhídrido adípico,
el anhídrido acelaico,
el anhídrido sebácico,
el anhídrido maleico y
el anhídrido dodecenil-succínico;

410339

- 4 ENE. 1914



- y el dianhídrido piromelítico o las mezclas de dichos anhídridos.

En el endurecimiento pueden incluirse además aceleradores del endurecimiento y más en particular, cuando se emplean poliamidas, diciandiamida, polisulfuros

5. poliméricos o anhídridos policarboxílicos como endure-
dores; son tales aceleradores, por ejemplo, las
aminas terciarias, sus sales o los compuestos amónicos
cuaternarios, como el 2,4,6-tris-(dimetilaminometil)-fe-
10. nol, la bencildimetilamina, el 2-etil-4-metil-imidazol
y el fenolato de triamilamonio; o los alcoholatos de me-
tal alcalino, como el hexantriolato sódico.

- Objeto del invento son también las mezclas
endurecibles que contienen uno de los compuestos digli-
15. cidílicos de las fórmulas (I) o (II), conformes a este
invento, eventualmente junto con otros compuestos poli-
epoxídicos, y asimismo con endurecedores para las resi-
nas epoxídicas, como poliaminas o anhídridos policarbo-
xílicos.

20. Los compuestos, diglicidílicos de este inven-
to, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos
poliepoxídicos y/o con endurecedores, pueden tratarse,
antes del endurecimiento, con agentes de modificación
usuales, como agentes extensores, agentes de relleno y
25. de refuerzo, pigmentos, colorantes, plastificantes, re-
guladores de la fluencia, agentes tixotropantes, materias
ignífugas y desmoldeadores.

En calidad de agentes extensores, agentes de
refuerzo, agentes de relleno y pigmentos que pueden in-
troducirse en las mezclas endurecibles de este invento,

410339



1973

- cabe mencionar, por ejemplo: el alquitrán de hulla, el bitumen, las fibras de vidrio, las fibras de boro, las fibras de carbono, la celulosa, el polvo de polietileno y el polvo de polipropileno; la mica, el amianto, el cuarzo, el esquisto en polvo, el trióxido de aluminio, la creta en polvo, el yeso, el trióxido de antimonio, la bentonita, el aerogel de ácido silícico ("AEROSIL"), el litopón, el espato pesado, el dióxido de titanio, el hollín, el grafito, el óxido de hierro o el polvo metálico (como el polvo de aluminio o de hierro).

- En calidad de disolventes orgánicos, para la modificación de las mezclas endurecibles son aptos, por ejemplo, el tolueno, el xileno, el n-propanol, el acetato de butilo, la acetona, la metiletilcetona, el alcohol diacetónico y los éteres monometiléticos, monoetilico y monobutílico de etilenglicol.

- Especialmente para el uso en el campo de los barnices, los nuevos compuestos diglicidílicos pueden además esterificarse total o parcialmente, de manera conocida, con ácidos carboxílicos, como en particular ácidos grasos insaturados superiores. Asimismo es posible añadir a tales formulaciones de resina para barnices otras resinas sintéticas endurecibles; por ejemplo, fenoplastos o aminoplastos.

- Estas mezclas endurecibles, en estado de relleno o sin relleno, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, pueden servir de resinas de laminación, pinturas, barnices, resinas de inmersión, resinas de impregnación, resinas de colada, masas para prensa, polvos de sin-

410339



terización, masas de enrasar y espatular, masas para el recubrimiento del suelo, masas de embutición y aislamiento para la electrotecnia, adhesivos, etcétera, y asimismo para la preparación de tales productos.

5. Las probetas endurecidas de esta resina presentan, al par de buenas propiedades mecánicas, buena termoestabilidad, buenas propiedades eléctricas y extraordinaria resistencia al agua.

EJEMPLOS DE PREPARACION

10.

Ejemplo 1

Se agitan a 115-118°C durante 110 minutos 56 g de hexahidrobencimidaxolidona (0,4 moles) junto con 740 g de epiclorohidrina (8,0 moles) y 0,5 g de cloruro de tetrametilamonio. Se origina así una solución oscura y límpida. Mediante la aplicación de vacío (60-90

15.

Torr) se establece, con una temperatura externa de 140-148°C, una destilación azeotrópica en circuito tal que, a 59-61°C de temperatura de la mezcla reaccional, se

20.

produzca una destilación intensa. Con agitación enérgica, se instilan luego en el curso de 5 horas 70,4 g de lejía acuosa de sosa cáustica, al mismo tiempo que de continuo se excluye azeotrópicamente y se separa el agua que se halla en la mezcla reaccional.

25.

A continuación se destila en las condiciones indicadas por 60 minutos todavía, para excluir de la preparación los últimos vestigios de agua. Se enfría luego hasta unos 35°C, se elimina por filtración la sal común originada durante la reacción, se lava el residuo con un poco de epiclorohidrina y se sacuden con 400 cc de agua

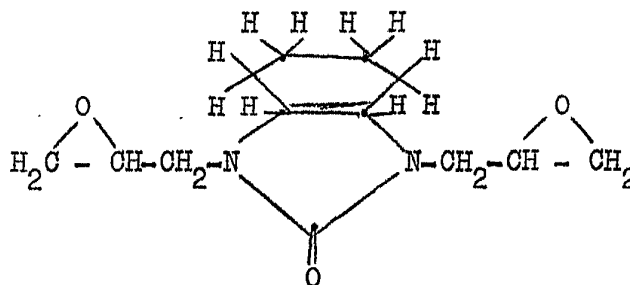
410339



ENE. 1973

las soluciones epíclorohidrínicas combinadas, para eliminar la sal y los residuos de lejía. Se concentra la fase orgánica a 60°C, en vacío de chorro de agua, y luego se la seca a 100°C/0,2 Torr hasta constancia del peso. Se obtienen 89 g (88,2% de la teoría) de una resina líquida, de color pardo claro y con 6,73 equivalentes de epóxido por kg (84,8% de la teoría), la cual corresponde fundamentalmente a la estructura:

10.



15.

Ejemplo 2

Procedimiento como en el Ejemplo 1, se tratan 420,5 g de tetrahidrobencimidazolona (3,0 moles) con 2,5 g de cloruro de tetrametilamonio en 4700 cc de epíclorohidrina (60,0 moles). La deshidrohalogenación se efectúa igualmente como en el Ejemplo 1, con 528 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (6,6 moles). La elaboración final y el aislamiento del producto se realizan de la manera ordinaria. Se obtienen 747 g (99,5% de la teoría) de un líquido viscoso, límpido y de color pardo claro, que contiene 0,65% de cloro total y cuyo contenido de epóxido es de 7,50 equivalentes por kg (93,6% de la teoría).

25.

El producto puede purificarse así:

410339



Se le somete primeramente a una destilación en alto vacío; se obtiene así un producto con 7,90 equivalentes de epóxido por kilogramo, el cual hierve a 160-162°C/0,08 Torr y cristaliza despacio a la temperatura del

5. ambiente. Se recrystaliza esta substancia en la relación de 1:4 en una mezcla de acetona/éter (1:5). Se obtiene un cristalizado incoloro, que funde a 88-91°C y cuyo contenido de epóxido es de 7,98 equivalentes epoxídicos por kg (99,9% de la teoría).

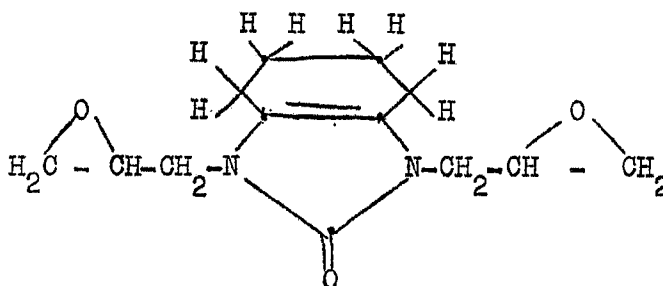
10. El microanálisis da los valores siguientes:

<u>Hallado:</u>	<u>Calculado:</u>
62,48% de C	62,38% de C
7,28% de H	7,25% de H
11,26% de N	11,19% de N

15.

El nuevo compuesto diglicídico corresponde pues a la estructura:

20.



21.

Ejemplo 3

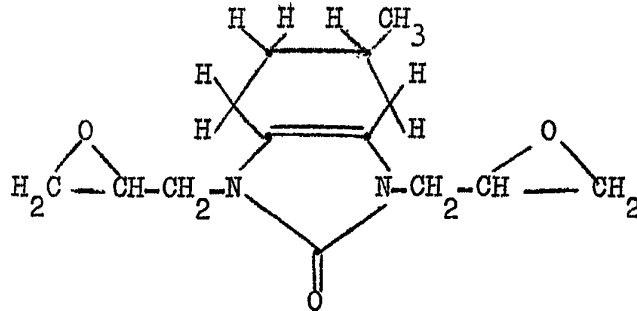
Procediendo como en el Ejemplo 1, se hacen reaccionar a 115-118°C 6,9 g de 5-metil-tetrahidrobencimidazolidona (0,0453 moles) con 0,3 g de cloruro de te-

410339



trametilemonio en 125,6 g de epiclorohidrina (1,358 moles). La deshidrohalogenación se efectúa igualmente como en el Ejemplo 1, con 7,98 g de lejía acuosa de sosa cáustica al 50% (0,0996 moles). Después de la elaboración final ordinaria del producto, se obtienen 11,9 g (100% de la teoría) de una resina viscosa, de color pardo claro y con 6,93 equivalentes de epóxido por kg (91,7% de la teoría), la cual corresponde fundamentalmente a la estructura:

10.



15.

EJEMPLOS DE EMPLEO

Ejemplo I

20.

Se mezclan a 80°C hasta formar una fusión homogénea 100 g de la resina epoxidica bruta obtenida según el Ejemplo 2, de 7,50 equivalentes de epóxido por kg, con 106 g de anhídrido hexahidroftálico, se expulsa el aire de la fusión y se vierte ésta en un molde de aluminio para cola-

25.

da, caldeado previamente a 80°C. El endurecimiento se efectúa en 20 horas a 80°C + 2 horas a 120°C + 20 horas a 150°C. Se obtienen cuerpos moldeados transparentes, que presentan las relevantes propiedades mecánicas siguientes:

410339



	Resistencia a la flexión (VSM)	14 - 18,5 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM)	4,5 - 7,3 mm
	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	16 - 20 cm.kp/cm ²
	Estabilidad de la forma en caliente según	
5.	Martens (DIN)	154 °C
	Absorción de agua (1 hora a 100°C)	0,58 %

Ejemplo II

Se mezclan con 37 partes en peso de metileno-bis-anilina 100 partes en peso de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2 y se endurece, como en el Ejemplo I, en 2 horas a 80°C y 8 horas a 140°C. Los cuerpos moldeados presentan las propiedades siguientes:

15.	Resistencia a la flexión por impacto (VSM)	17,6 cm.kp/cm ²
	Resistencia a la flexión (VSM)	20,2 kp/mm ²
	Doblamiento (VSM)	7,7 mm
	Estabilidad de la forma en caliente	
	Martens (DIN)	148 °C
20.	Absorción de agua:	
	4 días a la temperatura del ambiente	0,73 %
	1 hora en agua hirviente	0,70 %
	Resistencia al cizallamiento sobre Anticorodal B	0,9 kg/mm ²

25.

Ejemplo III

100 partes en peso de la resina epoxídica preparada según el Ejemplo 2 se endurecen con 44 partes en peso de 4,4'-diamino-3,3'-(dimetildiciclohexil)-metano durante 24 horas a 40°C y 6 horas a 100°C. Los cuerpos de moldeo

410339



obtenidos como en el Ejemplo 1 presentan las propiedades siguientes:

	Resistencia a la flexión por impacto		
	VSM)	12,6	cm.kp/cm ²
5.	Resistencia a la flexión (VSM)	14,3	kp/mm ²
	Doblamiento (VSM)	4,6	mm
	Estabilidad de la forma en caliente		
	Martens (DIN)	119	°C
10.	Absorción de agua (1 hora en agua hirviente)	0,77	%
	Resistencia al cizallamiento sobre Anticorodal B	0,6	kg/mm ²

REIVINDICACIONES

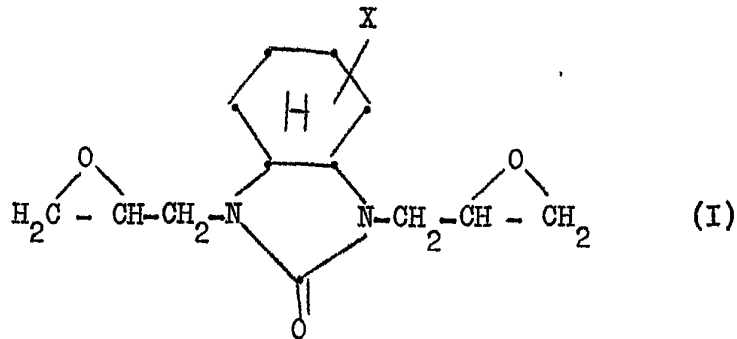
15.

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente suiza nº 108/72 del 5 de Enero de 1972.

20.

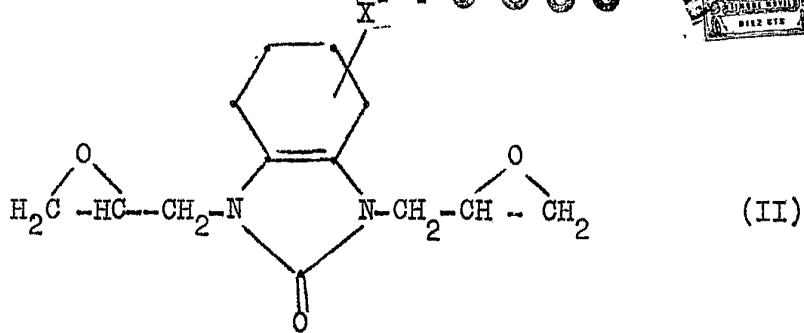
1.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos diglicidílicos de las fórmulas (I) o (II)

25.



Handwritten signature or initials.

410339



5.

donde

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

10. caracterizado en que en las respectivas hexahidro- o tetrahidro-bencimidazolidonas, que presentan junto a los átomos de nitrógeno grupos convertibles en grupos glicídílicos, se convierten estos grupos en grupos glicídílicos!

15. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por convertirse N,N'-di-(2-hidroxi-3-halogenpropil)- o N,N'-di-(2-halogen-3-hidroxipropil)-hexahidro- o -tetrahidro-bencimidazolidona, con agente desdobladores de haluro de nitrógeno, en los compuestos diglicídílicos.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por convertirse una N,N'-di-(prop-2-il)-hexahidro- o -tetrahidro-bencimidazolidona, mediante oxidación con peróxido de hidrógeno y un nitrilo o con un peróxido, en el compuesto diglicídílico.

25. 4.- Procedimiento para la preparación de nuevos compuestos diglicídílicos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 4 de Enero de 1973.

fm.

P.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ F. NIETO