

CAS 3-8143=

413876



F.e. 9-5-75

Int. Cl.: CO7C

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

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE CICLOALCANONAS QUE CONTIENEN GRUPOS DE ESTER GLICIDILICO DEL ACIDO PROPIO NICO", a favor de la firma CIBA-GEIGY AG, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

En los sectores de la protección de las superficies, de la electrotecnia, de la edificación y de la laminación se conocen numerosas resinas epoxídicas cicloalifáticas dotadas de buenas propiedades mecánicas y en parte también eléctricas. Representantes conocidos de este tipo de resinas son los ésteres glicidílicos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos, como, por ejemplo, los ésteres glicidílicos del ácido tetrahidroftálico y del ácido hexahidroftálico. Ambos compuestos son líquidos de viscosidad baja, que en la reticulación con endurecedores de anhídri-

5.

10.

413876

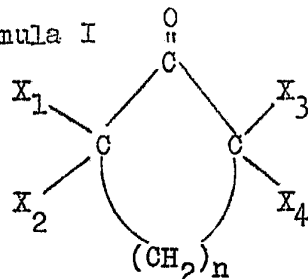
- 2 -



do conducen a productos reticulados de buenas propiedades mecánicas y eléctricas y resistencias térmicas inferiores a 100°C. El endurecimiento de ellos con aminas, en especial a la temperatura del ambiente, no proporciona cuerpos de moldeo utilizables. Muchas veces tienen superficie pegajosa y se hinchan fuertemente en el agua.

Objeto de este invento son cicloalcanonas que contienen grupos de éster glicidílico de ácido propiónico, el procedimiento para prepararlas y su empleo en mezclas endurecibles. Los compuestos del invento son líquidos de viscosidad mediana y buena capacidad de elaboración, que en particular en el endurecimiento con poliaminas conducen a productos endurecidos que, además de buenas propiedades mecánicas y eléctricas, presentan sorprendentemente resistencia térmica extraordinaria. Por otra parte, aún con el endurecimiento en frío resultan de excelente resistencia al agua, a los álcalis y a los disolventes y, como aditivos para las resinas epoxídicas tradicionales, actúan inhibiendo fuertemente la cristalización.

Los compuestos conformes a este invento corresponden a la fórmula I



en la que

$X_1, X_2, X_3$  y  $X_4$  significan hidrógeno o un grupo de la fórmula II



413070

- 4 -

413876



Para ello se hacen reaccionar convenientemente compuestos de la fórmula III con epihalogenhidrina o respectivamente beta-metil-epihalogenhidrina (entendiéndose por "halógeno", de preferencia, cloro o bromo), para formar los

5. ésteres halogenhidrónicos, y deshidrohalogenando éstos con agentes aceptores de haluro de hidrógeno, para formar los respectivos ésteres glicidílicos.

Para mayor conveniencia, la reacción se lleva a cabo en presencia de una amina terciaria, de un hidróxido amónico cuaternario o de una sal amónica cuaternaria, como catalizador. De preferencia, la adición de la epihalogenhidrina se efectúa de modo que por un equivalente de grupos carboxílicos se introduzca más de un mol de epihalogenhidrina (por ejemplo, de 3 a 10 moles), que se actúe a temperaturas altas (por ejemplo, de 80 a 150°C) y que la deshidrogenación se desarrolle con adición de álcali (por ejemplo, de hidróxido sódico o potásico acuoso) y con exclusión acuotrópica del agua de reacción y el agua de lejía, preferentemente bajo presión reducida y a temperatura de 50 a 80°C.

10. El haluro alcalino formado se separa por filtración o bien se arrastra por lavado, y se excluye por destilación el exceso de epihalogenhidrina. Para lograr buen rendimiento debería interrumpirse la primera etapa tan pronto como esté completamente concluída la reacción de adición. Para determinar este punto puede seguirse el índice de pH de la mezcla reaccional; en cuanto la adición de epihalogenhidrina o respectivamente la esterificación de los grupos carboxílicos está terminada, aparece un manifiesto salto del pH. El procedimiento está descrito con todo detalle en las paten-

15.

20.

25.



tes suizas nº 469.692 y 480.324.

Ambos pasos del procedimiento se realizan convenientemente en presencia de aminas terciarias, bases amónicas cuaternarias o sales amónicas cuaternarias, como catalizadores.

Son aptos en primer término los catalizadores de buena solubilidad en el medio de reacción. A estos catalizadores preferidos de buena solubilidad en el medio de reacción pertenecen pues sobre todo las aminas terciarias de peso molecular bajo, como la trietilamina, la tri-n-propilamina, la bencildimetilamina y la trietanolamina; las bases amónicas cuaternarias, como el hidróxido de tetrametilamonio y el hidróxido de benciltrimetilamonio; y las sales amónicas cuaternarias, como el cloruro de benciltrimetilamonio, el acetato de benciltrimetilamonio y el cloruro de metiltrietilamonio; normalmente se consiguen resultados muy buenos con el cloruro de tetrametilamonio como catalizador. Otros compuestos utilizables con un grupo amínico terciario, que también pueden incluirse en forma cuaternizada, son las hidracinas con un átomo de nitrógeno terciario, como la 1,1-dimetilhidracina.

De conveniencia, el catalizador se emplea la mayoría de las veces en concentración de 0,01 a 5% en peso, y preferentemente de 0,1 a 1% en peso, respecto al peso total de los componentes de la mezcla reaccional.

La elaboración consecutiva del producto de la reacción puede efectuarse por diversos métodos; sin embargo, debería cuidarse de excluir el catalizador, con el fin de obtener productos finales estables de alto contenido

413876

- 6 -



do de epóxido.

- Se puede proceder, por ejemplo, separando después del enfriamiento la sal común sólida precipitada, de manera conocida (por ejemplo, mediante filtración o centrifugación), lavando a fondo con epíclorohidrina la torta del filtro y separando por destilación de manera conocida, por lo general en vacío, la epíclorohidrina sobrante o respectivamente la regenerada a partir de la glicerinodíclorohidrina. A ello sigue el arrastre del catalizador por lavado con agua. Se puede lavar ciertamente el producto final tal cual está, pero es ventajoso disolverlo previamente en un disolvente orgánico inerte apropiado, como el benceno o el acetato de etilo. Según otro método, sin previa destilación de la epíclorohidrina se lava directamente con agua la mezcla reaccionada, para eliminar el catalizador, y luego se la neutraliza, se excluye por destilación la epíclorohidrina, se la seca y se separa por filtración la sal común. En caso de que al lavar a la temperatura del ambiente se formaran emulsiones, normalmente se alcanza el objetivo, sin que se produzcan prácticamente pérdidas apreciables en el rendimiento de masa o de opóxido, mediante un lavado de la mezcla reaccional a temperatura ligeramente alta (30 a 60°C).
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

- Las materias de partida para este procedimiento se obtienen por adición de acrilonitrilo, en presencia de una base y en disolventes inertes, a cicloalcanona y por saponificación ácida o alcalina de los propionitrilos formados. Cabe remitir, por ejemplo, a la patente norteamericana 2.386.736.
- 25.



1 - AD 4073

Los nuevos ésteres poliglicidílicos conformes a este invento reaccionan con los endurecedores usuales para los compuestos de epóxido y por lo tanto se pueden reticular o respectivamente endurecer mediante la adición de tales endurecedores, de manera análoga a la de otros compuestos epoxídicos y resinas epoxídicas polifuncionales. Como endurecedores de esta índole entran en cuenta tanto compuestos básicos como ácidos.

Han demostrado ser aptos :

10. - las aminas o amidas, como las aminas alifáticas y aromáticas, primarias, secundarias y terciarias; por ejemplo  
 la p- y m-fenilendiamina,  
 el bis-(p-aminofenil)-metano,  
 la etilendiamina,
15. la N,N-dietaletilendiamina,  
 la dietrirentriamina,  
 la tetra-(oxietil)-dietaletriamina,  
 la trietaletetramina,  
 la N,N-dimetilpropilendiamina,
20. la isofofondiamina
- y en particular las piperidinas substituídas por grupos amínicos y/o aminoalquílicos, como
- las 1-alquil-4-amino-3-aminometil-piperidinas,  
 - los omega, omega'-bis-4-amino-3-aminometil-piperidil-
25. (1) 7-alcanos y  
 la 3,3'-diaminopropil-2-metil-piperidina;  
 - las bases Mannich, como  
 el tris-(dimetilaminometil)-fenol;  
 la diciandiamida,

413876

- 8 -



- la melamina,  
el ácido cianúrico,  
las resinas de urea-formaldehído y  
las resinas de melamina-formaldehído;
5. - las poliamidas, por ejemplo las de poliaminas alifáticas y ácidos grasos insaturados, dimerizados o trimerizados;
- los fenoles polivalentes, por ejemplo  
la resorcina,
10. la bis-(4-oxifenil)-dimetilamina y  
las resinas de fenol-formaldehído;
- los productos de reacción de alcoholatos o respectivamente fenolatos de aluminio con compuestos de reacción tautómera del tipo del éster acetoacético;
15. - los catalizadores de Friedel-Crafts, por ejemplo  $AlCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $ZnCl_2$  y  $BF_3$  y sus complejos con compuestos orgánicos (como, por ejemplo, los complejos de  $BF_3$ -amina);
- los fluoroboratos metálicos, como
20. el fluoroborato de zinc;
- el ácido fosfórico;
- las boroxinas, como  
la trimetoxiboroxina;
- los ácidos carboxílicos polibásicos y sus anhídridos
25. por ejemplo  
el anhídrido ftálico,  
el anhídrido tetrahidroftálico,  
el anhídrido hexahidroftálico,  
el anhídrido metilhexahidroftálico,



- el anhídrido endometilen-tetrahidroftálico,  
 el anhídrido metil-endometilen-tetrahidroftálico (= anhídrido de metilnadic),  
 el anhídrido hexacloro-endometilen-tetrahidroftálico,  
 5. el anhídrido succínico,  
 el anhídrico adípico,  
 el anhídrico malcico,  
 el anhídrido alilsuccínico,  
 el anhídrido dodeconilsuccínico,  
 10. el anhídrido 7-alil-biciclo-(2.2.1)-hept-5-en-2,3-dicarboxílico,  
 el anhídrido piromelítico  
 o las mezclas de tales anhídridos.

- Eventualmente pueden emplearse al mismo tiempo  
 15 aceleradores, como aminas terciarias, sus sales o compuestos amónicos cuaternarios (por ejemplo, tris-(dimetilaminometil)-fenol, benzildimetilamina o fonato de benzildimetilamonio), sales estánicas divalentes de ácidos carboxílicos (como el octoato de estaño divalente) o alcoholatos de metal alcalino (como, por ejemplo, el hexilato sódico).  
 20.

- La expresión "endurecimiento", en la forma como aquí se usa, significa la conversión de los ésteres poliglicídicos anteriores en productos reticulados, insolubles e infusibles, y ello normalmente con modelación simultánea  
 25. en cuerpos de moldeo (como cuerpos de colada, cuerpos de prensa o laminados) o en estructuras planas, como películas de barniz o adherencias.

Si se quiere, para reducir la viscosidad pueden añadirse a los ésteres poliglicídicos conformes a este



invento diluentes activos, como, por ejemplo, butilglicida, cresilglicida o 3-vinil-2,4-dioxaspiro(5.5)-9,10-epoxi-undecano.

- Los ésteres poliglicídicos conformes a este
5. invento pueden además añadirse como "upgraders" a otros compuestos poliepoxicídicos endurecibles, en los cuales se distinguen por buena acción inhibidora de la cristalización. A título de compuestos poliepoxicídicos de esta índole cabe reseñar, por ejemplo: los éteres poliglicídicos de
10. alcoholes polivalentes o, en particular, de fenoles polivalentes, como la resorcina, el bis-(4-hidroxifenil)-dimetilmetano (= bisfenol A) o productos de condensación de formaldehído con fenoles (novolacas); los ésteres poliglicídicos de ácidos policarboxílicos, como, por ejemplo, el
15. ácido ftálico; los aminopoliepoxicídicos, como los que se obtienen mediante deshidrohalogenación de los productos de reacción de epihalogenhidrina y aminas primarias o secundarias (por ejemplo, anilina o 4,4'-diaminodifenilmetano); lo mismo que los compuestos alicíclicos que contienen va-
20. rios grupos de epóxido, como el dióxido de vinilciclohexano, el diepóxido de dicitlopentadieno, el éter bis-(3,4-epoxitetrahidro-dicitlopentadien-8-ílico) de etilenglicol, el éter 3,4-epoxitetrahidrodicitlopentadienil-8-glicídico, el carboxilato de (3',4'-epoxi-ciclohexilmetil)-3,4-
25. epoxiciclohexano, el carboxilato de (3',4'-epoxi-6'-metilciclohexilmetil)-3,4-epoxi-6-metilciclohexano, el diepóxido de éter bis-(ciclopentílico) o el 3-(3',4'-epoxi-ciclohexil)-2,4-dioxaspiro(5,5)-9,10-epoxiundecano.

Objeto de este invento son pues también las



mezclas endurecibles que contienen los ésteres poliglicídicos (I) conformes a este invento, eventualmente junto con otros compuestos diepoxídicos o poliepoxiídicos, y además endurecedores para las resinas epoxídicas, como, por ejemplo, poliaminas o anhídridos policarboxílicos.

Los ésteres poliglicídicos conformes a este invento, o respectivamente sus mezclas con otros compuestos poliepoxiídicos y/o endurecedores, pueden por otra parte tratarse antes del endurecimiento, en cualquier fase, con agentes de relleno, plastificantes, pigmentos, colorantes, materias ignífugas y desmoldeadores. En calidad de agentes extensores y de relleno pueden emplearse, por ejemplo, el asfalto, el bitumen, las fibras de vidrio, la celulosa, la mica, el cuarzo en polvo, el trióxido de aluminio, el yeso, el caolín, la dolomita molida, el dióxido de silicio coloidal de gran superficie específica (AEROSIL) o polvo metálico, como el polvo de aluminio.

Los ésteres poliglicídicos conformes a este invento pueden utilizarse en los sectores de la protección de las superficies, de los procedimientos de laminación, de la electrotecnia y de la edificación. Se los puede emplear en formulación acomodada en cada caso a la finalidad especial de uso, sin rellenos o con rellenos, eventualmente en forma de soluciones o emulsiones, como pinturas, barnices, polvos de sinterización, masas para prensa, formulaciones para fundición inyectada, resinas de inmersión, resinas de colada, resinas de impregnación, aglomerantes y adhesivos; como resinas para herramientas, resinas de laminación, masas para guarniciones y para espatulación y ma-

413876



sas para el revestimiento del suelo.

PREPARACION DE LOS PRODUCTOS DE PARTIDA

A. a) Ciclooctanon-2,2-dipropionitrilo

- En un matraz de sulfonación provisto de mecanismo agitador, termómetro y embudo de goteo se depositan
5. 202 g (1,6 moles) de ciclooctanona, 10 g de solución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 1000 cc de butanol terciario. Agitando bien, se instilan 186,6 g (3,52 moles) de acrilonitrilo, de modo que en virtud de la reacción exotérmica pueda mantenerse una temperatura de 35 a 40°C. Terminada la instilación de acrilonitrilo, se deja reaccionar la mezcla a la misma temperatura durante 4 horas, lo que hace que al cabo de algún tiempo se precipite el producto de la reacción. Se deja enfriar la mezcla hasta la temperatura del ambiente y se separa el precipitado por succión, se le lava bien con agua y se le seca en vacío, a 60°C. Se obtienen 349 g (94,1 % de la teoría) de producto bruto, el cual se recristaliza en 4 litros de etanol y se seca igual que antes. Rendimiento: 269 g (72,5 % de la teoría) de cristales blancos, con punto de fusión de 97°C.
- 10.
- 15.
- 20.

Análisis para  $C_{14}H_{20}N_2O$  (232,32)

Calculado : C 72,38 H 8,68 N 12,06

Hallado : C 72,38 H 8,62 N 12,12

Espectro infrarrojo :

25.            √ (CN) 2240  $cm^{-1}$  mediano
- √ (CO) 1675  $cm^{-1}$  fuerte

b) Acido ciclooctanon-2,2-dipropiónico

En un matraz de sulfonación provisto de mecanismo agitador, termómetro y refrigerador de reflujo se de -



- positan 266 g (1,15 moles) de ciclooctanon-dipropionitrilo, 124 g (3,11 moles) de hidróxido sódico sólido y 1750 cc de agua. Agitando bien, se calienta la mezcla en reflujo y se la deja hervir hasta que la mezcla reaccional se ha vuelto
5. límpida y homogénea. Se la enfría entonces hasta la temperatura del ambiente y se la neutraliza con 562 g de ácido clorhídrico concentrado, mientras se refrigera. Se separa por succión el sedimento precipitado y se le lava con agua para eximirlo de ácido. Se obtienen 286 g (92,1% de la teoría) de cristales blancos con punto de fusión de 170°C y un contenido de ácido de 99,6%. Puede purificarse el ácido todavía más mediante reprecipitación.
- 10.

Análisis calculado para  $C_{14}H_{22}O_5$  (270.32)

Calculado : C 62,20 H 8,20

15. Hallado : C 62,13 H 8,04

Espectro infrarrojo :

∨ (OH) en  $2700\text{ cm}^{-1}$  amplio, fuerte

∨ (CO) en  $1680\text{ cm}^{-1}$  fuerte, agudo

∪ (OH) en  $920\text{ cm}^{-1}$  amplio, fuerte

20. B. a) Ciclododecanon - 1,1,12-tripropionitrilo

- En un matraz de sulfonación provisto de mecanismo agitador, termómetro y embudo de goteo se depositan 656 g (3,6 moles) de ciclododecanona, 18 g de solución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 2400 g de butanol terciario. Agitando bien, se instilan 602 g (11,35 moles) de acrilonitrilo, de modo que pueda mantenerse en virtud de la reacción exotérmica una temperatura de 35 a 40°C. Terminada la instilación del acrilonitrilo, se deja reaccionar todavía la mezcla durante 4 horas a la misma temperatura,
- 25.



lo que hace que el producto se precipite al cabo de algún tiempo. Se enfría entonces la mezcla hasta la temperatura del ambiente y se separa por succión el precipitado espeso, que se lava bien con agua y se seca a 60°C, en vacío. Se

5. obtienen 825 g (72% de la teoría) de producto bruto, que se recristaliza en 11 litros de etanol. Rendimiento: 745 g (65% de la teoría) de cristales blancos, con punto de fusión de 106°C.

Análisis calculado para  $C_{21}H_{31}N_3O$  (341,48)

10. Calculado : C 73,86 H 9,15 N 12,31  
Hallado : C 73,92 H 9,10 N 12,41

Espectro infrarrojo :

∪ (CN) 2240  $cm^{-1}$  mediano  
∪ (CO) 1680  $cm^{-1}$  mediano

15. b) Acido ciclododecanon - 1,1,12-tripropiónico

En un matraz de sulfonación provisto de mecanismo agitador, termómetro y refrigerador de reflujo se depositan 580 g (1,7 moles) de ciclododecanon-tripropionitrilo, 320 g (8,0 moles) de hidróxido sódico sólido y 3200 g

20. de agua. Agitando bien, se calienta en reflujo y se deja hervir hasta que la mezcla reaccional se ha vuelto límpida y homogénea. A continuación se la enfría hasta la temperatura del ambiente y, refrigerando, se la neutraliza con 1050 g de ácido clorhídrico concentrado. Se separa por succión el sedimento precipitado y se le exime de ácido lavándolo con agua. Se obtienen 655 g (95,1% de la teoría) de cristales blancos, con punto de fusión de 190-193°C y un contenido de ácido de 98.2%.

Análisis calculado para  $C_{21}H_{34}O_7$  (398.48).



Calculado : C 63,29 H 8,60

Hallado : C 62,70 H 8,52

Espectro infrarrojo :

5.  $\nu$  (OH) en  $2600\text{ cm}^{-1}$  amplio, fuerte  
 $\nu$  (CO) en  $1690\text{ cm}^{-1}$  fuerte, agudo  
 $\delta$  (OH) en  $931\text{ cm}^{-1}$  amplio, fuerte

### EJEMPLOS

#### EJEMPLO 1

Ester glicídico de ácido ciclopentanon-2,2,5,5-

#### 10. tetrapropiónico

En un matraz de sulfonación con separador de pesos, termómetro, embudo de goteo y mecanismo agitador se depositan 202 g (0,5 moles) del ácido ciclopentanon-2,2,5,5-tetrapropiónico preparado según Bruson & Riener (J. Am.

15. Chem. Soc. 64, 1942, pág. 2850), 1295 g (14,0 moles) de epíclorohidrina y 14 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. Se calienta la mezcla a  $90^{\circ}\text{C}$  y se sigue potenciométricamente la adición de la epíclorohidrina, que puede transcurrir en forma débilmente exotérmica.

20. El índice de pH sube, en el curso de una hora aproximadamente, de 4 a 9, después de lo cual se deja enfriar la mezcla hasta  $50\text{-}55^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se añaden otros 7 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio y se inicia la instilación de 184 g (2,3 moles) de lejía

25. de sosa cáustica al 50%, durante la cual se elimina al mismo tiempo el agua azeotrópicamente, en vacío parcial. Al cabo de una hora y media más o menos, queda terminada la instilación de lejía. Una vez separada la cantidad teórica de agua (139 cc), se filtra por succión en caliente, para

413876

- 16 -



- excluir el cloruro sódico precipitado, se neutraliza el filtrado con 200 g de solución al 10% de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y se le lava con 250 cc de agua. Se seca el filtrado con sulfato sódico y se extrae la epíclorohidrina en vacío, a  $80^\circ\text{C}$ . El residuo
5. se seca durante 30 minutos todavía a  $100^\circ\text{C}$ , en vacío.  
Rendimiento: 289 g (97% de la teoría) de resina nítida  
Contenido de epóxido: 5,83 val/kg (87 % de la teoría)  
Cl total : 1.31 %  
Cl saponificable : 0,57 %
10.  $\eta$   $20^\circ\text{C}$  : 13200 centipoises  
Índice colorimétrico: 2 - 3.

EJEMPLO 2

Ester glicidílico de ácido ciclohexanon-2,2,6,6-tetrapropiónico

15. En un matraz de sulfonación con separador de posos, termómetro, embudo de goteo y mecanismo agitador se depositan 193 g (0,5 moles) del ácido ciclohexanon-2,2,6,6-tetrapropiónico preparado según Bruson & Riener (J. Am. Chem. Soc. 64, 1942, pág. 2850), 1295 g (14,0 moles) de epíclorohidrina y 14 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio. Se calienta la mezcla a  $90^\circ\text{C}$  y se sigue potenciométricamente la adición de la epíclorohidrina, que puede transcurrir en forma débilmente exotérmica. El índice de pH sube, en el curso de una hora y media aproximadamente,
20. de 5 a 10, después de lo cual se deja enfriar la mezcla hasta  $50^\circ\text{C}$ . A esta temperatura, se añaden otros 7 g de solución al 50% de cloruro de tetrametilamonio y se inicia la instilación de 184 g (2,3 moles) de solución acuosa al 50% de sosa cáustica, durante la cual se excluyen al mismo tiempo
- 25.



- po acentrúpicamente, a 70-80 Torr, el agua de la lejía y el agua de reacción. Al cabo de una hora y media aproximadamente, queda concluida la instilación de lejía. Una vez separada la cantidad teórica de agua (139 cc), se filtra por succión en caliente, para separar el cloruro sódico precipitado, se neutraliza el filtrado con 200 g de solución al 10% de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  y se le lava con 250 cc de agua. Luego se seca el filtrado con sulfato sódico y se extrae la epíclorohidrina en vacío, a 80°C. El residuo se seca durante 30 minutos todavía a 100°C.

5. Rendimiento : 262 g (85% de la teoría) de resina amarilla, nítida,  
 Contenido de epóxido: 5,93 val/kg (91% de la teoría)  
 Cl total : 0,65 %  
 15. Cl saponificable : 0,28 %  
 $\eta_{20^\circ\text{C}}$  : 19750 centipoises  
 Índice colorimétrico: 2 - 3

### EJEMPLO 3

#### Ester glicídico de ácido ciclooctanon - 2,2-dipropiónico

20. En un matraz de sulfonación con separador de posos, termómetro, embudo de goteo y mecanismo agitador se depositan 270 g (1 mol) del ácido ciclooctanon-2,2-dipropiónico (A), 1850 g (20 moles) de epíclorohidrina y 20 g de solución acuosa al 50% de cloruro de tetrametilamonio.
25. Se calienta la mezcla a 85-90°C y se sigue potenciométricamente la adición de la epíclorohidrina, la cual puede transcurrir en forma débilmente exotérmica. El índice de pH sube, en el curso de una hora aproximadamente, de 5 a 10, después de lo cual se deja enfriar la mezcla hasta



- 50°C. Se inicia la instilación de 184 g (2,3 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%, mientras se va eliminando acentrópicamente, a 70-80 Torr, el agua de la lejía, y el agua de reacción. Al cabo de una hora aproximadamente queda terminada la adición de lejía. Una vez separada la cantidad teórica de agua (139 cc), se deja enfriar la mezcla y se disuelve por adición de 375 cc de agua la sal segregada. Se filtra para eliminar las impurezas y se separan ambas fases en el embudo separador. La fase orgánica se neutraliza con 200 g de solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  al 10%, se lava dos veces con 375 cc de agua cada vez y a continuación se seca con sulfato sódico anhidro. Se extrae la epíclorohidrina por completo a 80°C y en vacío y se seca el residuo durante 30 minutos, a 100°C y en vacío.
5. 10. 15. Rendimiento : 347,5 g (91,2 % de la teoría) de resina amarilla, límpida
- Contenido de epóxido: 4,66 val/kg (89% de la teoría)
- Cl total : 1,53 %
- Cl saponificable : 0,80 %
20.  $\eta_{sp}$  20°C : 14600 centipoises
- Indice colorimétrico: 1 - 2

#### EJEMPLO 4

Ester glicidílico de ácido ciclododecanon-2,2,12-tripropiónico

25. En un matraz de sulfonación con separador de posos, termómetro, embudo de goteo y mecanismo agitador se depositan 717 g (1,8 moles) del ácido ciclododecanon-2,2,12-tripropiónico (B), 4000 g (43,2 moles) de epíclorohidrina y 40 g de solución acuosa de cloruro de tetrametilamo-

413876

- 19 -



- nio al 50%. Se calienta la mezcla a 85-90°C y se sigue potenciométricamente la adición de la epíclorohidrina, la cual puede transcurrir en forma débilmente exotérmica. El índice de pH sube en el curso de una hora de 5 a 9, después de lo cual se deja enfriar la mezcla hasta 50°C. Se inicia la instilación de 496 g (6,2 moles) de lejía acuosa de sosa cáustica al 50%, mientras se elimina azeotrópicamente, a 70-90 Torr, el agua de la lejía y el agua de reacción. Al cabo de unas dos horas queda terminada la instilación de lejía. Una vez separada la cantidad teórica de agua (365 cc), se deja enfriar la mezcla y se disuelve, por adición de 1000 cc de agua, la sal precipitada. Se separan ambas fases en el embudo separador, se neutraliza la fase orgánica con 500 g de solución de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  al 10%, se la lava dos veces con 1000 cc cada vez de agua y se la seca con sulfato anhidro. Se extrae por completo la epíclorohidrina sobrante, a 80°C y en vacío, y se seca el residuo durante 30 minutos, a 100°C y en vacío.

Rendimiento : 848 g (83 % de la teoría) de resina

20. clara, muy viscosa

Contenido de epóxido: 4,72 val/kg (89,2 % de la teoría)

$\eta$  a 20°C : 90000 centipoises

Índice colorimétrico: 2

#### Ejemplos de empleo

25. Se mezclaron a 40°C la resina y el endurecedor y a continuación se desaireó en alto vacío y se colaron placas que medían 200 x 200 x 4 mm.



Ejem. No	partes en peso de éster glicidílico	Partes en peso de endurecedor	Condiciones del endurecimiento
5.	I 120 partes de éster glicidílico de ácido ciclopentan-2,2,5,5-tetrapropiónico	92 partes de anhídrido hexahidroftálico	5 h/ 80°C 24 h/140°C
	II 175 partes id. id.	43,4 partes de isofo rondiamina	2 h/ 40°C 1 h/150°C
10.	III 58,5 partes de éster glicidílico de ácido ciclohexanon-2,2,6,6-tetrapropiónico	45 partes de anhídrido hexahidroftálico	5 h/ 80°C 24 h/140°C
	IV 90 partes id. id.	22,5 partes de isofo rondiamina	2 h/ 40°C 1 h/150°C
	V 150 partes id. id.	44 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano	1½h/ 60°C 2 h/ 80°C 1 h/150°C
15.	VI 170 partes id. id.	25,4 partes de trietilentetramina	4 h/ 20°C 1 h/150°C
	VII 150 partes id. id.	52,8 partes de 4,4'-diamino-3,3'-dimetilciclohexilmetano	2 h/ 40°C 1 h/150°C
20.	VIII 64 partes id. id.	16,6 partes de 1-isopropil-4-amino-3-aminometil-piperidina	4 h/ 80°C 12 h/140°C
	IX 70 partes id. id.	21,6 partes de 1-ciclohexil-4-amino-3-amino-metil-piperidina	4 h/ 80°C 12 h/140°C
25.	X 60 partes id. id.	15,3 partes de 3,3'-diaminopropil-2-metil-piperidina	4h/ 80°C 12 h/140°C
	XI 60 partes id. id.	12,8 partes de 1,2'-bis-(4-amino-3-aminometil-piperidil-(1))-etileno	4 h/ 80°C 12 h/140°C
	XII 120 partes de éster glicidílico de ácido ciclododecanon-2,2,12-tripropiónico	74,1 partes de anhídrido hexahidroftálico	5 h/ 80°C 24 h/140°C

413876

- 21 -

1 b ADI



TABLA (cont.)

Ejem. N°	Partes en peso de éster glicidílico	Partes en peso de endurecedor	Condiciones del endurecimiento
5. XIII	160 partes de éster glicidílico de ácido ciclododecanon-2,2,12-tripropiónico	37,4 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano	2 h/ 60°C 2 h/ 80°C 1 h/150°C
XIV	120 partes de éster glicidílico de ácido ciclooctanon-dipropiónico	73,2 partes de anhídrido hexahidroftálico	5 h/ 80°C 24 h/140°C
10. XV	160 partes id. id.	37 partes de 4,4'-diaminodifenilmetano	2 h/ 60°C 2 h/ 80°C 1 h/150°C

## Resultados

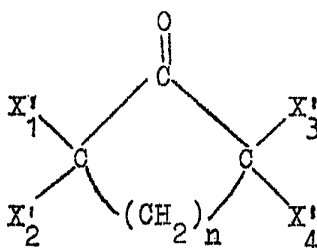
N°	HD	WA	SB	ZF	BD	DB	BF
15. I	111	0,28	8,7	8,6	3,8	7,7	11,9
II	147	0,62	12,4	4,5	2,1	5,7	9,5
III	105	0,25	21,5	8,1	7,0	9,0	13,5
IV	144	0,56	16,9	-	-	7,9	12,8
V	160	0,44	41,5	8,0	5,7	13,3	10,1
VI	165	0,99	7,7	4,2	2,2	4,1	7,2
20. VII	170	0,52	17,2	6,2	3,2	7,2	10,0
VIII	177	2,85	9,0	-	-	2,8	7,0
IX	179	1,78	-	-	-	-	-
X	192	0,93	4,5	-	-	2,6	5,3
XI	200	0,11	-	-	-	-	-
XII	107	0,25	20,8	5,5	2,1	8,9	11,2
25. XIII	147	0,36	45,7	8,2	6,3	15,0	10,9
XIV	85	0,25	16,5	5,5	2,7	11,7	12,5
XV	104	0,36	26,2	6,2	2,3	16,3	12,4





a lo sumo dos de los radicales  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  y  $X_4$  representan hidrógeno, caracterizado por glicidilarse o respectivamente metilglicidilarse compuestos de la fórmula III

5.



(III)

en que

10.

$X'_1$ ,  $X'_2$ ,  $X'_3$  y  $X'_4$  significan cada uno hidrógeno o el radical de ácido propiónico, pero a lo sumo dos de los grupos  $X'_1$ ,  $X'_2$ ,  $X'_3$  y  $X'_4$  representan hidrógeno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por hacerse reaccionar compuestos de la fórmula III con epihalogenhidrina o beta-metilepihalogenhidrina, para formar ésteres halogenhidrónicos, y deshidrohalogenarse éstos con agentes aceptores de haluro de hidrógeno, para formar los ésteres glicidílicos.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por efectuarse la reacción en presencia de una amina terciaria, un hidróxido amónico cuaternario o una sal amónica cuaternaria.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por efectuarse la adición de epihalogenhidrina o respectivamente beta-metilepihalogenhidrina a temperaturas de 80 a 150°C y con una cantidad de hidrina de 3 a 10 moles por un equivalente de grupos carboxílicos y por realizarse la deshidrohalogenación con adición de álcalis y con eliminación azeotrópica del agua.

413876

- 24 -

18 Abr



5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por efectuarse la deshidrohalogenación con solución acuosa de hidróxido sódico o hidróxido potásico, con presión reducida y a temperatura de 50 a 80°C.

5.

6.- Procedimiento para la preparación de cicloalcanonas que contienen grupos de éster glicidílico del ácido propiónico.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10.

Madrid, a 18 ABR. 1973

p. a.

JAIME ISERN

p. pl

~~Elmado. JOSE F. NIETO~~

MLA